

· 监测与检验 ·

工作场所空气中 1, 2-二氯乙烷的热解吸气相色谱测定方法

Determination of 1, 2-dichloroethane in workplace air with thermodesorption gas chromatography

许佳章, 陈 卫, 陈湘莹

XU Jia-zhang, CHEN Wei, CHEN Xiang-ying

(深圳市卫生防疫站, 广东 深圳 518020)

摘要: 目的 建立工作场所空气中 1, 2-二氯乙烷热解吸气相色谱测定方法。方法 按照《车间空气监测检验方法研究规范》的要求进行实验室实验及现场实验。结果 100 mg 活性炭对 1, 2-二氯乙烷的穿透容量大于 13.2 mg, 当 1, 2-二氯乙烷的浓度为 22.7 ~ 112.4 mg/m³ 时, 采样效率均达 99.69% ~ 100%; 样品在炭管中至少可保存 8 天, 方法的重现性好, 不同浓度的相对标准偏差为 1.7% ~ 7.4%; 平均解吸效率为 83.8% ~ 89.4%; 方法的最低检测浓度为 0.73 mg/m³; 空气中与 1, 2-二氯乙烷共存的苯、甲苯、正己烷、三氯甲烷等在本方法条件下不干扰测定。结论 此方法各项指标均达到《车间空气监测检验方法研究规范》的要求, 适用于工作场所空气中 1, 2-二氯乙烷的现场监测。

关键词: 空气; 1, 2-二氯乙烷; 热解吸; 气相色谱

中图分类号: R134.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2002)06-0378-03

1, 2-二氯乙烷是一种无色液体, 主要用作脂肪、蜡、橡胶等的溶剂, 大量用于制造氯乙烯^[1]。对人的眼及呼吸道有刺激作用, 其蒸气可使动物角膜混浊, 吸入可引起肺水肿。我国目前制定了 1, 2-二氯乙烷的直接进样气相色谱方法。直接进样法, 采样后样品必须在 24 小时内完成, 样品存放时间太短。我们按《车间空气中有毒物质监测研究规范》^[2] 的要求进行研究, 研制了炭管采样、热解吸、经 FFAP 柱分离、氢火焰离子化检测器检测的气相色谱法, 结果较为满意。

1 材料与实验方法

1.1 原理 空气中 1, 2-二氯乙烷通过活性炭吸附, 经热解吸, 于 FFAP 柱分离, 氢火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 (1) 活性炭管: 热解吸型, 内装 100 mg 活性炭。(2) 空气采样器: 流量范围 20 ~ 500 ml/min; 0.1 ~ 1.5 L/min。(3) RJ-1 型热解吸炉: 炉温 0 ~ 400 °C。(4) 气相色谱仪: 带氢火焰离子化检测器; 色谱柱: 柱长 3 m, 内径 2 mm, 不锈钢柱; FFAP: Chromosorb W/AW = 10:100; 柱温 80 °C; 汽化室温度 140 °C; 检测室温度 140 °C; 载气 (氮气) 30 ml/min。(5) 六通阀气体定量进样器。

1.3 试剂 1, 2-二氯乙烷、苯、甲苯、正己烷、三氯甲烷均为色谱纯; FFAP 色谱固定液; Chromosorb W/AW 担体 60 ~ 80 目。1, 2-二氯乙烷标准气: 用微量注射器准确抽取一定量的 1, 2-二氯乙烷 (20 °C 时, 1 μl 1, 2-二氯乙烷为 1.252 9 mg), 注入 100 ml 注射器中, 配成一定浓度的标准气。

1.4 采样 在采样现场打开活性炭管两端封口, 孔径至少 2 mm。将炭管与采样器相连, 垂直放置, 以 0.2 L/min 的流速采集 4 L 空气, 作最高容许浓度卫生标准监测的采样。以 30 ml/min 的流速连续采样 480 min, 作时间加权平均容许浓度卫生标准监测的采样。采样后将活性炭管的两端套上塑料帽, 待分析。

