

表 1 标准曲线测定结果

编号	浓度 (μg/ml)	平均峰面积	精密度 (%)
1	20.98	5 425.2	3.1
2	41.96	10 396.2	0.1
3	83.92	22 324.5	0.7
4	167.84	46 202.1	1.2

2.3 检出限

经过计算,空白溶液 10 次测定的标准偏差为 0.059 μg/ml,该方法的检出限即为 0.177 μg/ml,以采气 4.5 L 计的最低检出浓度为 0.13 mg/m³。见表 2。

表 2 检出限测定结果 μg/ml

编号	浓度	编号	浓度
1	1.931	6	2.052
2	1.970	7	2.067
3	1.915	8	2.089
4	2.006	9	1.946
5	1.979	10	1.969

2.4 解吸效率及精密度

高、中、低 3 组硅胶管的解吸效率分别为 94.95%、90.91% 和 89.97%,平均解吸效率为 91.94%;3 组硅胶管的精密度分别为 1.0%、0.5% 和 0.9%。见表 3。

2.5 加标回收率

将上述平均解吸效率为 91.94% 代入测定浓度,得到高、低两组硅胶管中的乙酸含量分别为 127.71 μg 和 62.82 μg,计算加标回收率分别为 101.45% 和 99.81%,平均加标回收率为 100.63%。见表 4。

表 3 解吸效率及精密度测量结果

加标量 (μg)	解吸量 (μg)						解吸效率 (%)	精密度 (RSD%)
	1	2	3	4	5	6		
20.98	18.61	18.75	18.80	19.09	18.90	19.11	89.97	0.9
83.92	75.54	76.42	76.35	76.41	76.32	76.69	90.91	0.5
167.84	158.46	156.90	159.13	159.68	161.21	160.82	94.95	1.0

表 4 加标回收率测定结果

加标量 (μg)	测定浓度 (μg/ml)			计算结果 (μg)	加标回收率 (%)
	1	2	3		
62.94	57.82	56.39	59.06	62.82	99.81
125.88	119.36	112.34	120.57	127.71	101.45

3 结论

用溶剂解吸-气相色谱法测定工作场所空气中乙酸时,实验室用 FFAP 毛细管柱分析,用甲酸做解吸液,由于其中含有以乙酸为主的较多杂质而得不到很好的解吸分离效果。本实验采用丙酮作解吸液,由于其所含杂质较少并且与乙酸有很好的解吸分离效果,可以替代甲酸作为乙酸测定时的解吸溶液,具有应用及推广价值。

参考文献:

- [1] 徐伯洪, 阎慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 205-207, 400.

工作场所空气中邻苯二甲酸酐测定方法的研究

Study on determination of phthalic anhydride in workplace air by gas chromatography with capillary column

李小娟¹, 马永建¹, 朱宝立¹, 邵之倩²

(1. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009; 2. 河海大学, 江苏 南京 210098)

摘要: 空气中邻苯二甲酸酐用玻璃纤维滤纸采集,随即放入预先装有 2 ml 丙酮的样品瓶中,盖塞,摇匀后用 DB-1 毛细管柱气相色谱 (FID) 测定。邻苯二甲酸酐浓度在 0~200 μg/ml 范围内线性关系良好,线性方程 $y = 8.9 + 12.6x$ ($r = 0.9999$)。检出限为 0.39 μg/ml,若采集 30 L 空气样品,则最低检出浓度分别为 0.026 mg/m³,平均加标回收率 99.7%~101.4%,相对标准偏差在 1.2%~3.7%。本方法适用于工作场所空气中邻苯二甲酸酐浓度的测定。

关键词: 邻苯二甲酸酐; 工作场所空气; DB-1 毛细管柱; 气相色谱

中图分类号: R134.4

文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2014)02-0123-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2014.02.020

收稿日期: 2013-04-12; **修回日期:** 2013-06-05

基金项目: 江苏省医学领军人才项目; 江苏省“十二·五”科教兴卫工程 (No: ZX201109)

作者简介: 李小娟 (1967—), 女, 主任技师, 主要从事卫生理化检验工作。

我国《工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分》(GBZ2.1—2007) 规定,工作场所空气中邻苯二甲酸酐的最高容许浓度 MAC 为 1 mg/m³。国家标准方法《工作场所空气有毒物质测定 酸酐类化合物》(GBZ/T160.60—2004) 中采用玻璃纤维滤纸采集样品,溶剂洗脱填充柱气相色谱进行测定,最低检出浓度为 0.03 mg/m³ (以采样体积 30 L 计算)。本文提出用毛细管柱测定作业场所空气中邻苯二甲酸酐,最低检出浓度达到 0.026 mg/m³ (以采样体积 30 L 计算),精密度及准确度令人满意。

