

## 顶空气相色谱法测定工作场所空气中苦味酸

郭和光, 邵国健, 吴丹青

**摘要:** [目的] 建立顶空气相色谱测定工作场所空气中苦味酸的方法。[方法] 用微孔滤膜采集空气中苦味酸, 纯水洗脱, 次氯酸钠衍生顶空气相色谱电子捕获检测器检测。[结果] 苦味酸浓度在 0.01~1.00  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性关系良好( $r=0.9997$ ), 本法检出限为 0.00006  $\mu\text{g/mL}$ (进样量为 100  $\mu\text{L}$ ), 最低检出浓度为 0.000008  $\text{mg/m}^3$ (采样体积为 75 L, 解吸液体积为 10 mL), 相对标准偏差为 1.42%~1.61%, 平均回收率为 97.9%~99.7%, 平均洗脱效率为 95.9%~97.3%, 采样效率为 95.1%~97.1%, 微孔滤膜吸收 10  $\mu\text{g}$  苦味酸, 在室温条件下保存, 至少可稳定 15 d。[结论] 该方法各项指标均符合 GBZ/T 210.4—2008《职业卫生标准制定指南 第4部分: 工作场所空气中化学物质测定方法》的要求, 适用于工作场所空气中苦味酸的检测。

**关键词:** 工作场所; 空气; 苦味酸; 顶空气相色谱法

**Determination of Picric Acid in Workplace Air by Headspace Gas Chromatography** GUO He-guang, SHAO Guo-jian, WU Dan-qing (Huzhou Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang 313000, China)  
• The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

**Abstract:** [Objective] To establish a method to determine picric acid in workplace air by headspace gas chromatography. [Methods] Air samples containing picric acid were collected by millipore filter, eluted by pure water, and derivatized with sodium hypochlorite before determined by headspace gas chromatography-electron capture detector (GC-EDC). [Results] A good linearity ( $r=0.9997$ ) was obtained when the concentrations of picric acid were in the range from 0.01  $\mu\text{g/mL}$  to 1.00  $\mu\text{g/mL}$ . The detection limit was 0.00006  $\mu\text{g/mL}$  (100  $\mu\text{L}$  injection volume), the minimum detectable concentration was 0.000008  $\text{mg/m}^3$  (calculation with 75 L sampling volume, 10 mL desorption volume), the relative standard deviation was 1.42%-1.61%, the average recovery rate was 97.9%-99.7%, the average elution efficiency was 95.9%-97.3%, and the sampling efficiency was 95.1%-97.1%. The millipore filters absorbed 10  $\mu\text{g}$  picric acid, and were stable under room temperature for at least 15 days. [Conclusion] This determination method meets the requirements of *Guide for Establishing Occupational Health Standards Part 4: Determination Methods of Air Chemicals in Workplace* (GBZ/T 210.4—2008) and is suitable for the determination of picric acid in workplace air.

**Key Words:** workplace; air; picric acid; headspace gas chromatography

苦味酸, 学名 2, 4, 6-三硝基苯酚, 主要用于爆炸物的制造、农业及医药上常作为杀菌剂、除霉剂及收敛剂使用, 工业上用于 2-氨基[4.6]-二硝基酚及氯化苦的制造等。长期接触会引起接触性皮炎、结膜炎、支气管炎、头痛、头晕、恶心呕吐、食欲减退、腹泻和发热等症状。有时可引起末梢神经炎、膀胱刺激症状以及肝、肾损害等。我国 GBZ 2.1—2007《工作场所所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素》规定苦味酸的时间加权平均容许浓度为 0.1  $\text{mg/m}^3$ <sup>[1]</sup>。目前已经报道的苦味酸测定方法有荧光光度法<sup>[2]</sup>、电化

学法<sup>[3]</sup>、电导滴定法<sup>[4]</sup>等, 测定工作场所空气中的苦味酸主要是采用高效液相色谱法<sup>[5]</sup>。本研究拟按照 GBZ/T 210.4—2008《职业卫生标准制定指南 第4部分: 工作场所空气中化学物质测定方法》<sup>[6]</sup>的要求, 应用顶空气相色谱法测定工作场所空气中的苦味酸被次氯酸钠衍生后生成的氯化苦, 间接测定空气中苦味酸的含量。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