1.5 分析步骤

1.5.1 对照试验 将活性炭管带至现场, 但不抽取空气, 与样品同时分析, 作为对照。

1.5.2 样品处理 把样品管的进气端与 100 ml 注射器相连, 放在热解吸炉中, 抽气端与热解吸器相连, 于 250 °C 用氮气以 50 ~ 60 ml/min 流速解吸至 100 ml。解吸气供测定。

1.5.3 标准曲线的绘制 用清洁空气稀释标准气成 0.00, 0.10, 0.20, 0.40 μg/ml 标准系列, 分别取 1.0 ml 进样, 测量保留时间及峰面积。每个浓度重复 3 次, 以峰面积均值对 1, 2-二氯乙烷浓度 (μg/ml) 绘制标准曲线。

1.5.4 样品测定 在标准曲线测定的条件下, 分别取 1.0 ml 样品和空白对照的解吸气进样测定。以测得的样品峰面积值减去空白对照峰面积值后, 由标准曲线查得 1, 2-二氯乙烷浓度 (μg/ml)。保留时间为定性指标。

1.6 计算

$$C = \frac{100c}{DV_0}$$

式中 C: 空气中 1, 2-二氯乙烷浓度 (mg/m³); 100: 样品解吸气的总体积 (ml); c: 测得的解吸气中 1, 2-二氯乙烷的浓度 (μg/ml); V₀: 换算成标准状况下的采样体积 (L); D: 解吸效率 (%)。

2 结果与讨论

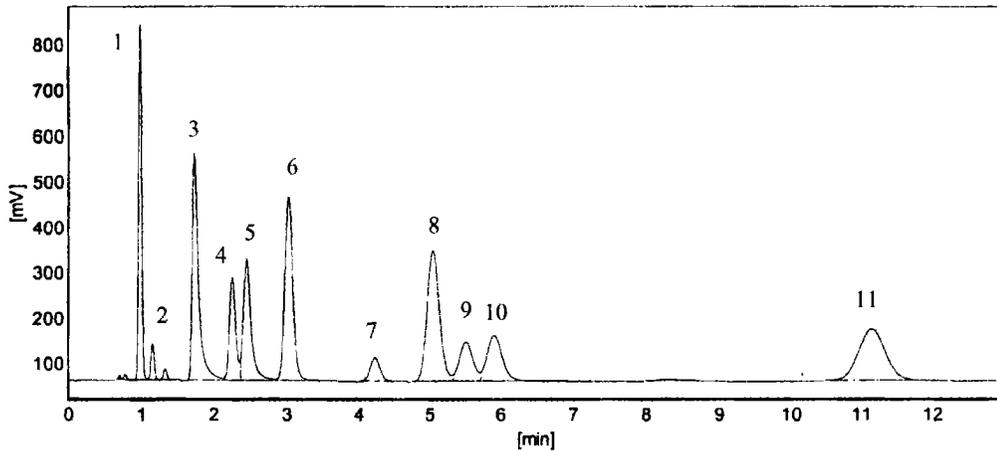
2.1 色谱条件及热解吸条件的选择

根据 1, 2-二氯乙烷的理化性质及现场可能共存的物质, 选择 FFAP 柱作为应用柱子, 对柱温、检测器的温度、汽化室的温度、载气流量等因素进行对比实验, 选择了最佳条件。在柱温为 90 °C, 检测器温度为 140 °C, 汽化室温度为 140 °C,

收稿日期: 2002-03-18; 修回日期: 2002-04-22

作者简介: 许佳章 (1969-), 男, 主管技师。

氮气流量为 30 ml/min 下对 1, 2-二氯乙烷、正己烷、三氯甲烷、苯、甲苯均能得到很好分离。结果见图 1。



1. 空气 2. 正己烷 3. 丙酮 4. 乙酸乙酯 5. 丁酮 6. 苯 7. 三氯甲烷 8. 甲苯 9. 1, 2-二氯乙烷 10. 乙酸丁酯 11. 二甲苯

