

223-224.

- [4] 武建军, 李凡, 曹秀堂, 等. 急性药物中毒 235 例临床特征分析 [J]. 疑难病杂志, 2013, 12 (12): 941-943.
- [5] 周静, 陈曙, 李中杰, 等. 2612 例急诊科药物中毒病例调查 [J]. 卫生研究, 2005, 34 (1): 98-100.
- [6] 王艳荣, 韩志蕊, 张秋瓚. 老年患者舒乐安定中毒的临床特点

[J]. 中国工业医学杂志, 2013, 26 (5): 342-343.

- [7] 陈新谦, 金有豫, 汤光. 新编药理学 [M]. 17 版. 北京: 人民卫生出版社, 2011: 274.
- [8] 李焕德, 许树梧, 朱运贵, 等. 急性中毒毒物检测与诊疗 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000: 305-306.

气相色谱同时测定活性炭管中 26 种有机物浓度的不确定度评估

Uncertainty assessment of simultaneous determination of 26 organic compounds in activated carbon tube by gas chromatography

孙荣斌¹, 吴家兵¹, 张耕², 许兵¹

(1. 十堰市职业病防治院, 湖北 十堰 442000; 2. 武汉科技大学, 湖北 武汉 430000)

摘要: 按照《测量不确定度评定与表示》(JJF1059.1—2012), 采用气相色谱法同时检测活性炭管中 26 种毒物浓度的不确定度。26 种物质的相对不确定度范围为 2.68%~7.55%; 对不确定度影响最大的因子为解吸效率, 其次为空气体积。

关键词: 气相色谱法; 活性炭管; 不确定度; 同时测定

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2018)01-0067-04

DOI: 10.13631/j.cnki.zgggyx.2018.01.025

采用气相色谱同时测定空气中多种有机物的方法已有不少文献报道^[1,2], 近年来已逐渐用于实际工作。然而, 对于该方法不确定度的水平及其影响因素的研究还很不充分, 不利于实验室质量控制和方法的改进和提高。本单位在这方面进行了一定的探索^[2]。在工作实践中, 遇到共存毒物最多的是使用油漆和粘胶剂的工作场所, 本实验室对此类工作场所可能存在的 26 种有机物进行了测定, 并对其不确定度进行了评估, 以便为进一步改善工作质量提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器及测量条件

美国安捷伦 7890B 气相色谱仪 (FID 检测器), 安捷伦 7693 自动进样器; 色谱柱: DB-1 毛细管柱 (60 m×250 μm×1.00 μm); 2 ml、10 ml 容量瓶; 2 ml 具塞溶剂解吸瓶; QC-4 型大气采样器 (北京劳动保护科学研究所)。

1.2 材料与试剂

正己烷、正庚烷、正辛烷、丙酮、乙酸乙酯、丁酮、正壬烷、二氯甲烷、苯、三氯乙烯、四氯乙烯、三氯甲烷、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙酸丁酯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、丁醇、邻二甲苯、苯乙烯、环己酮、松节油、乙酸戊酯、环己烷、丙烯腈 (以上均为色谱纯), 由阿拉丁公司生产; CS₂ (色谱纯), 天津科密欧化学试剂有限公司生产。

1.3 标准溶液配制

将上述正己烷等 26 种物质用 500 μl 微量注射器分别加入含少量 CS₂ 的 10 ml 容量瓶中, 再用 CS₂ 定容到 10 ml 作为标准贮备液。在 5 个加有少量 CS₂ 的 2 ml 容量瓶分别加 0、20、40、60、80 μl 标准贮备液, 并用 CS₂ 定容到 2 ml 作为 26 种物质的标准系列。

1.4 色谱条件

初始柱温 40℃ 保持 2 min, 升温速率 2℃/min 到 70℃, 即刻调整升温速率 10℃/min 到 160℃ 保持 10 min; 汽化室温度 180℃; FID 温度 220℃; 分流比 20:1; 载气 (N₂) 压力 25 Psi; 氢气流量 30 ml/min, 空气流量 400 ml/min。

