

气相色谱法测定工作场所空气中10种挥发性有机物

肖庆锋¹, 王刚², 秦文华¹

摘要: [目的] 建立同时测定工作场所空气中10种挥发性有机物含量的气相色谱检测方法。[方法] 目标物采用活性炭管吸附和二硫化碳解吸, 经Elite-XLB毛细管柱程序升温分离, 气相色谱法氢火焰离子化检测器测定。[结果] 苯、甲苯、二甲苯、环己烷、正庚烷、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃和甲基丙烯酸甲酯的采样效率均大于90%, 样品在室温下可保存5d; 检出限依次为0.1100、0.6600、0.1200、0.5800、0.0089、0.9900、0.0060、0.0550、0.6300和0.3000mg/L, 在约10~800mg/L浓度范围, 相关系数均大于0.9990; 平均加标回收率范围在86.7%~102.4%之间, 相对标准偏差范围在1.6%~5.9%之间。[结论] 该方法简便快速, 准确性好, 灵敏度高, 适用于工作场所空气中10种挥发性有机物的同时测定。

关键词: 气相色谱法; 同时测定; 工作场所空气; 挥发性有机物

Determination of 10 Volatile Organic Compounds in Workplace Air by Gas Chromatography XIAO Qing-feng¹, WANG Gang², QIN Wen-hua¹ (1.Laboratory Center, Henan Provincial Institute of Occupational Health, Zhengzhou, Henan 450052, China; 2.Physical and Chemical Laboratory, Zhengzhou Occupational Diseases Prevention and Treatment Hospital, Zhengzhou, Henan 450053, China). Address correspondence to QIN Wen-hua, E-mail: qwh6668@163.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a method for the simultaneous determination of 10 kinds of volatile organic compounds in workplace air by gas chromatography. [Methods] Air samples were adsorbed by active carbon and desorbed by carbon bisulfide, followed by temperature programmed separation using Elite-XLB column, and finally quantified with flame ionization detector. [Results] The sampling efficiencies of benzene, toluene, xylene, cyclohexane, normal heptane, isopropyl alcohol, acetone, butanone, tetrahydrofuran, and methyl methacrylate were all greater than 90%, and the samples could be stored at room temperature for 5 days. The detection limits were 0.1100, 0.6600, 0.1200, 0.5800, 0.0089, 0.9900, 0.0060, 0.0550, 0.6300, and 0.3000mg/L, respectively, with correlation coefficients greater than 0.9990 within the corresponding concentration range of 10-800mg/L. The average recoveries of standard addition ranged between 86.7% and 102.4%, and the relative standard deviations were between 1.6% and 5.9%. [Conclusion] This simple method is highly efficient, accurate, and sensitive, which is applicable to the simultaneous determination of 10 kinds of volatile organic compounds in the air of workplace.

Key Words: gas chromatography; simultaneous determination; workplace air; volatile organic compound

工作场所空气中往往同时存在多种化学性职业病有害因素, 如在某新型电子产业科技制造企业的涂底漆、涂防水漆现场及超声波清洗房和化学品暂存间等处, 岗位操作工人交叉存取和使用多种有机物, 经查阅化学品安全说明书(material safety data sheet, MSDS), 获知该企业场所所使用的化学物质为二十多种易挥发、具有较高蒸汽压的有机物。在工作场所空气有毒物质测定标准中^[1], 一些有机物的采样方法和检测方法相同或类似。当监测这些物质时, 如果采用相同的

方法来同时采集、保存和检测, 不仅可简化操作还会提高采样效率, 同时提高实验室校准标准曲线的制作和样品测定效率^[2-4]。在工人巡检/操作时间段内同时采集多种有害因素, 可确保在最高浓度时机采集样品。

针对现场情况, 结合本实验室条件, 参考GB/T 160方法^[1], 本文对空气中苯、甲苯、二甲苯、环己烷、正庚烷、异丙醇^[5]、丙酮、丁酮、四氢呋喃和甲基丙烯酸甲酯^[6]这10种极性相近的挥发性有机物, 均采用活性碳管富集, 通过选择色谱柱, 优化色谱条件, 建立同时测定上述10种挥发性有机物的工作场所空气气相色谱检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器及工作条件

Clarus 500型气相色谱仪(PerkinElmer, 美国), 自

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2016.15506

[作者简介] 肖庆锋(1977—), 男, 硕士, 主管技师; 研究方向: 职业病危害因素检测与评价; E-mail: xqfun2008@163.com

[通信作者] 秦文华, E-mail: qwh6668@163.com

[作者单位] 1. 河南省职业病防治研究院检测中心, 河南 郑州 450052;

