[5] Chen YC, Chen MH. Mercury levels of seafood emmonly eonsumed in Taiwan [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2006, 14 (4): 373-378.
[6] 娄淑艳, 李连重, 申振元, 等. 化妆品使用人员 76 例尿汞含量调查 [J]. 职业与健康, 2006, 22 (18): 1478.
[7] 钟丽萍, 秦少珍, 李美雄, 等. 628 例美白化妆品使用人员尿汞含量分析 [J]. 广西医学, 2009, 31 (4): 570-571.

工作场所空气中硝基苯气相色谱测定方法的改进

Improvement on the determination of nitrobenzene in air of workplace using gas chromatography

周洁琼

(沈阳国资职业卫生技术服务有限公司, 辽宁 沈阳 110026)

摘要: 对工作场所空气中硝基苯的气相色谱测定方法进行改进, 以乙醇正己烷替代甲醇苯进行标准溶液配制和样品处理, FFAP 柱分离, 电子捕获检测器检测。实验改进后, 硝基苯在 0.004 ~ 2.0 μg/ml 范围内呈线性关系, 解吸效率 > 90%, 相对标准偏差 < 10%。本法所选试剂毒性低且用量少, 适合工作场所空气中硝基苯的测定, 为进一步研究工作场所其他芳香族硝基化合物提供了参考依据。

关键词: 硝基苯; 气相色谱; 乙醇正己烷; 解吸效率

中图分类号: O657.7; R134.4 **文献标识码**: B

文章编号: 1002-221X(2018)04-0302-02

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2018.04.018

硝基苯是一种无色或微黄色、具有苦杏仁味的油状液体, 其作为有机合成的原料以及重要的有机中间体, 被广泛用于化工、炸药、染料、农药、医药等领域。硝基苯可经呼吸道和皮肤进入人体, 主要损害呼吸系统和肝脏, 现已被我国环保总局和美国环境保护署(EPA)列为优先控制的污染物[1~2]。

目前, 我国国家职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 第 146 部分: 硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯》(GBZ/T 300.146—2017) 中所使用的解吸液为 5% 甲醇苯[3], 试剂毒性较大, 苯试剂中还含有极少量的硝基苯, 易带来干扰[4]。本文采用 5% 乙醇正己烷作为解吸液, GC-ECD 检测, 旨在建立一种低毒、准确、应用范围广的测定方法。

1 材料与方法

1.1 原理

工作场所空气中蒸气态硝基苯用溶剂解吸型硅胶管采集, 5% 乙醇正己烷溶液解吸进样, 经气相色谱 FFAP 毛细柱分离, 电子捕获检测器 (ECD) 检测, 以保留时间定性, 外标法峰面积定量。

1.2 仪器

GC-2010plus, 配有电子捕获检测器 (日本岛津公司); FFAP 毛细管色谱柱 (30 m×0.53 mm×1.00 μm, Kromat 公司); XK96-3 型微量振荡器 (江苏新康医疗器械有限公司)。

1.3 材料与试剂

GH-1 型硅胶管 (溶剂解吸型, 内装 200 mg/100 mg 硅胶, 盐城市思锐电子仪器有限公司); 硝基苯 (色谱纯, 成都艾科达化学试剂有限公司); 正己烷 (色谱纯, 天津市四友精细化学品有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 色谱检查无干扰峰。5% 乙醇正己烷溶液: 5 ml 无水乙醇用正己烷稀释至 100 ml。

1.4 分析步骤

1.4.1 气相色谱条件 柱温 200℃, 气化室温度 250℃, 检测室温度 280℃, 载气为高纯氮气, 柱流量 4.78 ml/min, 灯电流 1.00 nA, 进样方式为分流模式, 分流比 21∶1。

1.4.2 标准溶液的配制 加 5 ml 解吸液于 10 ml 容量瓶中, 用微量注射器准确加入 10.0 μl 硝基苯 (在 20℃, 1 μl 硝基苯为 1.203 7 mg), 解吸液稀释至刻度, 此溶液为标准储备溶液。临用前, 用解吸液稀释成 2.0 μg/ml 标准溶液, 配制 0.5、0.9、1.4、2.0 μg/ml 硝基苯标准系列, 进样 1.0 μl, 重复 3 次。

1.4.3 样品处理 将前后段硅胶分别放入溶剂解吸瓶中, 各加入 1.0 ml 解吸液, 封闭后, 于微量振荡器上振荡 30 min, 解吸液供测定。

1.4.4 解吸效率计算 解吸效率 E 为被解吸下来的待测物量占固体吸附剂上吸附的待测物总量的百分数。计算公式:

$$E=\frac{m}{M}\times 100\%$$

式中: E—解吸效率,%; m—测得的硝基苯含量, μg; M—加入的硝基苯含量, μg。

2 结果

2.1 解吸液的选择

根据硝基苯的理化性质, 本实验选择毒性相对小的正己烷和 5% 乙醇正己烷作为解吸液, 样品振摇 1 min, 静置 30 min。由表 1 可见, 单纯用正己烷解吸硝基苯, 效果不佳, 少量乙醇的加入显著影响硝基苯的解吸效率。这是由于乙醇为极性化合物, 可调整解吸液的极性。根据相似相溶原理, 能够更有利于硝基苯的解吸, 并且解吸液中乙醇和正己烷对目标化合物测定均无干扰。因此, 选择 5% 乙醇正己烷溶液作为本方法的解吸液。

