

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%<sup>[15]</sup>，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烯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  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。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  $\text{mg}/\text{m}^3$ <sup>[1]</sup>。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》<sup>[2]</sup>中, 烷基铝是作为铝来测定, 测定方法有 NIOSH 7300、7301、7303、7013<sup>[1]</sup>。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<sup>[3]</sup>, 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。

气立即转化为氧化铝或氢氧化铝,不能直接测定,本文通过测定三乙基铝空气转化物的方式可间接获得三乙基铝释放到空气的浓度。用微孔滤膜采集三乙基铝空气转化物,加酸消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定,根据元素响应值进行定量(以铝计),其线性关系良好,方法检出限、采样效率、解吸效率、精密密度等指标均令人满意。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

可控温电热板;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES);采样夹,滤料直径40 mm和37 mm;小型塑料采样夹,滤料直径25 mm;空气采样器,流量0~3 L/min和0~10 L/min;具塞刻度试管,10 ml;容量瓶,100 ml;锥形瓶,100 ml。

### 1.2 试剂

硝酸,  $\rho_{20} = 1.42$  g/ml,优级纯或高纯;消解液:浓硝酸;硝酸溶液,10% (v/v);标准溶液:国家认可的铝单元元素溶液1 000  $\mu\text{g/ml}$  铝标准应用液,国家认可的铝单元元素溶液1 000  $\mu\text{g/ml}$  铝离子溶液。

### 1.3 仪器条件

入射功率1 200 W,辅助器流量1.5 L/min,载气压力0.7 MPa,等离子气流量15 L/min,测定波长396.1 nm。

### 1.4 采样

在采样现场用装好微孔滤膜的采样夹以定点或个体采样方式,3 L/min流量采集15 min空气样品或以1 L/min流量采集1 h空气样品。采样后将微孔滤膜的接尘面朝里对折两次,置于清洁塑料袋或纸袋内运输和保存。室温下,样品可保存7 d。

### 1.5 分析步骤

**1.5.1 标准曲线的绘制** 至少取5只具塞刻度试管,分别加入0~1 ml铝标准应用液,加10%硝酸溶液至10 ml,配成0~100  $\mu\text{g/ml}$ 浓度范围的铝标准系列。在分析线396.1 nm,调节电感耦合等离子体发射光谱仪至最佳工作状态,测定标准系列,每个浓度重复测定3次,以测得的发射光强度值均值对相应的铝浓度( $\mu\text{g/ml}$ )绘制标准曲线或计算回归方程。

**1.5.2 样品处理** 将采样后的微孔滤膜放入三角烧瓶中,加入3 ml消解液,盖上表面皿,在电热板上加热(160°C左右)消解20 min,立即取下稍冷,并定量转移入具塞刻度试管中,稀释至10 ml,摇匀,样品消解液供测定。若样品消解液中铝

浓度超过测定范围,用10%硝酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

**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,测得的样品值减去空白对照后由回归方程计算样品中铝浓度。

### 1.6 计算

$$\text{空气中三乙基铝转化物(以铝计)的浓度 } C = \frac{10 m}{V_0}$$

式中: $C$ —空气中三乙基铝转化物(以铝计)的浓度,  $\text{mg/m}^3$ ;  $m$ —测得样品溶液中三乙基铝转化物(以铝计)的浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;  $V_0$ —标准采样体积, L。

## 2 结果

### 2.1 三乙基铝在空气中的存在形式

三乙基铝化学性能活泼,对微量的氧极其灵敏,接触空气会冒烟自燃;遇水强烈分解,放出大量易燃的烷烃气体和热量,易引起燃烧爆炸。接触空气立即以转化物(氧化铝或氢氧化铝)形式存在,遇氧的转化物为氧化铝<sup>[4]</sup>,是难溶于水的白色固体,无臭、无味、质极硬,易吸湿而不潮解(灼烧过的不吸湿),几乎不溶于水及非极性有机溶剂。三乙基铝在空气中遇水的转化物为氢氧化铝<sup>[1]</sup>,是白色结晶粉末,不溶于水和醇,能溶于无机酸和氢氧化钠溶液。三乙基铝空气转化物氧化铝及氢氧化铝在空气中均以气溶胶状态存在。

