

· 监测与检验 ·

工作场所空气中呋喃的溶剂解吸-气相色谱测定法

Determination of furan in workplace air by solvent desorption-gas chromatography

王敏

(武汉市职业病防治院, 湖北 武汉 430015)

摘要: 采用活性炭管采集样品, 乙醇解吸, FFAP 毛细管柱分离, 氢焰离子化检测器, 以保留时间定性、峰面积定量测定空气中呋喃浓度。本方法在 0~2.18 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内线性相关系数 $r=0.999\ 9$, 检出限 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 定量下限 0.04 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 批间精密度 0.8%~2.6%, 批内精密度 0.4%~2.3%, 平均解吸效率 95.8%, 平均加标回收率为 99.2%, 以采集 1.5 L 空气计算的最低定量浓度为 0.03 mg/m^3 。该方法灵敏度高、精密度好、检出限低, 可以满足工作场所空气中呋喃的职业卫生评价标准要求, 具有应用及推广价值。

关键词: 工作场所; 呋喃; 溶剂解吸; 气相色谱

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2020)03-0264-02

DOI: 10.13631/j.cnki.zggggyx.2020.03.021

我国《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2.1—2007)中明确规定工作场所空气中呋喃的时间加权平均容许浓度(PC-TWA)为 0.5 mg/m^3 ^[1]。根据《工作场所空气有毒物质测定—杂环化合物》(GBZ/T160.75—2004)测定呋喃时用热解吸-气相色谱法, 本文采用乙醇做解吸液的溶剂解吸-气相色谱法测定呋喃表现出了极低的空白和良好的解吸分离效果, 现报告如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 气相色谱仪 GC-2010/AOC-20i+s (日本岛津), 氢焰离子化检测器(FID), FFAP 毛细管柱(0.53 mm×30 m, 0.25 μm); 仪器操作条件: 柱温 55℃, 汽化室温度 150℃, 检测室温度 150℃, 载气(氮气)柱流量 4 ml/min, 分流比 2:1; 活性炭管, 溶剂解吸型, 内装 100 mg/50 mg 活性炭; 溶剂解吸瓶, 1.5 ml; 微量注射器, 10 μl 、25 μl ; 移液管, 1 ml。

基金项目: 2018 年度职业危害识别与控制湖北省重点实验室开放基金项目(OHIC2018G07); 2017 年度职业危害识别与控制湖北省重点实验室开放基金项目(OHIC2017G12)

作者简介: 王敏(1978—), 女, 硕士, 副主任技师, 从事职业卫生理化检测工作。

试剂: 色谱纯呋喃(批号: E1620065, 纯度 $\geq 99.5\%$), 上海阿拉丁工业有限公司; 分析纯无水乙醇(批号: 20170424), 郑州派尼化学试剂厂; 色谱纯二硫化碳(批号: 20170308), 北京大力宏业科技有限公司; 色谱纯甲醇(批号: 20170308), 美国 TEDIA 试剂公司。

1.2 方法

1.2.1 标准曲线的绘制 取色谱纯呋喃 20 μl 于 1 ml 分析纯无水乙醇中, 配制成浓度 18.56 mg/ml 的标准储备液, 取储备液 10 μl 于 1 ml 无水乙醇中, 配制成浓度 183.76 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准应用液, 分别取标准应用液 1、4、8 和 12 μl 于 1 ml 分析纯无水乙醇中, 配制成浓度 0.18、0.73、1.46 和 2.18 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的呋喃标准溶液系列。按照仪器操作条件, 将气相色谱仪调节至最佳测定状态, 进样 1 μl , 测定标准系列, 每个浓度重复测定 3 次, 以测得的峰面积均值对应呋喃浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

1.2.2 检出限测定 分别取标准应用液 0.5 μl 加入 10 支活性炭管中(加标量 0.09 μg), 放置过夜, 用 1 ml 无水乙醇解吸, 进样 1 μl 测定, 计算测定结果的标准偏差 SD, 3 倍标准偏差对应的浓度即为检出限。

1.2.3 解吸效率及精密度测定 取 18 支溶剂解吸型活性炭管, 分为低、中、高 3 组, 分别加入呋喃标准贮备液 2、5 和 10 μl , 3 组活性炭管中的呋喃含量分别为 0.37、0.92 和 1.84 μg , 放置过夜。将前后段活性炭倒入溶剂解吸瓶中, 加入 1 ml 无水乙醇, 封闭后振荡 1 min, 静置解吸 30 min。进样 1 μl 测定, 每支重复测定 3 次, 所有炭管当天全部解吸测定, 计算各浓度组批内精密度。

1.2.4 加标回收率的测定 取 9 支溶剂解吸型活性炭管, 每支加入呋喃标准应用液 2 μl , 即每支活性炭管中的呋喃含量为 0.37 μg , 分为 3 组, 每组 3 支, 放置过夜, 用 1 ml 无水乙醇做解吸液解吸测定。一组为样品本底, 另两组解吸液中分别加入呋喃标准应用液 5 μl 和 10 μl , 两组解吸液中加入的呋喃量分别