2. 郑州市职业病防治院理化检验科, 河南 郑州 450053

带氢火焰离子化检测器、自动进样器及 Elite-XLB 毛细管色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm)(PerkinElmer, 美国)。气相色谱条件: 流速 1.0 mL/min, 分流比 10:1; 进样体积 1.0 μL。柱温: 程序升温初温 60℃, 保持 2 min, 以 5℃/min 的速率升温至 120℃, 保持 4 min。氢气流量 45 mL/min, 空气流量 450 mL/min。

GH-1 型活性炭管(前段:后段为 100 mg:50 mg; 南通金南玻仪五金厂, 中国)。

XQC-15E 型大气采样器(建湖县电子仪器仪表厂, 中国), 流量范围 0.1~1.5 L/min。

1.2 试剂

苯、甲苯、二甲苯(邻二甲苯)、环己烷、正庚烷、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、甲基丙烯酸甲酯、二硫化碳(carbon disulfide, CS₂)均为色谱纯。

标准溶液储备液配制: 于 10 mL 容量瓶, 加 5 mL CS₂, 用微量注射器依次取 10 μL 上述各色谱纯物质, 称量后, 用 CS₂ 定容至刻度, 配置成浓度依次为 878.8、866.8、880.0、779.2、683.6、786.4、788.0、810.0、940.0、889.6 mg/L 的混合应用液。

1.3 测定方法

1.3.1 样品采集及保存 在采样点, 打开活性炭管两端, 以 100 mL/min 的流量采集 15 min 空气样品。同样, 在采样点, 除不连接采集器采集空气外, 其余操作同样品采集过程作为现场空白。

采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器内运输和保存, 样品置冰箱内至少可保存 5 d。

1.3.2 工作曲线的绘制 用 CS₂ 稀释储备液配成浓度从低到高的标准溶液系列(见表 1 中 10 种目标物浓度线性范围), 在上述选定的色谱条件下分别进样 1 μL, 测定标准溶液, 每个浓度重复测定 3 次, 以测得的峰面积均值对目标物浓度绘制标准曲线。

1.3.3 样品测定 将采过样的前后段活性炭管分别放入溶剂解吸瓶中, 各加入 1.0 mL CS₂, 旋紧瓶盖, 振荡 1 min, 解吸 30 min, 解吸液供测定。若浓度超过测定范围, 用 CS₂ 稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

1.3.4 数据计算 将 10 种物质以相同的色谱条件分别进行定性检测, 得到各自保留时间; 相同的色谱条件 10 种物质同时测定时, 以保留时间定性, 峰面积定量。

空气中各物质浓度见计算公式 1:

$$C = cv/V_0 D \cdots \cdots \text{公式 1}$$

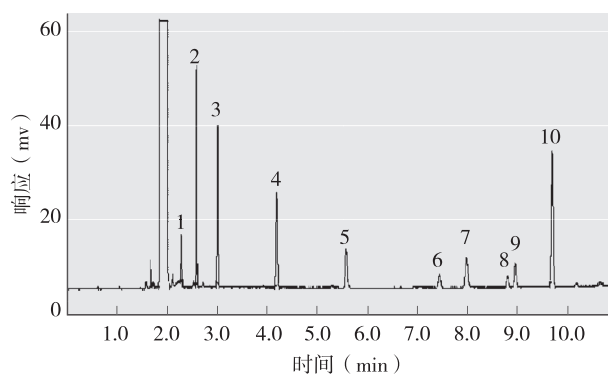
C—空气中各物质的质量浓度, mg/m³; v—解吸液体积, mL; c—解吸液中各物质的质量浓度, μg/mL;

V₀—标准采样体积, L; D—解吸效率。

2 结果

2.1 标准色谱图

在 1.1 所述仪器条件下进样分析, 10 种有机物互不干扰, 其标准的色谱图和保留时间如图 1 所示。



[注] 1: 环己烷, 2.28 min; 2: 丙酮, 2.59 min; 3: 异丙醇, 2.97 min; 4: 四氢呋喃, 4.13 min; 5: 丁酮, 5.57 min; 6: 正庚烷, 7.41 min; 7: 苯, 7.92 min; 8: 甲苯, 8.78 min; 9: 甲基丙烯酸甲酯, 8.92 min; 10: 二甲苯, 9.63 min。