安捷伦 7890A 气相色谱仪带  $\mu\text{-ECD}$  检测器(安捷伦科技有限公司, 美国), Agilent GC 化学工作站; CTC 顶空自动进样器(CTC 分析仪器股份公司, 瑞士); Milipore 超纯水系统(密理博公司, 美国); 顶空

瓶: 20 mL 配有密封垫及铝盖; 微量注射器; 小型塑料采样夹, 聚四氟乙烯微孔滤膜: 孔径 0.8  $\mu\text{m}$ , 直径 40 mm (浙江海宁市郭店桃园医疗化工仪器厂); 空气采样器: 流量 0~10 L/min (江苏盐城天悦仪器仪表有限公司); 苦味酸标准: 纯度  $\geq 98.0\%$  (sigma-Aldrich 集团, 美国)。苦味酸标准储备液: 称取 0.1000 g, 用少量纯水溶解后定容至 100 mL, 此溶液为 1.00 mg/mL, 于 4℃ 冰箱保存; 次氯酸钠溶液 (有效氯  $\geq 5.2\%$ , 分析纯, 浙江杭州大方化学试剂厂); 超纯水; 超声波清洗器 (上海声彦超声波仪器有限公司)。

## 1.2 原理

空气中苦味酸用微孔滤膜采集, 洗脱后与次氯酸钠反应生成氯化苦, 顶空进样, 经气相色谱电子捕获检测器分离并检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

## 1.3 实验条件

色谱柱: HP-5 毛细管柱 (30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度 200℃, 检测器温度 300℃, 柱温 45℃, 保持 12 min; 载气: 高纯氮 (99.999%), 流速 1.5 mL/min, 分流比 100:1; CTC 顶空自动进样器: 加热箱温度 75℃, 样品瓶加热平衡时间 12 min, 进样针温度 60℃, 进样量 100  $\mu\text{L}$ 。氮气吹针次数为 2 次, 吹针时间 60 s。

## 1.4 样品采集

将微孔滤膜固定在采样夹内, 以 5 L/min 流量采集 15 min 空气样品。

## 1.5 测定

1.5.1 对照实验 将装有微孔滤膜的采样夹带至采样点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品, 作为样品的空白对照。

1.5.2 标准曲线绘制 吸取苦味酸标准储备液, 用纯水稀释至 0.00、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00  $\mu\text{g/mL}$  标准系列溶液。各吸取 1.00 mL 标准使用液于 20 mL 顶空瓶中, 加入 9 mL 纯水和 1.2 mL 次氯酸钠溶液。密闭, 振荡摇匀后置于顶空进样器气相色谱仪中按 1.3 实验条件进行分析, 以质量浓度为横坐标, 峰高为纵坐标绘制标准曲线。

1.5.3 样品测定 将采过样的滤膜及空白对照滤膜各放入 10 mL 具塞比色管中, 加 10 mL 纯水, 密闭, 旋涡 1 min 后超声洗脱 15 min。取洗脱液 1.00 mL 于 20 mL 顶空瓶中, 加入 9 mL 纯水和 1.2 mL 次氯酸钠溶液, 密闭, 振荡摇匀后置于顶空进样器气相色谱仪中按标准分析相同的条件进行分析, 测得样品峰高减去空白对照

的峰高后由标准曲线得出苦味酸的浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )。

## 1.6 计算

$$X = \frac{10c}{v_0 D}$$

式中:  $X$ —空气中苦味酸的浓度 ( $\text{mg/m}^3$ );  $c$ —测得洗脱液中苦味酸的浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ); 10—洗脱液的总体积 (mL);  $v_0$ —标准采样体积 (L);  $D$ —洗脱效率 (%)。

## 2 结果

### 2.1 测定条件的选择

测定条件的选择参考文献 [7-11]。

2.1.1 顶空温度 本方法为顶空温浴和衍生反应于一体, 温度要求较严格。取 1.0  $\mu\text{g/mL}$  苦味酸标准液 10 mL, 加入 1 mL 次氯酸钠溶液于 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃ 下平衡 30 min, 进行顶空分析。氯化苦峰高随温度升高而增大, 灵敏度得到提高, 温度超过 70℃ 后变化趋于平稳, 结果见图 1。因此, 选取 75℃ 作为顶空平衡温度。