1 材料与方法

1.1 原理

作业场所空气中邻苯二甲酸酐用玻璃纤维滤纸采集,丙酮解吸后进样,经 DB-1 石英毛细管柱分离,氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰面积定量。

1.2 仪器与试剂

快速混匀器 XK96-A (江苏省姜堰市新康医疗器械有限公司); 样品瓶 (含配套的实心瓶盖及隔垫, 4 ml); 1.5 ml 自动进样瓶; GC6890 气相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司),

配有 HP7683 自动进样器, 氢焰离子化检测器; 微量注射器; 玻璃纤维滤纸。丙酮 (分析纯), 邻苯二甲酸酐 (分析纯); 标准储备液: 在 10 ml 容量瓶中, 称取一定量的邻苯二甲酸酐用丙酮稀释至刻度, 配成 10 mg/ml 储备液。

1.3 色谱条件

DB-1 石英毛细管柱 (15 m × 0.53 mm i. d × 1.5 μm)。色谱柱升温程序: 初始 60 °C, 保持 2 min; 以 40 °C/min 升至 240 °C, 进样口温度为 210 °C, 氮气流量为 6.0 ml/min, 恒流模式, 不分流进样, 自动进样 1 μl; 检测室温度为 250 °C, 尾吹 25 ml/min。

1.4 采样

在采样点将装好玻璃纤维滤纸的采样夹以 2 L/min 流量采集 15 min 空气样品。采样后, 将滤纸的接尘面朝里对折 2 次, 放入预先装有 2 ml 丙酮的样品瓶中, 盖塞, 振摇, 带回实验室尽快测定。

1.5 分析步骤

1.5.1 标准曲线的绘制 用丙酮将 10 mg/ml 的标准储备液依次稀释可分别得到 0、10、50、100、200 μg/ml 浓度的标准系列。自动进样 1 μl, 记录色谱图, 根据标准液的浓度和峰面积进行回归, 绘制标准曲线, 以保留时间为定性依据。

1.5.2 样品处理 将样品瓶置快速混匀器上混合 2 min, 洗脱液供测定。

1.5.3 样品测定 按测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照, 以保留时间定性, 测得的样品峰面积减去空白对照后由回归方程计算样品中邻苯二甲酸酐浓度。

1.6 计算

$$X = \frac{2c}{V_0}$$

式中: X ——空气中邻苯二甲酸酐的浓度, mg/m³;

c ——测得前后段洗脱液中邻苯二甲酸酐的浓度, μg/ml;

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积, L。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

选用 HP-FFAP (30 m × 0.32 mm i. d × 0.25 μm) 和 DB-1 石英毛细管柱进行比较, 发现邻苯二甲酸酐在 DB-1 柱上比在 HP-FFAP 柱上峰形对称, 且灵敏度高, 因此选用 DB-1 柱。

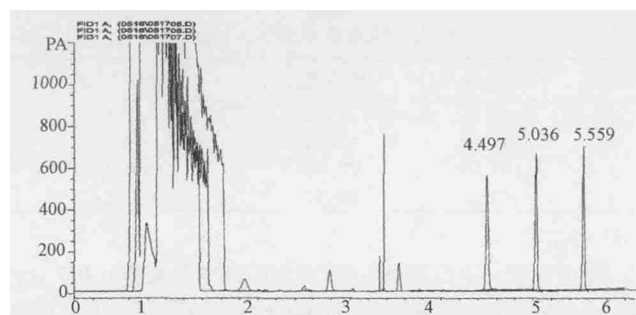
2.2 柱温的选择

选用不同的起始柱温 40 °C、60 °C、80 °C, 由图 1 可见, 3 种不同起始柱温时的分离均很好, 起始柱温越高, 峰高变低, 峰宽变大, 且保留时间变小, 兼顾灵敏度和分析速度, 本文选择起始柱温为 60 °C, 邻苯二甲酸酐的保留时间为 5.036 min。

2.3 洗脱液加入体积的改变

国家标准方法 GBZ/T160.60—2004 中采用的洗脱液 (丙酮) 体积为 1 ml, 在实际操作中, 由于玻璃纤维滤纸的吸附, 1 ml 洗脱液基本为滤纸吸附, 需借助外力挤压滤纸才能倒出溶液, 且洗脱时不易混匀, 又考虑外力挤压滤纸过程中丙酮易挥发, 导致样品浓度改变, 因此改为加入 2 ml 丙酮, 这样可在快速混匀器上混匀洗脱完全。

