

空气中正戊烷、正己烷和正庚烷的测定方法

傅胜¹, 闫慧芳²

(1. 湖南省劳动卫生职业病防治所, 湖南 长沙 410007; 2. 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 北京 100050)

摘要: 目的 建立工作场所空气中正戊烷、正己烷和正庚烷气相色谱测定标准方法。方法 活性炭管采样、溶剂解吸后, 用毛细管色谱柱进行分离测定。结果 活性炭管穿透容量 $> 10 \text{ mg}$, 解吸效率 $> 99\%$, 方法相对标准偏差(RSD)为 $1.8\% \sim 4.2\%$, 检出限 $0.2 \mu\text{g/ml}$ 。结论 本方法选择性好, 准确度和精密度高, 适用性强。

关键词: 空气; 正戊烷; 正己烷; 正庚烷; 气相色谱法

中图分类号: R122.11 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2007)03-0161-02

Determination of *n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane in air

FU Sheng¹, YAN Hui-fang²

(1. Hunan Provincial Institute for Labor Hygiene and Occupational Diseases, Changsha 410007, China; 2. Chinese Center for Disease Control and Prevention, National Institute of Occupational Health and Poison Control, Beijing 100050, China)

Abstract: **Objective** To establish a standard gas chromatographic method for determining *n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane in air of workplace. **Method** Separating and measuring with capillary GC column after activated carbon tube sampling and solvent desorption. **Result** The penetrant capacity of activated carbon tube was more than 10 mg , the desorption efficiency was more than 99% , the relative standard deviation (RSD) varied from $1.8\% \sim 4.2\%$, the detection limit was $0.2 \mu\text{g/ml}$. **Conclusion** The method shows good selectivity, accuracy, precision, and high adaptivity.

Key words: Air; *n*-Pentane; *n*-Hexane; *n*-Heptane; Gas chromatography

正戊烷、正己烷和正庚烷主要用作溶剂, 也是某些化学合成的中间体。在工作场所空气中以蒸气状态存在, 属低毒类, 但吸入高浓度蒸气时有麻醉作用, 可出现神经系统等损伤, 皮肤和眼接触液体也可发生刺激作用。我国现已制定了工作场所空气中正戊烷、正己烷和正庚烷的职业接触限值^[1], 其国标测定方法为热解吸填充柱气相色谱法^[2]。由于热解吸法的准确性和重复性不理想, 且在现场共存干扰物多的情况下填充柱的应用受到限制, 本文按照《工作场所空气中有毒物质检测方法研制规范》^[3]的要求, 建立了活性炭管采样、二硫化碳解吸、毛细管柱分离的气相色谱测定方法。该方法各项指标均达到《工作场所空气中有毒物质检测方法研究规范》的要求, 适用于工作场所空气中正戊烷、正己烷和正庚烷的现场监测。

1 实验方法

1.1 原理

空气中的正戊烷、正己烷和正庚烷用活性炭管采样, 二硫化碳解吸, 经非极性毛细管色谱柱分离后, 用氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

1.2 仪器

HP-5890 气相色谱仪; 带氢火焰离子化检测器;

DB-1 毛细管色谱柱: $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$; 空气采样器: $0 \sim 500 \text{ ml/min}$; 微量注射器: $1, 10 \mu\text{l}$; 溶剂解吸瓶: 5 ml ; 活性炭管: 溶剂解吸型。

1.3 试剂

二硫化碳, 无干扰色谱峰; 正戊烷、正己烷、正庚烷、丙酮、环己烷、苯和甲苯均为色谱纯。

1.4 采样

在采样现场打开活性炭管, 将 50 mg 端接采样泵, 以 100 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器内运输和保存。样品在 4°C 冰箱中可保存 7 d 以上。

1.5 分析步骤

1.5.1 仪器条件 柱温: 40°C ; 汽化室温度: 200°C ; 检测室温度: 250°C ; 载气(氮气): 2 ml/min ; 分流比: $20:1$ 。

1.5.2 对照实验 取 3 支未采过样的炭管作样品空白对照。

1.5.3 样品处理 将 2 段活性炭移至溶剂解吸瓶中, 加入 1.0 ml 二硫化碳解吸, 密塞, 并振摇 30 min 。

1.5.4 标准曲线的绘制 用二硫化碳稀释正戊烷、正己烷和正庚烷成表 1 所列标准系列, 分别进样 $1 \mu\text{l}$, 测定各标准系列。每种浓度重复 3 次, 测量保留时间及峰面积, 取峰面积的平均值, 并以每种烷烃的浓度对峰面积作图, 分别绘制标准曲线。

收稿日期: 2006-04-06; 修回日期: 2006-07-18

作者简介: 傅胜(1969-), 男, 副主任技师, 主要从事卫生理化检验。

表 1 标准系列浓度

测定浓度点 (μg/ml)	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
正戊烷	0.0	375	750	1 500	3 000
正己烷	0.0	75	150	300	600
正庚烷	0.0	375	750	1 500	3 000

1.5.5 测定 取 1 μl 样品进样, 用保留时间定性, 以峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