### 2.2 标准曲线与线性范围

配制浓度0、5、10、20、50、100  $\text{mg/L}$ 铝标准系列溶液,在线内标溶液为锆(Zr)标准溶液(20  $\text{mg/L}$ )。将仪器调节至最佳测定状态,每种浓度重复测定3次,以测得的发射均值对铝的浓度( $\mu\text{g/ml}$ )进行回归分析。得出回归方程  $y = 863.4x + 98.9$ ,相关系数  $r = 0.9995$ ,线性范围0~100  $\mu\text{g/ml}$ 。

### 2.3 检出限和最低检出浓度

对浓度为0.1  $\mu\text{g/ml}$ 的标准溶液连续测定11次,以3倍标准差计算方法检出限为0.19  $\mu\text{g/ml}$ ,以10倍标准差计算方法定量下限为0.63  $\mu\text{g/ml}$ 。当采集体积为45 L,消解液体积为10 ml时,最低检出浓度为0.04  $\text{mg/m}^3$ ,最低定量浓度为0.14  $\text{mg/m}^3$ 。

### 2.4 精密度试验

**2.4.1 批内精密度** 取18张空白滤膜,分为3组,每组6张,分别加入20、40、80  $\mu\text{g/ml}$ 剂量的标准溶液,放置过夜后测定。相对标准偏差(RSD)为2.9%~5.1%。见表1。

表1 批内精密度试验( $n=6$ )

| 添加浓度<br>( $\mu\text{g/ml}$ ) | 测得浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ ) |      |      |      |      |      | 平均浓度<br>( $\bar{x} \pm s$ , $\mu\text{g/ml}$ ) | RSD  |
|------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|--|------|
|                              | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |  |      |
| 20                           | 21.3                      | 20.9 | 20.2 | 22.0 | 21.4 | 20.7 | 21.0   | 2.9% |
| 40                           | 39.1                      | 43.0 | 39.5 | 42.4 | 39.3 | 38.2 | 40.2   | 4.8% |
| 80                           | 86.3                      | 80.1 | 78.8 | 77.6 | 76.0 | 74.7 | 78.9   | 5.1% |

**2.4.2 批间精密度** 在空白滤膜上分别加入铝标准储备液,添加浓度同批内精密度,在3 d内测定6次,代入当日制作的

标准曲线,计算含量,RSD为5.8%~6.5%。见表2。

表2 批间精密度试验结果 (n=6)

| 添加浓度<br>( $\mu\text{g/ml}$ ) | 测得浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ ) |      |      |      |      |      | 平均浓度<br>( $\bar{x}\pm s$ , $\mu\text{g/ml}$ ) | RSD  |
|------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|---|------|
|                              | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |   |      |
| 20                           | 20.2                      | 19.8 | 20.9 | 18.6 | 18.9 | 17.8 | 19.4  | 5.8% |
| 40                           | 42.7                      | 39.1 | 38.4 | 42.3 | 36.9 | 38.3 | 39.6  | 5.9% |
| 80                           | 83.8                      | 69.7 | 73.7 | 79.7 | 79.5 | 75.8 | 77.0  | 6.5% |

## 2.5 消解效率试验

取18份滤料,分为3组,每组6份,分别加入一定量的混合标准溶液,放置过夜。次日按样品前处理的方法进行消

解,同时作滤料空白,计算消解效率。实验结果表明,消解效率为93.3%~103.9%,RSD为2.0%~4.7%。见表3。

表3 消解效率试验结果 (n=6)

| 理论加<br>入量( $\mu\text{g}$ ) | 实测含量 ( $\mu\text{g}$ ) |       |       |       |       |       | 平均实测<br>含量( $\mu\text{g}$ ) | 平均消解<br>效率(%) | RSD  |
|----------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|---------------|------|
|                            | 1                      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                             |               |      |
| 180                        | 184.1                  | 185.3 | 182.8 | 193.2 | 187.6 | 189.3 | 187.0                       | 103.9         | 2.0% |
| 350                        | 350.4                  | 339.8 | 331.2 | 344.6 | 338.8 | 376.3 | 346.8                       | 99.1          | 4.5% |
| 750                        | 725.1                  | 718.3 | 714.0 | 713.8 | 692.1 | 635.9 | 700.0                       | 93.3          | 4.7% |

## 2.6 采样效率试验

在通风橱中将含三乙基铝25%的己烷溶液滴加至一烧杯中,将两个装有微孔滤膜的采样夹串联采集烧杯中空气,短时间采样以3.0 L/min采样流量采集15 min,长时间采样以

