

## 医院空气中戊二醛的分子筛吸附-气相色谱快速检测

肖智勇<sup>1</sup>, 黄欣<sup>2</sup>

1. 井冈山大学医学院, 江西吉安 343000 2. 上海交通大学

**摘要:** 为建立医院空气中戊二醛的快速气相色谱检测方法, 利用 ZSM-5 分子筛对戊二醛的良好吸附能力, 对空气中的戊二醛进行吸附, 热解吸后利用气相色谱对其浓度进行检测。结果显示, 当空气中戊二醛浓度在 0.223~3.568 mg/m<sup>3</sup> 范围内时, 回归方程为  $y(\text{mg}/\text{m}^3)=1.503 0 \times 10^{-8}x$  ( $x$  为已扣除样品空白的峰面积,  $y$  为戊二醛浓度), 相关系数为 0.999 9, 最低检测浓度为 0.044 6 mg/m<sup>3</sup>, 平均解吸效率为 94.6%~96.8%。该方法具有快速、灵敏、重复性好和准确性高等特点, 适用于医院环境空气中戊二醛的浓度检测。

**关键词:** 戊二醛; 快速检测; 医院; 气相色谱检测方法

**中图分类号:** O657.7 **文献标志码:** C **文章编号:** 1001-5914(2011)10-0916-02

戊二醛为无色透明油液状体, 有芳香味, 易挥发、聚合和氧化, 能与水、醇和乙醚相混合。其醛基对细胞蛋白的巯基、羟基、胺基及羧基能发生作用, 是医院中常用的消毒杀菌剂。在进行戊二醛消毒杀菌液的配制中, 容易由于定量不准等原因导致消毒液浓度过高, 从而使空气中戊二醛浓度过高。戊二醛对人体组织有中等毒性, 对皮肤、黏膜有刺激性和致敏作用<sup>[1]</sup>。准确检测医院环境空气中戊二醛浓度, 对于保护作业工人身体健康有重要意义。笔者利用 ZSM-5 分子筛<sup>[2-4]</sup>对戊二醛的良好吸附性, 对空气中的戊二醛进行富集, 再通过热解吸的方法利用气相色谱仪对其浓度进行快速检测, 旨在建立一种通用、准确、灵敏、规范的标准化检测方法, 为戊二醛的浓度检测提供方便。

### 1 材料与方 法

**1.1 原理** 空气中戊二醛用 ZSM-5 分子筛填充采样管采集, 采样管加热解吸后, 解吸气直接注入色谱仪, 经色谱柱分离, 采用氢焰离子化检测器(FID)检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

**1.2 仪器与试剂** GC9160 气相色谱仪配备 FID, ZSM-5 管(自制)热解吸型, 内装 100 mg ZSM-5 分子筛(硅铝比 360, 氢型, 上海复旭分子筛有限公司); 10  $\mu\text{l}$  注射器, 1 L 大气采样袋, 空气采样器流量范围 0~3 L/min, RJ-1 型热解吸器(韶关市泰宏医疗器械有限公司)。试剂 0.223、0.446、1.338、2.230、3.568 mg/m<sup>3</sup> 戊二醛标准气体(上海伟创气体公司); ZSM-5 分子筛在使用前需进行高温预处理(550 $^{\circ}\text{C}$  3 h)后装入石英管中密封。

**1.3 采样方法** 采样时将自制的 ZSM-5 分子筛填充采样管两端打开, 一端与空气采样器相连, 另一端直接暴露空气中, 以

作者简介: 肖智勇(1972-), 男, 讲师, 从事临床医学研究。

0.5 L/min 的速度采样 10 min(5 L)。采样结束后, 将 ZSM-5 分子筛填充采样管两端重新密封, 待解吸后进行分析。

### 1.4 分析步骤

**1.4.1 色谱条件** 进样器温度 110 $^{\circ}\text{C}$ , 柱温 90 $^{\circ}\text{C}$ , 检测器温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。载气( $\text{N}_2$ ) 20 ml/min, 氢气 20 ml/min, 空气 200 ml/min。

**1.4.2 标准曲线绘制** 将气相色谱仪按设定条件调整好, 分别取 0.223、0.446、1.338、2.230、3.568 mg/m<sup>3</sup> 戊二醛标准气 1.0 ml 进样, 记录下保留时间和峰面积。每个浓度重复 5 次, 以峰面积均值(已扣除空白样品)为横坐标, 戊二醛浓度为纵坐标绘制标准曲线, 并用一次线性方程对其进行回归。

**1.4.3 戊二醛样品分析** 样品测定: 将采样好的 ZSM-5 分子筛放入热解吸仪中, 加热至 300 $^{\circ}\text{C}$  30 s 后, 利用  $\text{N}_2$ (100 ml/min) 将从 ZSM-5 中解吸出的戊二醛导入到 1 L 的气体采样袋中, 从采样袋中抽取 1.0 ml 气体进样, 记录下保留时间和峰面积。