1.5 样品前处理

采样后的活性炭管使用 CS₂ 进行解吸。

1.6 样品检测

用测定标准系列的操作条件测定样品及空白活性炭管解吸液; 利用保留时间定性物质的种类, 利用峰面积和标准曲线计算解吸液浓度 (μg/ml)。

2 不确定度评定

2.1 数学模型的建立

26 种有机物浓度计算公式^[3]: $X = \frac{CV}{V_0 D}$

式中: X 为空气中有机物的浓度 (mg/m³); C 为解吸液的浓度 (μg/ml); V 为解吸液的体积 (ml); V_0 为空气采样标准体积 (L); D 为解吸效率。

2.2 不确定度来源分析

根据实验方法以及数学模型, 测量不确定度主要来源于标准溶液配制误差引起的不确定度分量 (u_1), 气相色谱仪重复性引起的待测样品峰面积误差的不确定度分量 (u_2), 移液管移取解吸液体积误差引起的不确定度分量 (u_3), 采样器、温度和气压引起采样体积误差的不确定度分量 (u_4), 解吸液解吸效率引起的不确定度分量 (u_5)。

2.3 不确定度分量的量化

在不确定度分量中, u_2 、 u_3 、 u_5 可以根据相关参数直接计算。 u_1 和 u_4 由于受多个因素的影响, 需要根据子分量的量化结果进一步计算。如 u_1 受 u_{11} 和 u_{12} 的影响, 而 u_{11} 则受 u_{111} 、 u_{112} 、 u_{113} 的影响。量化结果见表 1 和表 2。

收稿日期: 2017-01-05; 修回日期: 2017-04-17

作者简介: 孙荣斌 (1974—), 男, 副主任技师, 主要从事卫生检验工作。

通信作者: 吴家兵, 博士, E-mail: 386590143@qq.com。

表 1 不确定度分量 $u_1 \sim u_4$ 量化结果

分量	代表的不确定度来源	量化依据	计算公式 *	量化结果
u_1	标准溶液配制	由 u_{11} 、 u_{12} 合成 ^[4]	$u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2}$	1.18%
u_{11}	标准贮备液	由 u_{111} 、 u_{112} 、 u_{113} 合成 ^[4]	$u_{11} = \sqrt{u_{111}^2 + u_{112}^2 + u_{113}^2}$	0.66%
u_{111}	标准物纯度	色谱纯有机物的含量不低于 99.5%，最大允许误差为 0.5%	$u_{111} = 0.5\% / \sqrt{3}$	0.29%
u_{112}	500 μ l 微量注射器	500 μ l 微量注射器最大允许误差为 1% ^[5]	$u_{112} = 1.0\% / \sqrt{3}$	0.58%
u_{113}	10 ml 容量瓶	10 ml 容量误差为 ± 0.020 ml ^[5]	$u_{113} = 0.020 / 10 / \sqrt{3}$	0.12%
u_{12}	标准溶液系列	由 u_{11} 、 u_{121} 和 u_{122} 合成	$u_{12} = \sqrt{u_{11}^2 + u_{121}^2 + u_{122}^2}$	0.98%
u_{121}	50 μ l 微量注射器	50 μ l 微量注射器最大允许误差为 1% ^[5]	$u_{121} = 1\% / \sqrt{3}$	0.58%
u_{122}	2 ml 容量瓶	2 ml 容量瓶误差为 ± 0.015 ml ^[5]	$u_{122} = 0.015 / 2 / \sqrt{3}$	0.43%
u_2	气相色谱仪	经试验得出所使用的气相色谱仪定量重复性最大误差限为 0.6%	$u_2 = 0.6\% / \sqrt{3}$	0.35%
u_3	移液管	1 ml 移液管的容量误差为 ± 0.007 ml ^[5]	$u_3 = 0.007 / 1 / \sqrt{3}$	0.40%
u_4	采样体积	由 u_{41} 、 u_{42} 、 u_{43} 合成	$u_4 = \sqrt{u_{41}^2 + u_{42}^2 + u_{43}^2}$	1.69%
u_{41}	采样器	采样器检定证书给出的流量示值 200 ml/min 时相对误差为 0.3%	$u_{41} = 0.3\% / \sqrt{3}$	0.17%
u_{42}	采样温度	根据仪器检定证书，扩展不确定度 $U = 1^\circ\text{C}$ ，包含因子 $k = 2$ 。采样点温度为 30°C	$u_{42} = 1 / 30 / 2$	1.67%
u_{43}	大气压力表	根据仪器检定证书，气压表的扩展不确定度 $U = 0.4$ kPa，包含因子 $k = 2$ 。采样点大气压为 101.0 kPa	$u(P) = U / k = 0.4 / 2 = 0.20$ kPa $u_{43} = u(P) / (101.0 + 0.4)$	0.20%

