

工作场所空气中二氟一氯甲烷直接进样 - 气相色谱测定方法

王倩 梅勇* 刘婕 江金凤 程龙凤

(武汉科技大学医学院 武汉 430065)

[摘要] 目的: 建立工作场所空气中二氟一氯甲烷的直接进样 - 气相色谱测定方法。方法: 空气中的二氟一氯甲烷用注射器采集, 直接进样, 以 30 m×0.32 mm×0.25 μm QC3/AC-1 毛细管柱分离, 氢火焰离子化检测器检测。结果: 二氟一氯甲烷浓度在 0.48 μg/ml ~ 7.7 μg/ml 范围内线性较好, 回归方程 $Y = 10281x + 981.73$ 相关系数 r 为 0.9996, 方法的检出限为 0.16 μg/ml, 直接进样的最低检出浓度 160 mg/m³。结论: 该方法各项指标均达到 GBZ/T210.4-2008 职业卫生标准制定指南的要求。方法准确可靠、简单可行, 适用于作业场所空气中二氟一氯甲烷的测定。

[关键词] 二氟一氯甲烷; 工作场所空气; 气相色谱

[中图分类号] O657.7⁺¹

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)12-2847-02

Determination of difluorochloromethane in workplace air by gas chromatography

WANG Qian, MEI Yong*, LIU Jie, JIANG Jin-feng, CHENG Long-feng

(Medical College, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of difluorochloromethane in the air of workplace by direct injection - gas chromatography. **Methods:** The difluorochloromethane in air was sampled by injector and analyzed directly. The analyte was separated in a 30 m×0.32 mm×0.25 μm QC3/AC-1 capillary column with flame ionization detection. **Results:** The method showed good linearity in a range from 0.48 μg/ml to 7.7 μg/ml with a correlation coefficient of 0.9996 and the linear equation was $Y = 10281x + 981.73$. The limit of detection for difluorochloromethane was 0.16 μg/ml and the limit of concentration value was 160 mg/m³ when the sample was directly injected. **Conclusion:** The method was suitable and in line with *Guide for establishing occupational health standards* (GBZ/T 210.4-2008), which could be widely used for determination of difluorochloromethane in workplace.

[Key words] Difluorochloromethane; Workplace air; Gas chromatography

二氟一氯甲烷(difluorochloromethane), 又称为氟利昂 22 (F22), 是制造四氟乙烯和氟碳树脂的基本原料, 还可作为冷冻剂。F22 急性吸入中毒主要损伤肺脏。2 h ~ 5 h 后感胸膈、气紧、干咳、头痛、乏力。患者呼吸浅快, 口唇稍发绀, 咽充血。用其制备四氟乙烯所发生的裂解气, 毒性较大, 吸入高浓度裂解气, 初期仅有轻咳、恶心、发冷、胸闷及乏力感, 但经 24 h ~ 72 h 潜伏期后出现明显症状, 发生肺炎、肺水肿、呼吸窘迫综合征, 后期有纤维增生征象, 可引起聚合物烟热。我国虽然制定了工作场所中二氟一氯甲烷的职业卫生限值^[1] (PC-TWA 3500 mg/m³, PC-STEL 5250 mg/m³), 但常无配套的测定方法, 国内外对其测定方法的研究较少^[2,3]。为此, 我国迫切需要制定工作场所空气中二氟一氯甲烷的标准测定方法, 满足对其监测和评价的需要。

1 材料与方法

1.1 原理

空气中的二氟一氯甲烷用注射器采集, 直接进样, 经 30 m×0.32 mm×0.25 μm QC3/AC-1 毛细管柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

1.2 器材

气相色谱仪 GC5890F (南京科捷分析仪器有限公司), 氢火焰离子化检测器 (FID), 色谱柱: 30 m×0.32 mm×0.25 μm QC3/AC-1 毛细管柱, 100% 二甲基聚硅氧烷。GX-500A 氮氢空一体机。注射器 1 ml、100 ml 5 号针头。

1.3 试剂

六氟丙烯、二氟二氯甲烷、二氟一氯甲烷气体 (浙江巨化股份有限公司氟聚厂产品, 纯度均 >99.9%)。

1.4 色谱条件

色谱柱: 30 m×0.32 mm×0.25 μm QC3/AC-1 毛细管柱。柱温: 35℃。进样器温度: 200℃。检测器温度 260℃。氮气流量 1.5 ml/min, 氢气流量 30 ml/min, 分流比 20:1。

1.5 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行^[4]。在采样点, 用空气样品抽洗 100 ml 注射器 3 次, 然后抽取 100 ml 空气样品, 立即封闭注

【作者简介】 王倩 (1986-), 女, 硕士研究生, 主要从事卫生检验学方面研究。

* 通讯联系人 E-mail: meiyong2006@163.com

射器进气口。垂直放置于清洁容器内运输和保存,当天尽快测定完毕。

1.6 分析步骤

1.6.1 对照试验 将注射器带至采样点,除采集清洁空气外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。