2.4 样品保存方式的改变



注: 柱温 40 °C, 邻苯二甲酸酐 t_R = 5.550 min; 柱温 60 °C, 邻苯二甲酸酐 t_R = 5.036 min; 柱温 80 °C, 邻苯二甲酸酐 t_R = 4.497 min。

图 1 不同起始柱温时色谱图

国家标准方法《工作场所空气有毒物质测定 酸酐类化合物》中用玻璃纤维滤纸现场采样后即放入具塞试管内运输和保存, 并在室温下可保存 7 d。在实际操作中发现样品按此方法存放后, 测定结果随保存时间的增加而下降, 且精密度变差。本文改为滤纸在现场采样后, 随即放入预先装有 2 ml 丙酮的样品瓶中, 盖塞, 振摇, 带回实验室尽快测定, 样品在室温下至少可保存 2 d。按上述两种方式保存样品, 测定样品峰面积随放置时间的变化。由图 2 可见, 按国标方法存放, 测定结果随着放置时间的增加而降低, 原因可能与邻苯二甲酸酐的性质有关, 它的熔点为 131.6 °C, 沸点为 295 °C, 在沸点以下易升华, 升华后可导致测定结果降低, 若在滤纸采样后立即加入洗脱液洗脱则可保证测定结果的准确。

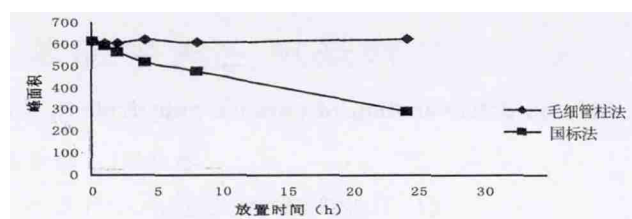


图 2 样品峰面积随放置时间的变化

2.5 线性范围

在方法所确定的条件下, 邻苯二甲酸酐含量在 0 ~ 200 μg/ml 范围内呈现良好的线性关系, 线性方程 $y = 8.9 + 12.6x$ ($r = 0.9999$)。

2.6 检出限和最低检出浓度

重复 10 次测定接近空白溶液的标准溶液, 计算标准差, 按标准差计算方法的检出限, 当采集 30 L 样品时, 计算最低检出浓度, 结果见表 1。

表 1 检出限和最低检出浓度 ($n = 10$)

浓度 (μg/ml)	平均测定结果 (μg/ml)	标准偏差	检出限 (μg/ml)	最低检出浓度 (mg/m ³)
0.50	0.68	0.095	0.39	0.026

2.7 精密度的试验

在玻璃纤维滤纸上分别加入 3 种不同剂量的邻苯二甲酸酐标准溶液, 加洗脱液, 分别于同一天及分 3 d 内测定批内精密度和批间精密度的, 结果见表 2。

(下转第 128 页)

表 5 文化程度与职业卫生认知、信念、行为的关系

内容	χ^2 值	P 值	内容	χ^2 值	P 值
职业卫生认知			职业卫生信念		
1	77.983	0.000	6	20.645	0.660
2	250.597	0.000	7	14.867	0.249
3	15.538	0.213	8	29.624	0.198
4	28.652	0.004	9	31.460	0.141
5	87.324	0.000	职业卫生行为		
6	22.466	0.001	1	50.431	0.001
职业卫生信念			2	1.054	0.983
1	44.052	0.008	3	24.793	0.131
2	32.408	0.001	4	25.626	0.012
3	43.288	0.000	5	40.711	0.002
4	29.360	0.044	6	8.649	0.967
5	27.332	0.289	7	48.374	0.000
			8	48.677	0.000
			9	50.299	0.012

2.2.3 工龄与“知、信、行”的关系 统计量 Eta 方代表两个变量间关系的紧密程度,其取值范围从 0 到 1,越接近 1 说明两个变量间的关系越紧密,由表 6 可见,“知、信、行”的所有指标都与工龄无关。

表 6 工龄与职业卫生认知、信念和行为的关系

内容	Eta	Eta 方	内容	Eta	Eta 方
职业卫生认知			职业卫生信念		
1	0.097	0.009	7	0.078	0.006
2	0.151	0.023	8	0.068	0.005
3	0.079	0.006	9	0.086	0.007
4	0.060	0.004	职业卫生行为		
5	0.089	0.008	1	0.055	0.003
6	0.071	0.005	2	0.072	0.005
职业卫生信念			3	0.167	0.028
1	0.071	0.005	4	0.079	0.006
2	0.077	0.006	5	0.068	0.005
3	0.076	0.006	6	0.065	0.004
4	0.083	0.007	7	0.091	0.008
5	0.061	0.004	8	0.087	0.008
6	0.072	0.005	9	0.071	0.005