注：*，来源于《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1—2012)，未单独给定 k 值的，按照矩形(均匀)分布，取 k 为 $\sqrt{3}$ ^[6]

表 2 不确定度分量 u_5 (解吸效率) 的量化结果

组分名称	加标浓度 ($\mu\text{g/ml}$)			解吸效率 (%)			平均解吸效率 (%)	u_5 (%)
	低	中	高	低	中	高		
丙酮	39.5	158.0	632.0	96.4	94.3	93.1	94.6	3.12
丙烯酸	3.1	12.4	49.6	95.1	94.0	91.3	93.5	3.77
二氯甲烷	35.7	142.8	571.2	94.4	93.5	94.7	94.2	3.35
丁酮	40.3	161.2	644.8	96.7	94.5	97.1	96.1	2.25
乙酸乙酯	45.0	180.0	720.0	96.1	95.5	97.3	96.3	2.14
正己烷	19.8	79.2	316.8	96.7	97.4	97.2	97.1	1.67
三氯甲烷	37.5	150.0	600.0	95.1	95.4	95.3	95.3	2.73
1,2-二氯乙烷	14.7	58.8	235.2	94.6	95.1	97.0	95.6	2.56
丁醇	24.3	97.2	388.8	87.3	89.7	85.4	87.5	7.24
苯	17.6	70.4	281.6	93.1	92.7	91.8	92.5	4.31
环己烷	15.6	62.4	249.6	95.1	98.2	97.7	97.0	1.73
三氯乙烯	17.7	70.8	283.2	97.1	95.3	96.6	96.3	2.12
正庚烷	20.5	82.0	328.0	95.4	97.2	97.7	96.8	1.87
甲苯	34.6	138.4	553.6	95.1	96.7	97.1	96.3	2.14
乙酸丁酯	35.3	141.2	564.8	95.4	95.7	96.1	95.7	2.46
正辛烷	20.6	82.4	329.6	95.7	95.8	97.7	96.4	2.08
四氯乙烯	37.2	148.8	595.2	95.3	96.6	97.4	96.4	2.06
乙苯	34.6	138.4	553.6	95.6	97.1	98.9	97.2	1.62
间二甲苯	34.6	138.4	553.6	90.2	91.0	89.7	90.3	5.60
对二甲苯	34.4	137.6	550.4	92.3	89.7	88.4	90.1	5.70
环己酮	18.4	73.6	294.4	90.4	89.9	84.5	88.3	6.77
苯乙烯	36.2	144.8	579.2	96.1	95.8	96.4	96.1	2.25
邻二甲苯	36.2	144.8	579.2	92.5	93.6	94.4	93.5	3.75
乙酸戊酯	35.0	140.0	560.0	95.6	94.7	93.4	94.6	3.14
正壬烷	21.0	84.0	336.0	95.1	96.7	97.1	96.3	2.14
松节油	34.4	137.6	550.4	92.3	95.5	93.8	93.9	3.54