图 1 10 种有机物的标准色谱图

2.2 线性范围及检出限

将不同浓度的 10 种有机物混合标准溶液, 按照上述色谱条件下进行测定。以质量浓度(mg/L)为横坐标, 以峰面积为纵坐标绘制标准曲线; 以 3 倍信噪比(S/N=3)确定检出限; 以 10 倍信噪比(S/N=10)确定定量限(表 1)。10 种目标物检出限较低, 线性关系良好, 相关系数 *r* 均 ≥ 0.999 0, 符合职业卫生标准制定指南的要求^[7]。

2.3 方法回收率和精密度

为验证方法的可靠性, 向含目标物的平行活性炭管样品中添加低、中、高 3 个浓度目标物的标准溶液, 每个浓度平行测定 6 次, 计算目标物的回收率。同时, 根据 6 次平行测定的结果, 计算出相对标准偏差(RSD, relative standard deviation)。四氢呋喃加标回收率在 86.7%~89.7% 之间, 低于 90%, 其他 9 种目标检测物的加标回收率都在 90% 以上; RSD 最高不超过 5.9%, 符合 GBZ/T 160 各类化合物标准的检测结果对解吸效率和相对标准偏差的要求(表 2)。

2.4 采样效率

采样效率是衡量采样方法的主要性能指标。在 20℃ 恒温实验室, 采用静态配气法, 用注射器将一定体积的 10 种目标测定物滴入已知容积的玻璃箱中, 待

完全挥发为气体后,使用活性炭管以 100 mL/min 的速度分别采集高(2 倍 PC-TWA^[8])、低(0.5 倍 PC-TWA)不同浓度的有机气体样品。分别测定活性炭管前、后

段目标物浓度,计算前段中目标物浓度占总量的百分数,得到方法的采样效率。结果表明,10 种目标物采样效率均大于 90%^[7](表 3)。

表 1 10 种目标物线性方程、相关系数、线性范围及检出限

目标物	线性方程	相关系数	线性范围(mg/L)	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)	方法定量限(mg/m ³)
苯	$\hat{y}=3374.0x+17475$	0.9994	11.0~878.8	0.1100	1.20	0.16
甲苯	$\hat{y}=2443.6x-1486.7$	0.9999	10.8~866.8	0.6600	1.10	0.15
二甲苯	$\hat{y}=4411.7x-356.01$	0.9999	11.0~880.0	0.1200	0.45	0.06
环己烷	$\hat{y}=1232.2x+120.52$	0.9999	9.7~779.2	0.5800	6.70	0.89
正庚烷	$\hat{y}=6515.6x+464.60$	0.9999	8.6~683.6	0.0089	0.70	0.09
异丙醇	$\hat{y}=2379.8x-2072.9$	0.9999	9.8~786.4	0.9900	2.10	0.28
丙酮	$\hat{y}=3000.4x+5741.2$	0.9999	9.9~788.0	0.0060	4.70	0.63
丁酮	$\hat{y}=881.37x+3237.9$	0.9993	10.1~810.0	0.0550	3.40	0.45
四氢呋喃	$\hat{y}=57.937x+248.30$	0.9991	11.1~533.6	0.6300	2.70	0.36
甲基丙烯酸甲酯	$\hat{y}=113.16x+275.48$	0.9995	11.8~940.0	0.3000	2.20	0.29

表 2 10 种目标物的回收率与 RSD(n=6)

目标物	加标量(mg/L)	加标回收率(%)	RSD(%)
苯	3	93.8	3.9
	6	93.4	4.1
	12	94.1	3.0
甲苯	25	95.0	5.6
	50	96.4	4.2
	100	92.4	5.9
二甲苯	25	97.2	2.8
	50	97.9	3.6
	100	96.3	4.1
环己烷	125	102.4	1.6
	250	101.3	2.5
	500	98.6	2.3
正庚烷	250	91.8	2.1
	500	91.4	2.7
	1000	92.7	2.0
异丙醇	175	98.8	2.6
	350	98.0	3.2
	700	97.2	2.7
丙酮	150	97.6	3.4
	300	90.3	4.4
	600	91.0	3.8
丁酮	150	94.7	4.9
	300	92.8	5.5
	600	95.0	5.2
四氢呋喃	150	86.7	4.6
	300	89.2	3.8
	600	89.7	4.9
甲基丙烯酸甲酯	50	94.3	2.4
	100	95.0	2.9
	200	93.2	3.3