图 1 标准色谱图

2.2 方法的线性范围及检出限

本方法在 65~250 mg/m³ 范围呈线性关系, 回归方程式为 $y=186+59159x$, 相关系数 $r=0.9980$ 。检出限 (相当于 3 倍噪声的含量) 为 0.022 μg/ml。在采样 3 L 的条件下, 方法的最低检测浓度为 0.73 mg/m³。

2.3 方法的精密度试验

配制 3 种不同浓度的 1, 2-二氯乙烷标准气体, 取 1 ml 进样。

表 1 1, 2-二氯乙烷的精密度试验

浓度 (mg/m ³)	测定次数	平均测定峰面积 (uv. s)	标准差	相对标准偏差 (%)
60	6	3 645	272	7.4
120	6	6 503	390	6.0
250	6	14 734	247	1.7

从表 1 可见, 3 种浓度测定的结果重现性较好, 相对标准偏差为 1.7%~7.4%。符合《车间空气监测检验方法研究规范》的要求。

2.4 活性炭管对 1, 2-二氯乙烷的穿透容量

当 1, 2-二氯乙烷的浓度为 868 mg/m³, 在室温 22 °C, 相对湿度 86% 的条件下, 以 30 ml/min 的流速连续采样 480 min, 100 mg 活性炭的穿透容量大于 12.5 mg。当 1, 2-二氯乙烷的浓度为 2 200 mg/m³, 在室温 22 °C, 相对湿度 86% 的条件下, 以 0.2 L/min 的流速采样 30 min, 100 mg 活性炭的穿透容量为 13.2 mg。

2.5 1, 2-二氯乙烷的热解吸效率

于活性炭管中, 加入一定量的 1, 2-二氯乙烷标准气, 立即套上塑料帽, 放置一夜后, 再按分析步骤测定 1, 2-二氯乙烷的含量。

表 2 的测定结果表明, 在本方法条件下, 1, 2-二氯乙烷热解吸效率为 83.8%~89.4%。

表 2 1, 2-二氯乙烷的热解吸效率试验 (n=6)

加入量 (μg/ml)	平均测定量 (μg/ml)	平均解吸效率 (%)	相对标准偏差 (%)
6.26	5.36	85.6	4.7
12.53	10.5	83.8	3.9
25.06	22.4	89.4	5.4

2.6 1, 2-二氯乙烷在活性炭管中的稳定时间

在一批活性炭中, 加入一定量的 1, 2-二氯乙烷标准气, 立即用塑料帽套紧管口, 于室温下保存。然后分别于当天、第 2 天、第 6 天、第 8 天各取 6 支分析, 以当天的分析结果为 100, 计算存放不同时间的样品损失率, 相对偏差为 1.7%。

结果表明, 1, 2-二氯乙烷在活性炭管中较稳定, 在室温下至少可保存 8 天 (见表 3)。

表 3 1, 2-二氯乙烷的稳定时间试验

	当天	第 2 天	第 6 天	第 8 天
平均浓度 (μg/ml)	15.26	15.21	15.18	15.13
损失率 (%)	0	-0.3	-0.5	-0.85

2.7 1, 2-二氯乙烷的采样效率

在实验室模拟现场, 加入少量的正己烷、三氯甲烷、苯、甲苯等干扰物质, 串联两支活性炭管, 以 0.2 L/min 和 30 ml/min 的流速采样, 然后按分析步骤测定前后两支活性炭管的 1, 2-二氯乙烷浓度, 并计算前后活性炭管的采样效率。

表4 1, 2-二氯乙烷的采样效率

采样流速 (ml/min)	采样时间 (min)	前段浓度 (mg/m ³)	后段浓度 (mg/m ³)	采样效率 (%)
30	480	67.2	0.000	100
30	480	112.4	0.025	99.98
200	20	22.7	0.070	99.69
200	20	54.2	0.011	99.98

表4的结果表明,当空气中的1,2-二氯乙烷浓度为22.7~112.4mg/m³时,活性炭的采样效率为99.69%~100%,均符合《车间空气监测检验方法研究规范》的要求。

2.8 现场应用

利用本法对深圳市某纸品实业有限公司生产场所内的3个不同作业点进行检测,结果见表5。

表5 某公司印刷车间测定结果 mg/m³

采样地点	1, 2-二氯乙烷	正己烷	甲苯	三氯甲烷
新五色机3号工位	7.6	55	1.8	16
旧四色机2号工位	40	469	4.3	31
旧五色机5号工位	41	310	4.1	22

(上接第357页)

[7] Lewis JG, Odom B, Adams DO. Toxic effects of benzene and benzene metabolites on mononuclear phagoclear phagocytes [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 1998, 92: 245-247.