注：实验测得 26 种物质解吸效率，按矩形(均匀)分布，取 k 为 $\sqrt{3}$ ^[6]，故 $u_5 = (1 - \text{平均解吸效率}) / \sqrt{3}$ ；解吸效率采用 GBZ210.4—2008^[7] 中 5.6.8 固体吸附剂管的解吸效率试验方法进行，解吸效率 = 测定物质的含量 / 加入物质的含量 $\times 100\%$

2.4 相对不确定度汇总

对合成相对不确定度贡献最大的分量是解吸效率,其次为采样体积。不确定度分量汇总表3。

2.5 合成相对不确定度和扩展不确定度的评定

表3中各不确定度分量互相独立,因此合成相对不确定度按以下公式^[6]: $u_c = \sqrt{\sum u_n^2}$ 。

扩展不确定度: $U = k \times u_c$, 取 $k = 2$, 对应的置信水平为95%。见表4。

表4 26种有机物相对不确定度和扩展不确定度

组分	相对不确定度 (u_c)	扩展不确定度 (U)	组分	相对不确定度 (u_c)	扩展不确定度 (U)
丙酮	3.78%	7.56%	甲苯	3.02%	6.04%
丙烯腈	4.33%	8.66%	乙酸丁酯	3.25%	6.50%
二氯甲烷	3.97%	7.94%	正辛烷	2.98%	5.96%
丁酮	3.10%	6.20%	四氯乙烯	2.96%	5.92%
乙酸乙酯	3.02%	6.04%	乙苯	2.68%	5.36%
正己烷	2.71%	5.42%	间二甲苯	5.99%	11.98%
三氯甲烷	3.46%	6.92%	对二甲苯	6.08%	12.16%
1,2-二氯乙烷	3.33%	6.66%	环己酮	7.10%	14.20%
丁醇	7.55%	15.10%	苯乙烯	3.10%	6.20%
苯	4.81%	9.62%	邻二甲苯	4.31%	8.62%
环己烷	2.74%	5.48%	乙酸戊酯	3.79%	7.58%
三氯乙烯	3.00%	6.00%	正壬烷	3.02%	6.04%
正庚烷	2.83%	5.66%	松节油	4.13%	8.26%

3 讨论

工业生产中使用油漆、粘胶剂的工作场所较多,如汽车、家具生产中的涂装环节需要使用油漆,鞋类、箱包生产中需要使用粘胶剂。油漆、粘胶剂是复杂的混合物,因生产厂家、生产批次不同,其化学成分有所差异。原料生产厂家常常以保密为由不提供具体、完整的组成成分,或仅提供商品名而不提供化学名,职业卫生服务机构在实际工作中难以获知具体化学物质组成。一些科研单位和职业卫生服务机构利用气相色谱仪开展了同时测定多种有机化学物的探索,并已逐渐用于实际工作。虽然已有一些文献报道了气相色谱检测空气中某种有机物浓度的不确定度,但绝大多数报道仅限于某种单一化学物不确定度。在同时测定多达26种化学物的情况下,不确定度水平如何、是否有其特殊性,则还缺乏相应的评估,不利于指导检测工作的实践。

3.1 不确定度的一般水平

本次研究获得了在同时测定的情况下26种有机物的不确定度水平,其相对不确定度范围在2.68%~7.55%。与文献报道的单一组分检测的不确定度比较基本相近。有文献报道苯、甲苯的相对不确定度为5.7%和5.2%^[8]、苯乙烯6.63%^[9]、丙酮为3.0%^[10]。

3.2 不同物质不确定度的差异及其原因

本次26种物质的不确定度各不相同,根据计算过程分析,不同物质不确定度的差异主要来自于解吸效率的不同。乙苯的解吸效率最高(97.2%),因而具有最低的不确定度;与之相反,丁醇解吸效率最低(87.5%),因而具有最高的不