**1.4.3.1 空白试验** 将未通入空气的 ZSM-5 分子筛放入热解吸仪中, 后续步骤同样品测定方法。

**1.4.3.2 解吸率(D)的测定** 以戊二醛标准气体代替空气, 利用 ZSM-5 分子筛填充采样管对其进行采样、样品分析与计算, 解吸率通过公式(1)求得:

$$D = \frac{K \times (S_s - S_0) \times 1\ 000}{5\ 000 \times C_s} \quad (1)$$

式中  $K$ —标准曲线斜率;  $S_s$ —标准气体峰面积;  $S_0$ —空白试验峰面积;  $C_s$ —标准气体浓度。

**1.4.3.3 浓度计算** 样品测量所得峰面积减去空白试验所得峰面积即为样品的真实峰面积, 再通过根据标准曲线回归的一次线性方程进行计算, 即可得到浓度( $C_m$ ), 而空气中戊二醛的浓度( $C_c$ )可通过公式(2)求得:

Toxicol 2002, 76: 306-315.  
 [5] 寇宇, 夏勇, 于新芬, 等. 市售含对二氯苯防蛀剂对大鼠吸入毒性的研究[J]. 中国预防医学杂志, 2006, 7(6): 526-529.  
 [6] 王心如. 毒理学基础[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 271-292.  
 [7] 夏世均, 吴中亮. 分子毒理学基础[M]. 湖北: 湖北科学技术出版社, 2001: 271-292.  
 [8] 李龙, 陈家堃. 现代毒理学试验技术原理和方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 246-256.

[9] 苗健, 高琦, 许思来. 微量元素与相关疾病[M]. 河南: 河南医科大学出版社, 1997: 111-130.  
 [10] 陈文强. 微量元素锌与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(4): 62-65.  
 [11] 王苏华, 尹常庆, 陆荣柱, 等. 亚急性对二氯苯染毒对小鼠组织中 Zn、Cu、Fe、Se 含量的影响[J]. 环境与职业医学, 2008, 25(4): 381-383.  
 (收稿日期: 2011-04-14 修回日期: 2011-08-15)  
 (本文编辑: 韩威)

$$C_i = \frac{C_m \times 1\ 000}{5\ 000} \times D \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围及检测限 本方法在 0.223~3.568 mg/m<sup>3</sup> 范围呈现良好的线性关系,回归方程为  $y(\text{mg}/\text{m}^3)=1.503\ 0 \times 10^{-8}x$  ( $x$  为峰面积  $y$  为戊二醛浓度) 相关系数为 0.999 9,最低检测浓度为 0.044 6 mg/m<sup>3</sup>(以采集 5 L 空气样品计)。

2.2 方法的精密度试验 对不同浓度的戊二醛标准气体(0.223、0.446、1.338、2.230、3.568 mg/m<sup>3</sup>)进样 1.0 ml,每个浓度测试 6 次,相对标准偏差(RSD)分别为 1.57%、1.60%、1.48%、1.43%、1.13%。可见 5 种浓度测试的结果重复性很好,符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》<sup>[5]</sup>。

2.3 解吸率的测定 取 25 支 ZSM-5 分子筛填充采样管,分为 5 组,每组 5 只,然后分别放入 1 L 的密封袋中,密封袋中戊二醛的浓度分别为 0.223、0.446、1.338、2.230、3.568 mg/m<sup>3</sup>,待 ZSM-5 与戊二醛达到平衡后进行解吸,利用气相色谱进行分析,结果见表 1。可见利用 ZSM-5 分子筛填充采样管,在本方法条件下,戊二醛的解吸率为 94.6%~96.8% RSD 为 1.1%~1.7%。

表 1 不同浓度戊二醛气体的解吸率实验结果 (n=5)

配制浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	平均测定浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	平均解吸率 (%)	平均解吸率的 RSD (%)
0.223	0.211	94.6	1.7
0.446	0.423	94.9	1.4
1.338	1.288	96.3	1.6
2.230	2.127	95.4	1.3
3.568	3.454	96.8	1.1

2.4 采样效率 分别取浓度为 215 mg/m<sup>3</sup> 的戊二醛实验用气 100、200、500、1 000 ml 注入到 4 个体积为 100 L 的密封容器中,配制浓度为 0.215、0.430、1.075、2.150 mg/m<sup>3</sup> 的戊二醛气体,以模拟现场不同浓度的戊二醛空气样品。以 0.5 L/min 的速度采样 10 min,测定结果见表 2。表明当空气中戊二醛浓度在 0.215~2.150 mg/m<sup>3</sup> 范围内时,按照此实验方法,采样效率为 99% 以上。

