

· 监测与检验 ·

空气中三氯甲烷的微池电子捕获气相色谱法

Detection of air chloroform with microcell electron capture gas chromatography

谭启涛, 赵会娟, 张兆志

TAN Qi-tao, ZHAO Hui-juan, ZHANG Zhao-zhi

(淄博市职业病防治院, 山东 淄博 255000)

摘要: 对采集的工作场所空气中三氯甲烷样品进行溶剂解吸, 以毛细管柱进行分离, 微池电子捕获检测器 (μ ECD) 进行检测。该方法灵敏度高, 分离度好, 可更好地用于工作场所空气中低浓度三氯甲烷的检测。

关键词: 空气; 三氯甲烷; 微池电子捕获检测器; 气相色谱

中图分类号: R134.1; O623.21 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2012)05-0386-02

三氯甲烷别名氯仿, 无色透明重质液体, 极易挥发, 有特殊气味。人体可吸入、食入、经皮肤吸收, 主要作用于中枢神经系统, 具有麻醉作用, 属中等毒性, 有致癌可能性。《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》(GBZ2.1—2007) 规定三氯甲烷的时间加权平均容许浓度 (PC-TWA) 为 20 mg/m^3 , 《工作场所空气有毒物质测定卤代烃类化合物》(GBZ/T160.45—2007) 采用的检测方法三氯甲烷的检出限为 $46 \text{ }\mu\text{g/ml}$, 当工作现场空气中三氯甲烷浓度偏低或采样时间不足的情况下, 采用上述方法难以检出或不能准确定量。

微池电子捕获检测器 (μ ECD) 是气相色谱灵敏度最高的检测器, 对电负性化合物, 如含卤有机化合物和芳香族化合物等有很高的响应。为提高三氯甲烷检测的灵敏度, 确保低浓度三氯甲烷的测定结果准确可靠, 我们采用溶剂解吸毛细管柱 μ ECD 气相色谱测定法, 根据《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/T210.4—2008) 的要求, 进行精密度、准确度及干扰试验等方面的探索。

1 材料与方法

1.1 试剂

三氯甲烷 (天津市光复精细化工研究所, 色谱纯), 二硫化碳 (北京大力宏业科技有限公司, 色谱纯)。

1.2 仪器

美国 Agilent 7890A GC, Agilent 7693 Auto sampler, 微池电子捕获检测器; 容量瓶 (2.0 ml, 10.0 ml), 分度移液管 (1.0 ml, 2.0 ml)。

1.3 标准液配制

收稿日期: 2012-01-12; 修回日期: 2012-03-09

作者简介: 谭启涛 (1976—), 男, 主管技师, 主要从事工作场所空气有毒物质检测有机类化合物色谱分析工作。

将 5 ml 二硫化碳加入 10 ml 容量瓶中, 准确移取适量三氯甲烷, 加二硫化碳定容至刻度, 此液即为三氯甲烷标准贮备液。临用前用二硫化碳将标准贮备液稀释为 $100 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 标准应用液。

1.4 样品采集

短时间采样: 在采样点打开活性炭管两端, 以 300 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。**长时间采样:** 在采样点打开活性炭管两端, 以 50 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。**个体采样:** 在采样点打开活性炭管两端, 佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以 50 ml/min 的流量采集 2~8 h 空气样品。**样品空白:** 将活性炭管带至采样点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7 d。

1.5 样品处理

将采过样的活性炭前后端分别倒入溶剂解吸瓶内, 各加入 1.0 ml 二硫化碳, 封闭后不时振摇, 解吸 30 min, 摇匀, 解吸液供测定。如浓度超过测定范围可用二硫化碳稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

1.6 仪器条件

色谱柱: FFAP ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.53 \text{ }\mu\text{m}$); 载气流量: 60 ml/min ; 柱流速: 1.0 ml/min ; 柱温: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 6 min; 进样口温度: $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 分流比: 30:1; 检测器温度: $300 \text{ }^\circ\text{C}$; 进样体积: $1.0 \text{ }\mu\text{l}$; 进样方式: 自动进样。

1.7 计算

$$\text{空气中三氯甲烷的浓度: } c = \frac{(c_1 + c_2) V}{V_0 D}$$

式中: c ——空气中三氯甲烷的浓度 (mg/m^3); c_1 、 c_2 ——测得前后段活性炭解吸液中三氯甲烷的浓度 (减去样品空白) ($\mu\text{g/ml}$); V ——解吸液的体积 (ml); V_0 ——标准采样体积 (L); D ——解吸效率 (%)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

本法的标准曲线各浓度点为 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/ml}$, 各标准浓度重复测定 3 次, 以 3 次测定的峰面积的平均值与相应的浓度绘制标准曲线。回归方程为 $y = 751.61683x - 29.40469$ (x —含量, y —峰面积); 相关系数 $r = 0.99998$, 说明在此范围内有良好的线性关系。见图 1。