表3 不确定度分量汇总

分量 (u_n)	不确定度来源	评定方法/分布	相对不确定度分量
u_1	标准溶液	B类/矩形分布	1.18%
u_2	仪器重复性	B类/矩形分布	0.35%
u_3	移液管	B类/矩形分布	0.40%
u_4	采样体积	B类/矩形分布	1.69%
u_5	解吸效率	B类/矩形分布	1.62%~7.24%

确定度。

3.3 不确定度的来源

测量结果的不确定度除来源于解吸效率外,还来源于其他影响因素。由于26种有机物标准溶液的配制及测量操作过程相似,因而产生的不确定度分量都有标准溶液、解吸效率、移液管、仪器重复性、采样体积等几部分。这些分量及其影响因素基本上考虑了测定过程中随机效应和系统效应所产生的测定结果不确定度。

3.4 不确定度的控制方法

从实验的各个环节看,控制不确定度的关键环节为掌握适当的环境温度及解吸时间以提高解吸效率^[11]、增加采样体积、在标准溶液使用过程中获得准确度高的储备液、在测定前选择精密度高的仪器。

3.5 本研究的局限性

本次研究仅针对采样后实验室测定部分的不确定度分析。除实验室因素外,不确定度还受工作场所采样效率的影响。而采样效率又受吸附剂容量、气体温湿度、采样时间、采样流速、气象条件、穿透容量的影响^[12]。在考虑采样效率的情况下,不确定度水平在本研究基础上会有一定程度的增加。这些情况值得在后续研究中加以探索。

受研究条件所限,本次研究未与单一化合物解吸效率测定结果比较。据文献报道^[13],共存物对乙苯的解吸效率无影响,正己烷单独测定时解吸效率为97.6%^[14]。本研究26种物质共存时解吸效率为97.1%,两者相对偏差(以单独测定时解吸效率为基准)为-0.51%;共存物苯、甲苯、邻二甲

苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯的解吸效率分别为 99.0%、99.6%、96.7%、98.5%、98.1%、97.7%、92.3%^[15]，本研究中对对应解吸效率分别为 92.5%、96.3%、93.5%、90.3%、90.1%、97.2%、96.1%，两者相对偏差（以 7 种芳香烃化合物共存时解吸效率为基准）为 -6.57%、-3.31%、-3.31%、-8.32%、-8.15%、-0.51%、4.12%。多种化合物在活性炭管中的解吸效率是否会互相影响还需进一步验证。

不确定度评定多采用平铺式排列，本文采用表格式，各分量之间的关系更加清晰明了，是一种新的尝试，可供基层实验室在实践中参考。

参考文献：

- [1] 唐洪, 年娟, 汤权, 等. 气相色谱法同时测定工作场所中甲醇和苯系物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (2): 289-290.
- [2] 许兵, 张耕, 祁成, 等. 工作场所空气中 26 种有机物气相色谱同时分离定性方法探讨 [J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25 (11): 1716-1718.
- [3] GBZ/T160, 工作场所空气有毒物质测定方法 [S].
- [4] JJF 1059.2—2012, 用蒙特卡洛法评定测量不确定度 [S].
- [5] JJF 196—2006, 常用玻璃量具检定规程 [S].
- [6] JJF 1059.1—2012, 测量不确定度评定与表示 [S].