1.6.2 样品处理 将采过样的注射器放在测定标准系列的实验室中,垂直放置,供测定。

1.6.3 标准曲线的绘制 配制标准系列:选择垂直可以自然推拉的注射器,从钢瓶中取 1 ml 二氟一氯甲烷原气注入到 100 ml 注射器中,用空气定容至刻度,放置 20 min,作为标准储备气;混匀后抽取 20 ml 储备气到另一支 100 ml 注射器,同样用清洁空气定容至刻度,垂直放置,作为标准应用气。用上术方法依次配标准气浓度系列: 0 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 0.48 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 0.96 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 1.93 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 3.86 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 7.72 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,进样体积 1.0 ml,测定标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得峰面积均值对 F22 浓度绘制标准曲线。

1.6.4 样品测定 用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照样品,测得的样品峰面积值减去空白对照峰面积值后,带入标准曲线得空气中二氟一氯甲烷的含量(μg)。若样品浓度超过测定范围,用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

1.7 计算

按下式计算空气中二氟一氯甲烷的浓度:

$$C = 1000 \text{ m/v}$$

式中: C - 空气中二氟一氯甲烷浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

m - 测得样品气中二氟一氯甲烷的含量 μg ;

V - 进样体积, ml。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱和色谱条件的选择

根据二氟一氯甲烷的理化性质并参考美国 NIOSH 方法^[5]结合实验室条件,选用 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm QC3/AC-1 毛细管柱。柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$, 进样器温度: 200 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 。氮气流量 1.5 ml/min, 氢气流量 30 ml/min, 分流比 20:1。本法采用氮气作为载气,与 NIOSH 1018 法采用氢气作为载气不同。试验证明,载气改变对检测无影响。

2.2 方法的线性范围

方法在 0.48 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~ 7.72 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内线性较好,回归方程 $Y = 10281x + 981.73$ 相关系数 r 为 0.9996。

2.3 方法的检出限和最低检出浓度

配制 0.48 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 浓度的二氟一氯甲烷进样 11 次,以 3 倍的标准差所对应的浓度为检出限,本法的检出限为 0.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$,直接进样最低检出浓度 160 mg/m^3 。

2.4 精密度试验

用二氟一氯甲烷分别配制三个标准浓度样品 0.48 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、1.93 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 7.73 $\mu\text{g}/\text{ml}$,在 3-5 d 内进行 6 次重复测定,相对标准偏差(RSD)分别为 4.9%、3.7%、8.2%。

2.5 准确度试验

取 9 个注射器,分成 3 组,每组 3 支,分别用注射器注入

0.48 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、1.93 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 7.73 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 F22,放置 2 h,按照样品处理方法直接采集注射器内的 F22,测定值与标准值的相对偏差在 5% 之内。

2.6 样品稳定性的试验

取 6 个注射器各加入浓度为 7.72 mg/ml 的二氟一氯甲烷 100 ml,室温下密闭放置 2 h 平衡后,于当天、第 1 天、第 3 天、第 5 天分析,每次测定结果与当天测定结果比较,计算不同存放时间样品下降率。室温下放置的每一天平均下降率都超过 10%,结果表明样品不应过夜保存。

2.7 干扰试验

现场的二氟一氯甲烷在上述条件下可以与六氟丙烯及二氟二氯甲烷很好地分离,不干扰测定,见图 1。

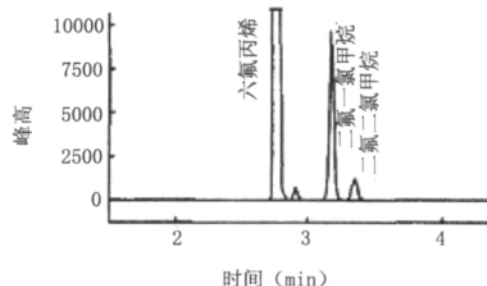


图 1 干扰物共存时毛细柱色谱分离图

3 小结

用注射器采集样品,直接进样,以 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm QC3/AC-1 毛细管柱分离,氢火焰离子化检测器检测。结果表明二氟一氯甲烷浓度在 0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 7.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内线性较好,回归方程 $Y = 10281x + 981.73$,相关系数 r 为 0.9996,方法的检出限为 0.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$,直接进样最低检出浓度 160 mg/m^3 ,高中低浓度的精密度分别为 4.9%、3.7%、8.2%,样品采集后应当天分析。现场可能的干扰物六氟丙烯和二氟二氯甲烷不影响二氟一氯甲烷的测定,各项指标均能满足工作现场空气中有害物质测定研究规范^[6]的要求。

[参考文献]

- [1] GBZ2.1-2007. 工作场所有害因素职业接触限值-化学有害因素[S].
- [2] 吴邦华,谢玉璇,潘巧裕,等. 工作场所空气中二氟一氯甲烷测定方法研究[J]. 中国劳动卫生职业病杂志, 2009, 27(5): 288-289.
- [3] 刘兆霖,邱乐平,黄伟,等. 工作场所空气中二氟一氯甲烷溶剂解吸气相色谱测定方法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007, 25(11): 686-688.
- [4] GBZ159-2004. 工作场所空气中有害物质监测的采样规范执行[S].
- [5] NIOSH. Manual of Analytical Methods (NMAM) [S]. Difluorochloromethane: 1018, Fourth Edition. 1994.
- [6] GBZ/T210.4-2008. 职业卫生标准制定指南第四部分: 工作场所空气中化学物质测定方法[S].

(收稿日期: 2011-07-21)