表 2 不同浓度戊二醛气体的采样效率 (n=5)

配制浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	测定浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	采样效率 (%)
0.215	0.214	99.6
0.430	0.429	99.7
1.075	1.066	99.2
2.150	2.133	99.2

2.5 加标回收率 取 30 支 ZSM-5 分子筛填充采样管,分为 6 组,每组 5 只,分别放入 1 L 的密封容器中,加入一定本底浓度的戊二醛气体 100 ml,同时第 2~6 组中分别加入浓度为 0.223、0.446、1.338、2.230、3.568 mg/m<sup>3</sup> 的戊二醛气体 900 ml,待 ZSM-5 与戊二醛达到平衡后进行解吸,利用气相色谱进行分析。由表 3 可见,利用 ZSM-5 分子筛填充采样,在本方法条件下,戊二醛的加标回收率为 97.9%~103.5% RSD 为 1.6%~2.7%。

2.6 稳定时间 取 25 支 ZSM-5 分子筛填充采样管,分为 5 组,每组 5 只,放入戊二醛浓度 2.150 mg/m<sup>3</sup> 体积 100 L 的密封容器中,待 ZSM-5 分子筛与戊二醛达到平衡后,同时取出 5 组采样管,分别在 30、120、300、600 和 1 200 min 后进行解吸,利

用气相色谱进行分析,测定浓度分别为 2.148、2.113、2.070、2.036、1.982 mg/m<sup>3</sup>,测定浓度分别占实际浓度的 99.9%、98.3%、96.3%、94.7%、92.2%。可见利用 ZSM-5 分子筛填充采样管,在 300 min 内的稳定性高,测定浓度可达到实际浓度的 96% 以上,1 200 min 内测定浓度可达到实际浓度的 92% 以上。

表 3 不同浓度戊二醛气体的加标回收率实验 (n=5)

本底值 (mg/m <sup>3</sup> )	加标值 (mg/m <sup>3</sup> )	实际测定平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	平均回收率 (%)	平均回收率的 RSD (%)
0.215	0.000	0.214	-	-
0.215	0.223	0.434	98.3	1.8
0.430	0.446	0.867	97.9	2.1
1.075	1.338	2.445	102.4	1.6
2.150	2.230	4.458	103.5	2.3
3.225	3.568	6.786	99.8	2.7

2.7 实际样品测定 为验证本方法在实际环境中的可行性,在某医院进行实地采样,以 0.5 L/min 的速度将空气通过 ZSM 分子筛填充采样管,采样时间为 10 min。经解吸后利用气相色谱分析,结果为 0.356 mg/m<sup>3</sup>,与美国 ESC Z-200 戊二醛检测仪检测出的 0.379 mg/m<sup>3</sup> 相差不明显,因此可用于医院空气中戊二醛的检测。

3 小结

目前,我国现用的医院场所空气中有机毒物的国家标准分析方法多为活性炭管或硅胶管收集样品,但活性炭与硅胶存在着无法选择性吸附的问题,而 ZSM-5 分子筛由于其独特的微孔结构,能够实现与目标物的择形吸附,从而排除了其他物质对被测定物质的干扰作用,而且操作简单,使用方便,便于日常分析工作。

本研究应用 ZSM-5 分子筛填充采样管采集空气中的戊二醛气体,热解吸后,经色谱柱分离, FID 检测器检测,结果表明测定戊二醛的准确性良好。当空气中戊二醛浓度在 0.223~3.568 mg/m<sup>3</sup> 范围时,呈现良好的线性关系,回归方程为  $y(\text{mg}/\text{m}^3)=1.503\ 0 \times 10^{-8}x$  ( $x$  为峰面积  $y$  为戊二醛浓度) 相关系数为 0.999 9,最低检测浓度为 0.044 6 mg/m<sup>3</sup>。各项指标均符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求。经模拟现场的采样测定,表现良好,准确率高。

参考文献:

- [1] 司航. 有机化工原料[M]. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,1996:138-139.
- [2] Giaya A, Thompson RW, Denkewicz JR. Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves [J]. Microporous Mesoporous Mater,2000, 40:205-218.
- [3] Masato T, Takashi K, Manabu H, et al. Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: effect of hydrophobicity of zeolites[J]. J Cata, 2007,246:235-240.
- [4] Chen YH, Chao CW, Kwong KS, et al. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination [J]. J Hazard Mater,2007,143:118-127.
- [5] 徐伯洪, 闻慧芳. 工作场所所有害物质监测方法[M]. 北京:中国人民公安大学出版社, 2003:398.

(收稿日期:2011-04-13 修回日期:2011-08-26)

(本文编辑:黄丽媛)