表 3 10 种目标物的配气浓度

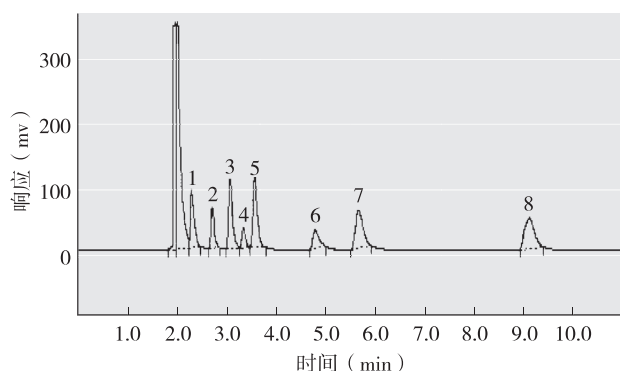
目标物	高浓度配气		低浓度的配气	
	质量浓度(mg/m ³)	采样效率(%)	质量浓度(mg/m ³)	采样效率(%)
苯	12	97.4	3	98.8
甲苯	100	98.1	25	97.5
二甲苯	100	99.2	25	96.2
环己烷	500	95.9	125	96.6
正庚烷	1000	98.3	250	97.5
异丙醇	700	92.9	175	94.3
丙酮	600	97.5	150	96.0
丁酮	600	94.7	150	93.5
四氢呋喃	600	92.3	150	94.1
甲基丙烯酸甲酯	200	94.8	50	92.2

2.5 样品稳定性

用微量注射器将少量标准溶液注入空白活性炭管中配制模拟样品,密封后分成 3 组,每组 6 份,置于冰箱储藏室 4℃ 保存。分别于第 1 天、第 2 天、第 3 天、第 5 天和第 7 天对模拟样品进行测定,结果表明,样品存放超过 5d,样品中目标物含量下降较多,表明样品在室温下至少可稳定 5d。

2.6 现场样品测定

在前言所述生产线,使用上述方法进行职业病危害因素检测。现场空气中目标有机物浓度较高,虽然存在其他物质,但是分离效果较好(图 2)。



[注] 1: 环己烷, 2.28 min; 2: 丙酮, 2.59 min; 3: 异丙醇, 2.97 min; 4: 其他物质, 3.42 min; 5: 其他物质, 3.58 min; 6: 其他物质, 4.64 min; 7: 丁酮, 5.57 min; 8: 甲基丙烯酸甲酯, 8.92 min。

图2 现场检测样品实测色谱图谱

3 讨论

由于目标物多为弱极性、中等极性化合物,且沸点均较低,蒸汽压较大,因此常温下即可迅速挥发为气体。现场可能共存的其他物质,如芳香烃类、醇类、饱和烷烃类及酮类有机物,一般常规选择改性的聚乙二醇即游离脂肪酸相(free fatty acid phase, FFAP)色谱柱,极性较强,分离时保留时间相近。本研究选择弱极性的Elite-XLB毛细管色谱柱进行分离,可以尽量延长各目标物的保留时间。另外,通过选择柱程序升温步骤和调节流量,优化后找到10种目标有机物最佳分离条件^[9]。

通过现场调查,工作场所存在的其他有机物质(如黏合剂、改良剂)沸点较高,与本次测定物质互不干扰。

本方法用活性炭管富集工作场所空气中苯、甲苯、二甲苯(临二甲苯)、环己烷、正庚烷、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、甲基丙烯酸甲酯,使用CS₂解吸样品中目标物,采用GC-FID法测定,避免了多次重复采样和测定,简化操作,实验结果表明,该方法

灵敏度高,准确性好,且可实现10种有机物质的同时测定。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1] 工作场所空气有毒物质测定: GBZ/T 160—2004[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [2] 陈海红, 陈金斌, 王益萍, 等. 气相色谱法同时测定车间空气中的17种有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(1): 69-70, 78.
- [3] 舒黎晔, 卢文明, 王新华, 等. 毛细管气相色谱法同时测定工作场所空气中的16种有毒物质[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(4): 780-781, 795.
- [4] 陈建军. 工作场所空气中丙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、二甲苯的溶剂解吸气相色谱同时测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(12): 2797-2798, 2830.
- [5] 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物: GBZ/T 160.48—2007[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 1-4.
- [6] 工作场所空气有毒物质测定 不饱和脂肪族脂类化合物: GBZ/T 160.64—2004[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 5-6.
- [7] 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: GBZ/T 210.4—2008[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008: 3-4.
- [8] 工作场所空气有毒因素职业接触限值 化学有害因素: GBZ 2.1—2007[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 3-5, 7-8, 13, 16.
- [9] 安捷伦科技有限公司. 安捷伦气相色谱柱选择指南[EB/OL]. [2015-08-02]. <http://wenku.baidu.com/view/3b1aa795daef5ef7ba0d3cf5.html?from=search>.

(收稿日期: 2015-08-26)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 丁瑾瑜; 校对: 陶黎纳)