[8] 宋理君. T细胞亚群分布的测定及其临床意义 [J]. 国外医学临床生物化学与检验学分册, 1989, 10 (4): 1-2.

(上接368页)

表2 两组肺功能测定结果比较 ($\bar{x} \pm s$)

肺功能指标	观察组		对照组	
	男 (n=25)	女 (n=17)	男 (n=25)	女 (n=17)
FVC (L)	4.18±0.69	3.11±0.55	4.49±0.58	3.33±0.35
FEV _{1.0} (L)	3.86±0.64	2.81±0.37	3.96±0.55	2.91±0.38
FEV _{1.0} %	88.26±4.78	86.45±4.94	88.96±5.91	87.36±4.63
MMF (L/s)	5.45±1.34	3.73±0.93	5.59±1.18	3.90±0.90
\dot{V}_{75} (L/s)	8.07±1.65	5.66±1.22	8.56±1.79	5.85±1.44
\dot{V}_{50} (L/s)	6.07±1.40	4.21±1.00	6.38±1.43	4.37±0.99
\dot{V}_{25} (L/s)	3.09±1.20	2.07±0.69	3.11±0.93	2.14±0.66

2.3 X线胸片结果 观察组X线胸片的主要异常表现为两中、下肺纹理增强,检出的7例中男性3例,女性4例,其中1例有散在的结节状阴影。肺门、胸膜等未发现异常改变。

3 小结

该陶瓷纤维制品生产企业,虽然生产设备比较先进,主要尘源安装通风除尘设备,但作业场所粉尘浓度仍不同程度

测得结果与现场情况相符合。

3 小结

应用活性炭管采集空气中1,2-二氯乙烷,热解吸后,气相色谱法氢火焰离子化检测器测定,结果表明活性炭管对1,2-二氯乙烷的吸附效果良好,100mg活性炭对1,2-二氯乙烷的穿透容量大于13.2mg。当1,2-二氯乙烷的浓度为22.7~112.4mg/m³时,采样效率均达99.69%~100%;样品在炭管中至少可保存8天,方法的重现性好,不同浓度的相对标准偏差为1.7%~7.4%;平均解吸效率为83.8%~89.4%;方法的最低检测浓度为0.73mg/m³;空气中与1,2-二氯乙烷共存苯、甲苯、正己烷、三氯甲烷等在本方法条件下不干扰测定。

参考文献:

[1] 夏元洵. 化学物质毒性全书 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991. 242.

[2] 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 车间空气监测检验方法 [M]. 第3版. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 254. 500.

[9] 高雪芹, 乔赐彬. 苯的免疫毒性研究进展 [J]. 国外医学卫生学分册, 1999, 17 (3): 132-135.

[10] 龙振洲. 医学免疫学 [M]. 北京: 北京大学医学部出版, 1989. 12; 14.

[11] 张巧, 陈小玉. 长期低剂量苯接触对油漆工T淋巴细胞亚群的影响 [J]. 河南医科大学学报, 2000, 35 (6): 530-531.

超出国家卫生标准。调查发现,粉尘对机体的刺激作用比较明显,夏季尤甚。肺功能测定结果,各项肺功能指标均不同程度低于对照组,X线胸片结果认为与接触此类纤维、粉尘有关。建议陶瓷纤维制品生产企业应按照国际劳工局颁发的“安全使用合成玻璃纤维隔热棉(玻璃棉、岩棉、渣棉)实用规程”进行操作,以确保陶瓷纤维制品生产工人的身体健康。