分别比较了 DB-1 (30 m×0.32 mm×1.0 μm)、RTX-5 (25 m×0.32 mm×0.25 μm)、DB-17 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、HP-5 (30 m×0.32 mm×0.50 μm)、DB-17 (20 m×0.32 mm×0.25 μm) 等不同极性、柱长和膜厚的毛细管色谱柱的分离效果, 当采用柱长≥30 m 和膜厚≥0.50 μm 的非极性柱时能很好地将溶剂峰与正戊烷、正己烷等分离, 同时现场常见的苯、甲苯、环己烷、丙酮等也不干扰测定。见图 1。

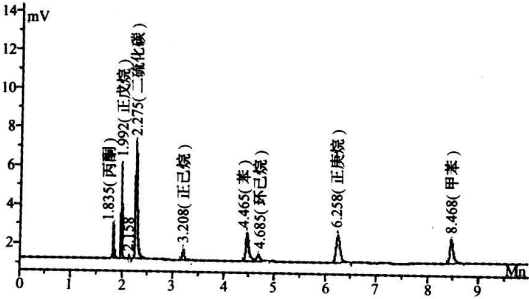


图 1 分离色谱图

2.2 柱温的选择

采用柱温为 30、35、40、45、50 和 60℃ 进行比较的实验结果表明, 柱温超过 45℃ 时, 溶剂峰与正戊烷分离不好, 柱温太低时分析时间延长, 采用 40℃ 的柱温较为合适, 另外提高分流比有助于改善峰形和分离度。

2.3 固体吸附剂的选择及穿透容量

活性炭对低沸点的烷烃有非常好的吸附性及较大

的吸附容量, 所以选用活性炭采样。将 2 支活性炭管串联, 匀速通入烷烃标准气, 记录采样流量和时间, 放置 4 h 后用 CS₂ 解吸, 分别测定前后炭管中的含量, 当后管含量为总量的 5% 时, 则通入的烷烃量即为前管的穿透容量。本实验表明正戊烷采样量达 10 mg 时, 后管含量为总量的 2.2%, 故其穿透容量大于 10 mg。

2.4 解吸溶剂的选择及解吸效率

对常用的甲醇、丙酮、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、苯、甲苯、二硫化碳等解吸溶剂进行了比较, 根据毒性、干扰和分析时间等因素, 认为采用二硫化碳做正戊烷、正己烷和正庚烷的解吸溶剂, 溶剂峰小, 溶解性好, 且干扰样品测定。

取 3 组活性炭管, 每组 6 支, 分别加入低、中、高浓度的烷烃, 放置 1 d 后, 分别解吸测定, 计算解吸效率和相对标准偏差 (RSD)。由表 2 可知, 低、中、高含量时的解吸效率均大于 99%。

表 2 活性炭管不同含量时的解吸效率

正戊烷			正己烷			正庚烷		
含量 (μg)	解吸率 (%)	RSD (%)	含量 (μg)	解吸率 (%)	RSD (%)	含量 (μg)	解吸率 (%)	RSD (%)
541	100.1	3.9	120	101.1	2.0	653	101.6	2.5
1 352	99.3	2.8	300	99.9	3.8	1 632	99.4	3.4
2 704	99.0	3.4	600	100.0	3.7	3 263	99.5	3.8

2.5 样品稳定性

取 24 支活性炭管, 分为 4 组, 每组 6 支, 等量加标后 4℃ 冷藏。分别在当天、第 3、5、7 天, 取一组炭管用 1 ml CS₂ 解吸测定。根据保存天与当天测定值的比值确定下降率和保存天数。结果表明, 第 7 天含量下降率小于 3%, 故 4℃ 冷藏至少可保存 7 d。

2.6 标准曲线的线性及检出限

采样体积为 1.5 L, 在短间接接触容许浓度的 0.25~2 倍范围内配制标准溶液进行测定。观察线性范围, 计算检出限, 并按标准曲线的低、中、高浓度在 3 d 内进行 6 次重复测定, 计算 RSD, 结果见表 3。

表 3 线性及检出限

名称	不同浓度下的相对标准偏差						标准曲线 相关系数 r	检出限 (μg/ml)	测定范围 (μg/ml)
	浓度 (μg/ml)	RSD (%)	浓度 (μg/ml)	RSD (%)	浓度 (μg/ml)	RSD (%)			
正戊烷	375	2.3	750	4.2	3 000	2.9	0.999 8	0.2	1~3 000
正己烷	75	3.2	150	3.1	600	3.9	0.999 7	0.2	1~600
正庚烷	375	1.8	750	2.5	3 000	4.1	0.999 9	0.2	1~3 000

3 结论

实验结果表明, 非极性毛细管柱对低沸点烷烃类化合物具有很好的分离效果, 在较低柱温时可消除二硫化碳溶剂峰的干扰。该方法的精密度、检出限等各项指标均能达到《工作场所空气中毒物检测方法的研究规范》的要求, 适合作为工作场所空气中正戊烷、

正己烷和正庚烷气相色谱测定的标准方法。

参考文献:

[1] GBZ2—2002. 工作场所有害因素职业接触限值 [S].
[2] GBZ160.40—2004. 工作场所空气有毒物质测定混合烃类化合物 [S].
[3] WS/T73—1996. 工作场所空气中毒物检测方法的研究规范 [S].