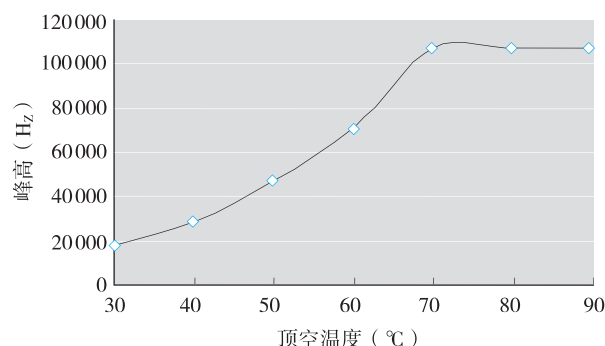


图 1 顶空温度与峰高的关系

2.1.2 平衡时间 取 1.0  $\mu\text{g/mL}$  苦味酸标准液 10 mL, 分别加入 1 mL 次氯酸钠溶液于 75℃ 分别平衡 1、3、5、7、10、15、20、25 min, 进行顶空分析。氯化苦峰高随平衡时间延长而增大, 平衡时间超过 10 min 后趋于平稳, 结果见图 2。因此, 选取 12 min 作为平衡时间。

2.1.3 次氯酸钠加入量 取 1.0  $\mu\text{g/mL}$  苦味酸标准溶液 10 mL, 分别加入 0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 mL 次氯酸钠溶液于 75℃, 平衡 12 min, 进行顶空分析。当次氯酸钠加入量为 1.0 mL 时氯化苦的响应值趋于平稳, 结果见图 3。因此, 选取次氯酸钠加入量为 1.2 mL。

2.1.4 色谱条件 本法柱温 45℃, 保持 10 min, 进样口温度 200℃, 检测器温度 300℃, 分流比 100:1 进行测定, 氯化苦色谱峰能与其他峰较好分离。标准图谱见图 4。