表 1 两种解吸液效果比较

解吸液	测定值 (μg)	加标量 (μg)	解吸效率 (%)
正己烷	0.466	1.083	43.0
5% 乙醇正己烷	0.823	1.083	76.0

收稿日期: 2018-05-02; **修回日期**: 2018-07-10

作者简介: 周洁琼 (1985—), 女, 工程师, 从事职业卫生检测工作。

2.2　解吸方式

本实验选定解吸液为 5%乙醇正己烷溶液，选择常规方式（振摇 1 min，静置 30 min）和振荡解吸（在微量振荡器上振荡 30 min）两种解吸方法。由表 2 可见，在其他条件不变时，振荡解吸可以显著提高硝基苯的解吸效率，故选择振荡解吸进行本方法的样品处理。

表 2　两种解吸方式效果比较

方式	测定值（μg）	加标量（μg）	解吸效率（%）
常规	0.823	1.083	76.0
振荡解吸	0.998	1.083	92.2

2.3　线性范围和检出限

按照 1.4.2 方法配制标准溶液，所得标准曲线线性方程 $y=28\ 589.6x+2\ 010.17$，相关系数 $r=0.999\ 3$，以 3 倍噪声计算其检出限为 0.004 μg/ml，定量下限为 0.013 μg/ml，测定范围 0.004~2.0 μg/ml，以采集 3 L 空气样品计算最低检出浓度为 0.001 mg/m^3，最低定量浓度为 0.004 mg/m^3。

2.4　解吸效率及精密度

对空白硅胶管进行高、中、低 3 个浓度水平的加标回收实验，分别取浓度为 1 203.7 μg/ml 的硝基苯标准贮备液 0.6 μl、0.9 μl、1.4 μl，添加到空白硅胶管中，3 d 中每个浓度每天进行 6 次重复测定，取加标后硅胶管按照 1.4.3 进行样品处理，进样 1.0 μl，计算解吸效率与相对标准偏差。由表 3 可知，硝基苯低、中、高各浓度解吸效率在 91%~96%之间，批间精密度（RSD）为 3.5%，说明本方法解吸效率高，重现性好，可用于工作场所空气中硝基苯的检测。

表 3　解吸效率与批间精密度实验结果　　μg/ml

理论浓度	第 1 天测定浓度								第 2 天测定浓度						第 3 天测定浓度						批间精密度 RSD（%）
	1	2	3	4	5	6	平均值	解吸效率（%）	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
0.722	0.706	0.698	0.634	0.680	0.659	0.664	0.674	93.4	0.701	0.654	0.641	0.632	0.646	0.608	0.602	0.664	0.551	0.603	0.609	0.631	6.2
1.083	0.987	0.975	0.981	1.043	0.980	0.981	0.991	91.5	0.987	0.972	0.985	0.975	0.979	0.952	0.948	0.907	0.863	0.841	0.831	0.835	6.6
1.685	1.65	1.642	1.649	1.542	1.569	1.589	1.607	95.4	1.615	1.549	1.521	1.489	1.469	1.578	1.564	1.451	1.423	1.409	1.432	1.388	5.6

3　结论

本研究是基于国标改进而成，避免了高毒试剂苯，解吸效率>91%，硝基苯在 0.004~2.0 μg/ml 内呈现良好的线性关系，检出限为 0.004 μg/ml，定量下限为 0.013 μg/ml，以采集 3 L 空气样品计算最低检出浓度为 0.001 mg/m^3，最低定量浓度为 0.004 mg/m^3，批间精密度 3.5%，均满足工作场所空气中硝基苯测定方法的要求，具有试剂低毒、准确、灵敏度高、操作简便等优点，适合工作场所空气中硝基苯的测定。

参考文献：

[1] GBZ/T 203—2007，高毒物品作业岗位职业病危害告知规范［S］.

[2] Albert RE. Carcinogen risk assessment in the U. S. environment protecion agency［J］. Crit Rev Toxicol，1994（24）：75-85.

[3] GBZ/T 300.146—2017，工作场所空气有毒物质测定 第 146 部分：硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯［S］.

[4] 杨丽莉，胡恩宇，母应峰. 环境空气中痕量硝基苯测定方法研究［J］. 化学分析计量，2007，16（5）：51-52.

《中国工业医学杂志》第五届编委会（2015 年）

顾　　问：周安寿　赵金垣

主　　编：阎　波

副 主 编：曹明琳

常务委员：（按笔画顺序排序）

毛丽君　刘移民　孙金凯　孙承业　孙道远　汤乃军　朱宝立　陈　杰　邹和建　赵立强　凌瑞杰　阎　波　曹明琳　黄德寅　菅向东

委　　员：（按笔画顺序排序）

丁日高　毛丽君　毛　翎　牛　侨　王龙义　王忠旭　王海兰　王海玲　刘吉祥　刘　军　刘移民　刘　璠　任早亮　孙全富　孙金凯　孙承业　孙道远　汤乃军　闫慧芳　朱宝立　陈　杰　陈葆春　杜永锋　杜艳秋　何玉红　何　芳　匡兴亚　李晓军　邵　华　吴永会　肖云龙　肖　芸　杨爱初　余善法　张凤林　张建余　周志俊　邹伟明　邹和建　金亚平　林丽颖　姜向阳　赵立强　赵春香　夏昭林　凌瑞杰　阎　波　袁聚祥　曹明琳　黄先青　黄德寅　菅向东　章敏华　董定龙　彭珊茁