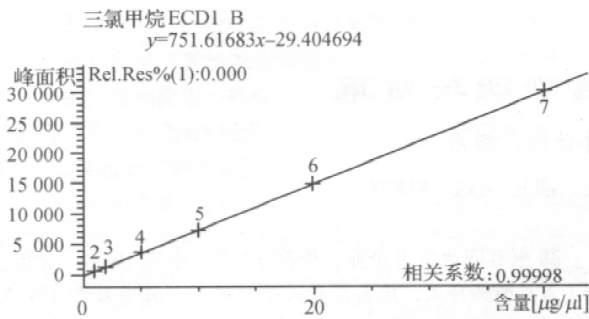


图 1 三氯甲烷校正曲线

2.2 检出限

将仪器调至最佳测定状态，测定基线的噪声，根据噪声法计算检出限为 3 倍噪声所对应的待测物浓度，此方法计算出的检出限为 0.016 μg/ml，最低检出浓度为 0.003 6 mg/m³ (采样体积以 4.5 L 计)。

2.3 精密度实验

分别配制浓度为 5.0、20.0、40.0 μg/ml 三氯甲烷标准液，分别重复测定 6 次，计算各浓度的相对标准偏差 (RSD)，结果为 0.17%、0.35%、0.38%，符合 RSD ≤ 10% 的要求。表明本方法精密度高，见表 2。

表 2 三氯甲烷的精密度实验结果

配制浓度 (μg/ml)	测定浓度均值 (μg/ml)	标准差 (s)	相对标准偏差 (RSD)
5.0	4.81	0.008 4	0.17
20.0	19.60	0.069	0.35
40.0	39.36	0.150	0.38

2.4 准确度实验

在未知浓度的样品溶液中分别加入浓度为 1000 μg/ml 三氯甲烷标准溶液 2.0 μl、10.0 μl、20.0 μl，测定样品溶液与加标溶液各 3 次，结果各浓度由平均值计算加标回收率。得平均加标回收率为 97.9% ~ 101.8%，符合加标回收率 95% ~ 105% 之间的要求。

2.5 解吸效率实验

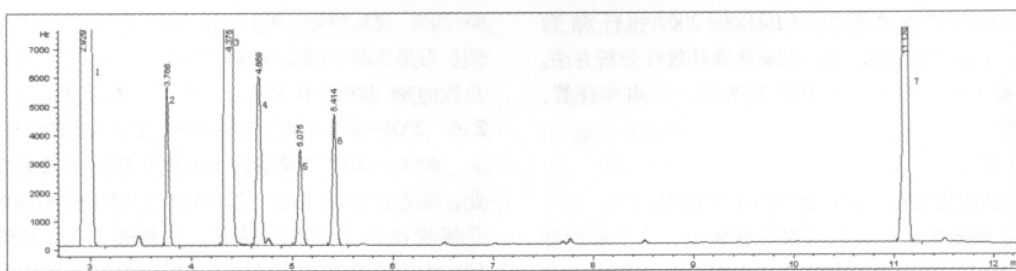
取 18 支活性炭管分为 3 组，每组 6 支，分别加入 5000 μg/ml 三氯甲烷标准溶液 1.0 μl、4.0 μl、8.0 μl 放置过夜，解吸并测定每只管的待测物量，每个浓度各测 6 次。同时做试剂空白和固体吸附管空白，计算前减去空白值，结果各浓度由平均值计算解吸效率。由表 3 可见，三氯甲烷的解吸效率在 97.4% ~ 100.1% 之间，其相对标准偏差在 0.47% ~ 0.69% 范围内，其平均解吸效率为 98.5%，符合方法的要求。

表 3 解吸效率实验

加入量 (μg)	检出量均值 (μg)	解吸效率 (%)	标准差 (s)	相对标准偏差 (RSD)
5.0	4.87	97.4	0.0227	0.47
20.0	19.60	98.0	0.135	0.69
40.0	40.04	100.1	0.277	0.69

2.6 干扰实验

取 20.0 μg/ml 三氯甲烷标准液 1.0 ml，依次加入 1000 μg 二氯甲烷、三氯乙烯、二氯丙烷、三氯丙烷、二氯乙烷。在上述测定条件下，三氯甲烷与其他干扰物能完全分离，干扰物对测定结果未产生干扰 (见图 2)。柱温为 80 °C 恒温时，二氯乙烷的出峰时间为 32.60 min，为提高工作效率，可设定程序升温：柱温 80 °C 保持 6 min 后，以 15 °C/min 升温至 150 °C 保持 2 min，则二氯乙烷出峰时间为 11.128 min。



注：1—二硫化碳，2—二氯甲烷，3—三氯乙烯，4—三氯甲烷，5—二氯丙烷，6—三氯丙烷，7—二氯乙烷

图 2 三氯甲烷测定的干扰实验

2.7 实际应用

使用本方法对 11 份不同批次样品进行检测，样品中三氯甲烷含量为 0.946 ~ 21.58 μg/ml，含量均低于 46 μg/ml，测定数据重复性好，精密度高，准确可靠，显示本方法对低浓度样品检测具有高灵敏度的优越性。

3 结论

微池电子捕获检测器检测三氯甲烷的灵敏度明显高于氢离子化检测器 (FID)，能更好地检测低浓度的样品，弥补了氢离子化检测器在这方面的不足；毛细管柱比填充柱柱效高、分离度好，能更好地分离多种化合物且干扰率小。经实验探索，本法操作简便，易于工作场所空气中低浓度三氯甲烷的测定。