为 0.92 μg (低加标组) 和 1.84 μg (高加标组)。每支重复测定 3 次, 计算加标回收率。

2 结 果

2.1 三种解吸液效果比较 分别在二硫化碳、甲醇、乙醇 3 种解吸液中加入浓度约 0.9 μg/ml 的呋喃色谱标准定性, 与解吸液的空白比较, 结果如图 1。

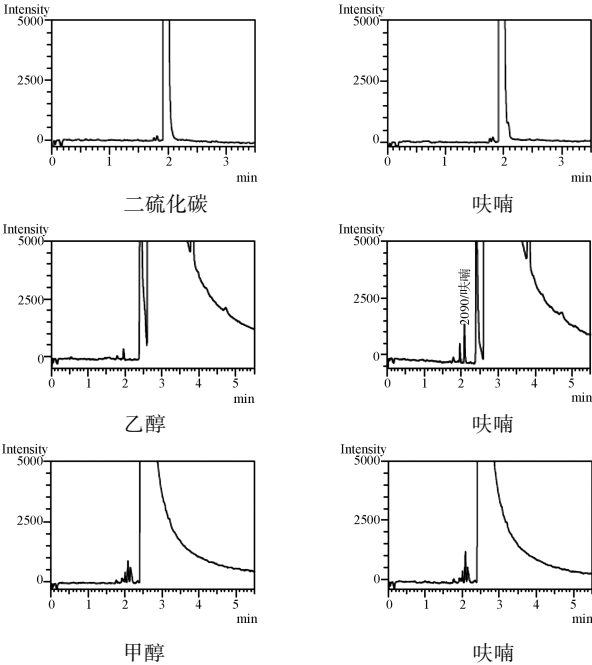


图 1 三种解吸液空白与呋喃定性的色谱

从 3 种解吸液色谱图可见, 二硫化碳和甲醇作解吸液时, 呋喃在色谱图中无明显峰形出现, 而乙醇作解吸液时呋喃出峰明显且所含杂质不干扰测定。

2.2 标准曲线测定范围及线性相关系数 标准曲线回归方程 $y=3\,908.3x-74.0$, 线性相关系数 $r=0.999\,9$, 精密度的 0.2%~3.4%。见表 1。

表 1 标准曲线测定结果

浓度 (μg/ml)	平均峰面积 (μV·min)	精密度 (%)
0.18	633	3.4
0.73	2 784	0.2
1.46	5 612	1.5
2.18	8 458	2.2

2.3 检出限 10 支活性炭管经过解吸测定, 峰面积分别为 307、319、312、303、327、313、291、309、330、291 μV·min。

计算得峰面积标准偏差 13, 以 3 倍标准偏差对应的浓度 (以标准 1 峰面积对浓度计算) 为该方法的检出限, 即 0.01 μg/ml, 定量下限即 10 倍标准偏差对应的浓度 (以标准 1 峰面积对浓度计算) 为 0.04 μg/ml。

2.4 解吸效率及精密度 高、中、低三组活性炭管解吸效率及批间/内精密度结果见表 2。

表 2 解吸效率及批间/内精密度测定结果

加标量 (μg)	解吸量 (μg)						解吸效率 (%)	批间精密度 (RSD%)	批内精密度 (RSD%)
	1	2	3	4	5	6			
0.37	0.36	0.34	0.35	0.36	0.35	0.34	94.6	2.6	2.3
0.92	0.89	0.90	0.88	0.91	0.90	0.88	96.7	1.4	0.8
1.84	1.79	1.78	1.78	1.77	1.75	1.77	96.2	0.8	0.4

2.5 加标回收率 高低两组加标量的解吸液中呋喃含量分别为 2.18 μg 和 1.26 μg, 计算加标回收率分别为 99.5% 和 98.9%, 平均加标回收率为 99.2%。以采气 1.5 L、1 ml 无水乙醇解吸, 平均解吸效率 95.8% 计的最低定量浓度为 0.03 mg/m³。见表 3。

表 3 加标回收率测定结果

组别	加标量 (μg)	测定浓度 (μg/ml)			平均含量 (μg)	加标回收率 (%)
		1	2	3		
样品本底	—	0.36	0.34	0.35	0.35	—
低加标组	0.92	1.27	1.26	1.26	1.26	98.9
高加标组	1.84	2.17	2.18	2.19	2.18	99.5

3 小 结

本次研究表明, 用溶剂解吸型活性炭管采集工作场所空气中呋喃, 以无水乙醇作解吸液, FFAP 毛细管色谱柱分离, 采用氢焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱法, 可以得到良好的解吸分离效果。本方法各项指标均达到《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/T 210.4—2008) 的要求, 具有应用及推广价值。

参考文献

[1] GBZ2.1—2007, 工作场所所有害因素职业接触限值化学有害因素 [S].
(收稿日期: 2018-11-14; 修回日期: 2018-12-29)