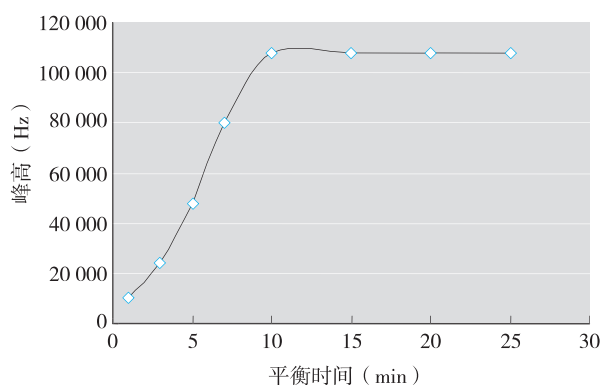


图2 平衡时间与峰高的关系

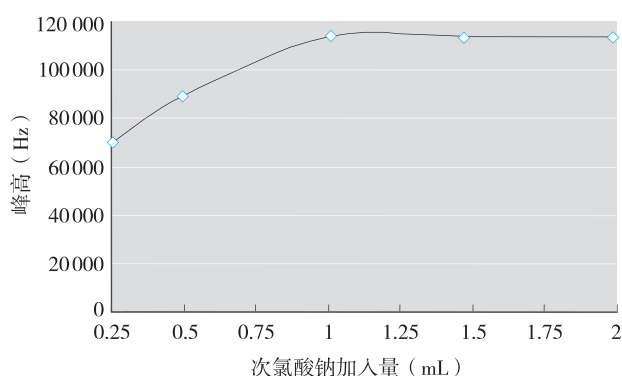


图3 次氯酸钠加入量的影响

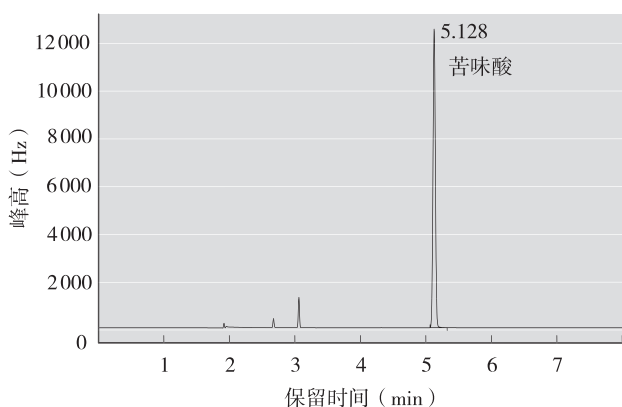


图4 苦味酸标准色谱图

## 2.2 线性范围与检出限

经对0.01、0.05、0.10、0.50、1.00  $\mu\text{g/mL}$  浓度苦味酸标准系列的测定,以峰高对相应的苦味酸浓度进行线性回归,具有良好的线性,相关系数 $r=0.9997$ 。配制0.001 g/mL浓度的苦味酸标准溶液进行测定,经Agilent GC化学工作站求得苦味酸的信噪比的均值为46.9( $n=10$ ),按3倍信噪比的原则确定检出限为0.000 06  $\mu\text{g/mL}$ (进样量为100  $\mu\text{L}$ )。最低检出浓度为0.000 008  $\text{mg/m}^3$ (采样体积为75 L,洗脱液体积为10 mL)。

## 2.3 准确度和精密度

取微孔滤膜36张,分成3组,分别加入低、中、高3种浓度的苦味酸标准溶液,待干,各放入10 mL具塞比色管中,密闭,放置过夜,按样品测定方法进行处理后测定,平均回收率为97.9%~99.7%,相对标准偏差1.42%~1.61%,结果见表1。

表1 苦味酸准确度和精密度实验结果( $n=12$ )

| 加入量( $\mu\text{g}$ ) | 测得平均值( $\mu\text{g}$ ) | 平均回收率(%) | 相对标准偏差(%) |
|----------------------|------------------------|----------|-----------|
| 2.0                  | 1.97                   | 98.5     | 1.42      |
| 10.0                 | 9.79                   | 97.9     | 1.56      |
| 80.0                 | 79.78                  | 99.7     | 1.61      |

## 2.4 洗脱时间与洗脱效率

**2.4.1 洗脱时间** 取24张微孔滤膜,每张滤膜滴加1 mg/mL苦味酸标准溶液10  $\mu\text{L}$ ,待干,放入顶空瓶内,密闭,放置过夜,加10 mL纯水旋涡1 min,分别超声0、5、10、15、20、25、30、35 min,加1.2 mL次氯酸钠溶液上机测定,平行三次,取平均值,结果见图5。峰高随超声时间的延长而增高,超声15 min后峰高趋于平稳。因此,选取旋涡1 min,超声15 min作为洗脱时间。

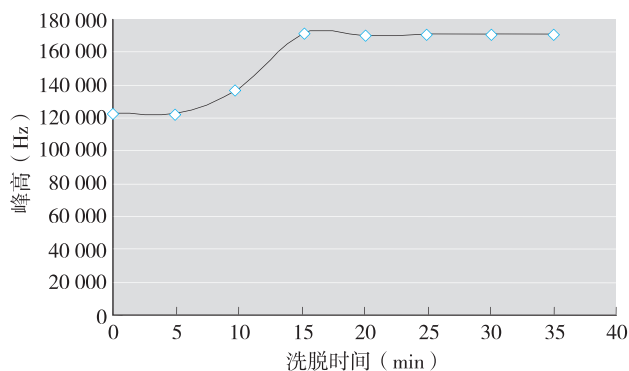


图5 洗脱时间与峰高的关系

**2.4.2 洗脱效率** 取18张微孔滤膜,分成3组,每组滤膜上分别加10、22、45  $\mu\text{L}$ 苦味酸标准溶液(1.00 mg/mL),待干。各放入10 mL具塞比色管中,密闭,放置过夜。按样品测定方法进行处理后测定,计算洗脱效率和相对标准偏差,平均洗脱效率为95.9%~97.3%,相对标准偏差0.81%~1.50%,结果见表2。