- [7] GBZ/T210.4—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].
- [8] 宋建武, 文新宇, 许智林, 等. 气相色谱法测定室内空气中苯系物的不确定度分析 [J]. 湖南工业大学学报 (社会科学版), 2005, 10 (5): 21-23.
- [9] 徐彦, 顾竹琳, 孙玉凤, 等. 工作场所空气中苯乙炔气相色谱分析的不确定度评定 [J]. 环境与职业医学, 2010, 27 (7): 422-424.
- [10] 周俊, 许伟, 王勇. 气相色谱法测定空气中丙酮的不确定度评定 [J]. 广东化工, 2011, 38 (10): 157-158.
- [11] 黄振荣, 温尔文, 卢启冰, 等. 二甲苯、丙酮、三氯甲烷不同温度时间解吸效率研究 [J]. 现代预防医学, 2005, 32 (11): 119-120.
- [12] 赵永刚, 章勇, 孙玉霞, 等. 空气中苯系物采样效率测试方法 [J]. 科技创新导报, 2013, 10 (34): 207-208.
- [13] 黄雪祥, 杭世平. 活性炭采集空气中乙苯的溶剂解吸及气相色谱测定方法的研究 [J]. 卫生研究, 1989, 18 (4): 1-3.
- [14] 杨丽君, 朱琳, 祁广建. 溶剂解吸毛细管气相色谱法测定居住区大气中正己烷 [J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21 (6): 1355-1356.
- [15] 苏结纬. 活性炭管中芳香烃化合物解吸效率测定 [J]. 海峡预防医学杂志, 2014, 20 (3): 49-50.

ICP-AES 法测定工作场所空气中三乙基铝转化物 (以铝计)

Determination of triethylaluminium conversion products in the air (as aluminium) in workplace by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

李小娟, 刘德晔, 朱宝立, 吴健, 周长美

(江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

摘要: 微孔滤膜采集空气中三乙基铝转化物 (以铝计), 加酸消解后, 用电感耦合等离子体发射光谱法测定三乙基铝空气转化物中含铝量, 以间接获得三乙基铝释放到空气的浓度。铝浓度在 0~100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围线性关系良好, 线性方程为 $y=863.4x+98.9$, 相关系数 $r=0.9995$, 检出限为 0.19 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。若采集 45 L 空气样品, 则最低检出浓度分别为 0.04 mg/m^3 。相对标准偏差 (RSD) 2.9%~6.5%, 平均采样效率 100.0%, 平均消解效率 93.3%~103.9%。

关键词: 三乙基铝; 工作场所空气; 酸消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: R134.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2018)01-0070-03

DOI:10.13631/j.cnki.zgggyx.2018.01.026

三乙基铝, CAS 号 97-93-8, 常温常压下为无色透明液体, 具有强烈的霉烂气味。其化学性能活泼, 与氧、水、酸、

卤素、醇、胺类均发生剧烈反应。

三乙基铝属于烷基铝类, 美国工业卫生学家委员会 (ACGIH) 及美国国立职业安全与健康研究所 (NIOSH) 规定, 烷基铝 (以铝计) 的时间加权平均容许浓度 (TWA) 为 2 mg/m^3 ^[1]。我国还没有规定工作场所空气中有关三乙基铝等烷基铝类的职业接触限值。

在美国《化学危害袖珍指南》^[2]中, 烷基铝是作为铝来测定, 测定方法有 NIOSH 7300、7301、7303、7013^[1]。NIOSH 7300、7301、7303 均使用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES), 空气样品用纤维素酯膜采样经酸消化后测定, 其中 NIOSH 7300 采用 4:1 硝酸高氯酸混合酸消化, NIOSH 7301 采用 1:3 硝酸盐混合酸消化, NIOSH 7303 采用先盐酸后硝酸消化; 而 NIOSH 7013 使用火焰原子吸收法 (一氧化碳-乙炔火焰) 测定, 空气样品用纤维素酯膜采样, 经硝酸消化后测定。

目前我国已有工作场所空气中三乙基铝的电感耦合等离子体质谱仪测定方法的文献报道^[3], 样品采用微孔滤膜采样, 硝酸-高氯酸混合液消化测定, 但报道中未见有采样效率、消解效率、样品稳定性实验数据, 也未有工作场所空气中有关三乙基铝等烷基铝类的国家标准测定方法。三乙基铝接触空

收稿日期: 2017-01-17; 修回日期: 2017-06-08

基金项目: 江苏省医学领军人才项目 (LJ201130)

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。

通信作者: 朱宝立, 主任医师, E-mail: zhubl@jscdc.cn。