3 讨论

就整体情况而论,电网企业职工对《职业病防治法》的了解程度较高,重视自身安全与健康,职业卫生需求较高,

希望能够获得相关方面的知识,职业卫生工作有一定的基础。同时我们在分析中也发现了一些值得关注的问题,如有 48.3% 的职工既肯定劳动保护用品的作用,又愿意用现金替代劳动保护用品。由这个结果可以看出虽然职工对于劳动保护用品的保护作用的认识水平已经很高,但在面临更多的选择时,还是有可能放弃这种保护功能而选择其他方面的好处。此外本次调查分析“知、信、行”的所有指标都与工龄无关,这是一个很值得关注的结论,有悖于以往认为工作经验对于职业卫生的认知、信念、行为会产生一定正向影响的观念。

基于以上结果提出如下管理建议。(1) 建立健全职业卫生管理职能,结合实际情况设置专职或兼职职业卫生管理人员,加强职业卫生工作。(2) 虽然职工的认识水平较高,但实际执行时却可能做出其他的选择,针对这种状况,在劳动保护用品的配备和发放上主管部门应强制监督执行。(3) 按照操作规程作业方面,有 0.6% 的职工较少考虑规程或者不了解规程。虽然此部分人群比例很低,但实际工作中可能带来一定的安全隐患。对此,一方面需要继续加强教育和监督工作,另一方面也需要对常发或重大事故事先做出紧急预案。(4) 调查中发现“知、信、行”的所有指标都与工龄无关,而这一结论与日常经验存在较大冲突,可能留下管理漏洞或安全隐患。因而,我们建议严格遵守规章制度,对于新老职工同等看待。(5) 在开展职业卫生工作时要注意对不同性别的职工区别对待,以符合其不同特点。

虽然电网企业职工在职业卫生的认知和态度上已经达到了比较高的水平,但在行为表现上还存在一些问题,其原因主要就在于影响态度和行为关系的约束条件上^[1]。人的行为反应实际上是人的内部因素对外部环境的适应过程,要改善职工的行为,既需要加强对职工的培训与教育,提升职工的自身素质,又需要改善职工的工作环境,内外部因素互相配合才能实现提高职工健康水平、履行企业社会责任、树立良好企业形象的目的。

参考文献:

- [1] 宣选群,杨汉中,吴晓明,等. 浅谈电力行业职业卫生的管理现状 [J]. 中国工业医学杂志,2009,22(6): 464-466.

(上接第 124 页)

表 2 精密度试验结果 ($n=6$)

加入量 (μg)	批内精密度			批间精密度		
	平均测定结果 (μg)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	平均测定结果 (μg)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
100	101.6	2.1	2.1	98.5	3.7	3.7
200	200.2	4.9	2.4	200.6	5.2	2.6
400	403.2	5.6	1.4	402.6	4.7	1.2

2.8 准确度试验

采用标准加入法测定回收率,在已知浓度样品管中加入低、中、高 3 种浓度的邻苯二甲酸酐标准溶液,各测定 3 次,计算其回收率,结果见表 3。

2.9 洗脱效率试验

表 3 准确度试验 ($n=3$)

样号	本底值 (μg)	加入值 (μg)	测得量 (μg)			平均值 (μg)	回收率 (%)
			1	2	3		
1	12.0	50	61.2	60.3	64.0	61.8	99.7
2	12.0	100	113.6	113.4	109.6	112.2	100.2
3	12.0	200	213.5	215.8	214.8	214.7	101.4

取 18 张玻璃纤维滤纸,分为 3 组,每组 6 支,各组分别用微量注射器加入 15、30、60 μg 邻苯二甲酸酐标准,洗脱后测定,同时测定空白,计算洗脱效率。3 种浓度平均洗脱效率分别为 97.0%、96.8%、98.2%,平均洗脱效率为 97.3%。

2.10 分析过程中的注意事项

由于邻苯二甲酸酐易水解成邻苯二甲酸,因此玻璃纤维滤纸及使用的采样瓶等玻璃器具使用时要保持干燥,溶剂不应含水,防止邻苯二甲酸酐水解使测定结果变低。样品瓶需含配套的实心瓶盖及隔垫,使用时要盖紧,以防止溶剂挥发而引起测定结果的改变。