表2 苦味酸的洗脱效率

| 加入量( $\mu\text{g}$ ) | 测得平均值( $\mu\text{g}$ ) | 平均洗脱效率(%) | 相对标准偏差(%) |
|----------------------|------------------------|-----------|-----------|
| 10.0                 | 9.73                   | 97.3      | 1.50      |
| 22.0                 | 21.10                  | 95.9      | 0.87      |
| 45.0                 | 43.65                  | 97.0      | 0.81      |

## 2.5 采样效率

在冲击式吸收管中加入不同量的苦味酸,用电热套加热至122℃使苦味酸溶解,在吸收管进气口通入氮气,串联2张微孔滤膜于采样夹上,将采样器放在吸收管的出气口附近,以5 L/min流量采集15 min空气样品,整个装置放置于通风柜中。然后按样品测定方法处理并测定前后2张滤膜上的苦味酸含量,并计算滤膜的采样效率。不同浓度下前一张滤膜的6次采样效率为95.1%~97.1%。

## 2.6 稳定性实验

取30张微孔滤膜,各加1.00 mg/mL的苦味酸标准溶液10 μL,待干,各放入10 mL具塞比色管中,密闭,室温保存。分别于当天、第3天、第5天、第7天、第15天按各方法测定6个样品,结果显示,第15天测得苦味酸的平均下降率4.58%,相对标准偏差为1.92%,说明样品在微孔滤膜上于室温条件下至少可放置15 d。

## 2.7 干扰实验

在该方法选定的实验条件下,分别对含有10 μg的苯酚、硝基苯、间苯二酚、间苯三酚、萘、β-萘酚进行干扰试验。实验证明苯酚、硝基苯、间苯二酚、间苯三酚、萘、β-萘酚不与次氯酸钠反应生成氯化苦,且在电子捕获检测器上不响应。因此,不干扰苦味酸测定。

## 3 讨论

本方法用聚四氟乙烯微孔滤膜采样,纯水超声洗脱,顶空气相色谱法测定工作场所空气中苦味酸,检出限优于工作场所空气中苦味酸测定的高效液相色谱法,可以减少采样体积。整个测定过程不使用有毒试剂,不需有机溶剂萃取,具有操作简单、快速、灵敏度高、测定范围宽的特点,各项指标均符合GBZ/T 210.4—2008《职业卫生标准制定指南 第4部分:工作场所空气中化学物质测定方法》的要求,适用于工作场所空气中苦味酸的检测。

•作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1—2007 工作场所有害因素职业接触限 第1部分: 化学有害因素[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [2] Du H Y, He G, Liu T H, et al. Preparation of pyrene-functionalized fluorescent film with a benzene ring in spacer and sensitive detection to picric acid in aqueous phase[J]. J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2011, 217(2-3): 356-362.
- [3] Tredici I, Merli D, Zavarise F, et al. α-Cyclodextrins chemically modified gold electrode for the determination of nitroaromatic compounds[J]. J Electroanalytical Chem, 2010, 645(1): 22-27.
- [4] Rounaghi G, Mohammad Zadekakhki R, Heidari T. Artificial neural network applied for simultaneous analysis of mixtures of nitrophenols by conductometric acid-base titration[J]. Ind Engeneer Chem Res, 2011, 50(19): 11375-11381.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.51—2007 工作场所空气有毒物质测定 酚类化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 210.4—2008 职业卫生标准制定指南 第4部分: 工作场所空气中化学物质的测定方法[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2009: 1-8.
- [7] 邵国健, 谢思思, 吴丹青. 自动顶空气相色谱法间接测定水中的苦味酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(6): 1275-1276, 1280.
- [8] 王斌, 李金花, 汪国权. 衍生-顶空气相色谱法测定化妆品中游离甲醛[J]. 环境与职业医学, 2012, 29(7): 459-461.
- [9] 罗星晔, 毛羽, 何东, 等. 顶空气相色谱法测定水中苦味酸[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 74-76.
- [10] 张建荣, 陈默. 顶空-气相色谱法测定水中的苦味酸[J]. 宁夏农林科技, 2013, 54(5): 94-96.
- [11] 查河霞, 赵好, 赵士权. 工作场所空气中邻联甲苯胺的气相色谱测定法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2013, 31(8): 627-629.

(收稿日期: 2014-03-12)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 张晶; 校对: 郑轻舟)