1.0 L/min采样流量采集60 min,各重复采样6个,按测定方法测定前张、后张微孔滤膜中铝含量。实验结果显示在该浓度范围内,采样效率均为100%,见表4。

表4 采样效率试验

| 空气浓度 (以铝计)<br>( $\mu\text{g}$ ) | 采样流速<br>(L/min) | 采样时间<br>(min) | 前段测定值<br>( $\mu\text{g}$ ) | 后段测定值<br>( $\mu\text{g}$ ) | 采样效率<br>(%) | 空气浓度 (以铝计)<br>( $\mu\text{g}$ ) | 采样流速<br>(L/min) | 采样时间<br>(min) | 前段测定值<br>( $\mu\text{g}$ ) | 后段测定值<br>( $\mu\text{g}$ ) | 采样效率<br>(%) |
|---------------------------------|-----------------|---------------|----------------------------|----------------------------|-------------|---------------------------------|-----------------|---------------|----------------------------|----------------------------|-------------|
| 11.10                           | 3.0             | 15            | 499.0                      | 未检出                        | 100         | 12.00                           | 1.0             | 60            | 719.0                      | 未检出                        | 100         |
| 9.80                            | 3.0             | 15            | 440.8                      | 未检出                        | 100         | 12.30                           | 1.0             | 60            | 738.2                      | 未检出                        | 100         |
| 8.51                            | 3.0             | 15            | 383.1                      | 未检出                        | 100         | 7.66                            | 1.0             | 60            | 459.6                      | 未检出                        | 100         |
| 6.16                            | 3.0             | 15            | 277.2                      | 未检出                        | 100         | 6.56                            | 1.0             | 60            | 393.7                      | 未检出                        | 100         |
| 6.33                            | 3.0             | 15            | 284.8                      | 未检出                        | 100         | 4.00                            | 1.0             | 60            | 240.1                      | 未检出                        | 100         |
| 5.59                            | 3.0             | 15            | 251.7                      | 未检出                        | 100         | 3.76                            | 1.0             | 60            | 225.9                      | 未检出                        | 100         |

## 2.7 稳定性试验

将24张微孔滤膜分成4组,每组6张,均加入400  $\mu\text{g}$ 的铝标准储备液,1组当天测定,3组在常温下保存,于第3、

5、7天消解测定,常温下保存的样品测定值第3天上升0.8%,第5天、第7天下降率分别为5.8%、5.1%,表明样品在常温下可保存7天。见表5。

表5 稳定性试验结果

| 测定时间 | 测定值 ( $\mu\text{g}$ ) |       |       |       |       |       | 平均值<br>( $\mu\text{g}$ ) |
|------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|
|      | 1                     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |
| 当天   | 447.0                 | 391.2 | 383.6 | 422.8 | 369.4 | 383.1 | 399.5                    |
| 第3天  | 390.8                 | 430.4 | 394.6 | 424.2 | 393.1 | 381.8 | 402.5                    |
| 第5天  | 384.1                 | 391.2 | 386.7 | 365.0 | 374.2 | 357.7 | 376.5                    |
| 第7天  | 382.0                 | 386.7 | 395.2 | 371.1 | 371.8 | 367.3 | 379.0                    |

## 2.8 干扰试验

本方法可能存在各金属元素间的光谱干扰,通过之前的光谱优化和选择,既保证测定元素的光谱强度符合要求,又避免各分析线之间的相互干扰。

另外通过加入10  $\mu\text{g/ml}$  Ag、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cu、Cs、Cr、Fe、Ga、Zn、K、Li、Mg、Na、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Tl、U、V、Zn等元素,未发现对待测元素有明显干扰。

## 参考文献:

[1] National institute for occupational safety and health (NIOSH). NIOSH

manual of analytical methods, 4th ed [G]. Cincinnati: NIOSH, 2003.

[2] National institute for occupational safety and health (NIOSH). Aluminum (soluble salts and alkyls, as Al) [EB/OL]. <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0024.html>.

[3] 郭瑞娣. 工作场所中三乙基铝的测定方法探讨[J]. 江苏预防医学, 2008, 19(1): 58-59.

[4] 韩运旺, 尤恩喜. 三乙基铝生产与应用[A]. 第八届石油化工催化会议论文集[C]. 2001: 524-529.