

· 监测与检验 ·

芳香烃类化合物盲样测定工作的探讨

Exploration on quality control for blind-sample detection of aromatic hydrocarbons

潘莹宇¹, 徐鑫², 张浩明¹

PAN Yingyu, XU Xin, ZHANG Haoming

(1. 无锡市锡山区疾病预防控制中心, 江苏 无锡 214104; 2. 无锡市疾病预防控制中心, 江苏 无锡 214000)

摘要: 对芳香烃类化合物盲样测定工作中遇到的问题加以讨论, 对检测过程中气体采样、解吸和气相色谱等各个环节的注意事项进行分析, 通过实验室内部质量控制, 可以提高获得满意结果的概率。

关键词: 芳香烃类化合物; 气相色谱; 热解吸; 溶剂解吸

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2010)06-0474-02

苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯等芳香烃类污染物在室内装修、工业生产作业环境中普遍存在, 这种物质在常温下为具特殊芳香的无色液体, 极易挥发。由于此类化合物可引起急性、慢性中毒, 对神经系统、造血系统造成损害, 国际癌症研究中心已确认苯为人类致癌物。因此以苯为代表的芳香烃类化合物的检测是众多检测机构的常测项目。检测过程存在气体采样、解吸和气相色谱检测等多个环节, 多种因素影响可能导致检测结果出现较大差异。因此开展苯系物检测的质量控制工作, 可提高职业卫生检测的质量。近几年国家、省、市疾控中心经常组织职业卫生检测项目中芳香烃类化合物的质量控制盲样考核^[1], 现将参加这些盲样考核中遇到的问题和注意事项逐一进行探讨。

1 材料与方 法

1.1 样品来源

国家、省、市级疾控中心或职防所下发的活性炭管, 一般为平行样 2支。

1.2 仪器设备

气相色谱仪, 氢焰离子化检测器。

1.3 检验方法的选择

采用国家职业卫生标准 GBZ/T160.42-2007《工作场所空气中有毒物质测定芳香烃类化合物》, 通常炭管预处理有 2种方法即热解吸进样法和二硫化碳溶剂解吸进样法。

1.3.1 热解吸法操作简单, 对操作人员无危害, 对芳香烃类化合物中的低沸点化合物如苯、甲苯有很高的灵敏度(苯、甲苯最低检测浓度分别是 0.033、0.067 mg/m³)和解吸效率(>90%)。但对其中较高沸点的化合物如二甲苯、苯乙烯的解吸效率较低(仅在 60%~80%之间), 热解吸温度需要相应的提高。此法准确度较高, 精密度较好, 但要注意操作技

术和热解析仪器的操作温度和流速。

1.3.2 二硫化碳溶剂解吸法^[2], 灵敏度相对热解吸方法要低些(如苯、甲苯最低检测浓度分别是 0.6、1.2 mg/m³)且二硫化碳毒性较大, 对操作人员有一定的危害性, 但该方法对芳香烃类化合物有很高的解吸效率(除苯乙烯稍低些(75%~85%)), 其余均在 90%以上。并且盲样考核中多数以溶剂解吸作为指定方法。一般选用进口色谱纯二硫化碳可免去需要进行提纯操作的麻烦。由于二硫化碳沸点较低, 极易挥发, 在实验室进样操作时, 应加强实验室通风, 如室温超过 20℃最好用冰瓶控制二硫化碳的挥发。这样不仅减少二硫化碳挥发时对操作人员的危害, 更重要的是可以减少测定误差。

1.4 色谱条件的选择

1.4.1 色谱柱的选择 测定芳香烃类化合物现行标准是使用填充柱和毛细管柱, 填充柱的分离度、灵敏度均较低, 因此现大多数实验室采用极性或非极性毛细管色谱柱测定^[3], 能很好的分离苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯, 尤其解决了二甲苯异构体分离的困难。

1.4.2 色谱操作条件 按不同的仪器性能建立合适的方法并进行方法验证, 分离度、精密度、准确度、检出限等要相当于或优于现有国家标准, 才可应用于实际工作。溶剂解吸法测定时, 二硫化碳必须经色谱鉴定无干扰杂峰后再使用, 并保证二硫化碳溶剂峰和苯标准峰有足够的分离度。注意 N₂、H₂ 和 Air₃ 种气体的流量比例对测定的灵敏度有较大影响。

2 实验室内部质量控制

2.1 标准溶液的配制

配制芳香烃类化合物混合标准溶液可采用称量法、吸量法或采用国家标准物质中心购买的标准物质储备液稀释配制标准系列, 配制时注意微量注射器的正确使用, 吸量时环境温度要尽可能保持在 20℃左右。要选择带有 MC 标志的容量瓶、吸管、微量注射器, 一般多选用 5 ml 带有底座的容量瓶配制标准系列, 以节省二硫化碳溶剂的使用。容量瓶和解吸管要检查其密封性, 如密封性欠佳易造成二硫化碳溶剂的挥发, 最终使检测结果偏离。

2.2 标准曲线的绘制

标准曲线的测定范围在规定的采样体积和测定条件下, 至少满足 0.5~2倍容许浓度的测定^[4], 测定点至少应包括试剂空白在内的 4~5个浓度点, 每个浓度至少测定 3次, 以 3次测定值均值与相应的浓度绘制标准曲线, 其线性相关系数应在 0.999以上。

收稿日期: 2010-05-26 修回日期: 2010-07-14

作者简介: 潘莹宇(1978-), 女, 硕士, 医师, 主要从事食品卫生及职业卫生理化检验工作。

2.3 精密度和解吸效率

取 18 支活性炭管分为 3 组, 每组 6 支, 将标准系列中低、中、高 3 种浓度混合标准溶液分别加入活性炭管中, 放置过夜, 加入标准溶液时体积应小于 $10 \mu\text{L}$ 。分别用 1 mL 硫化碳解吸后测定, 计算解吸效率和精密度。解吸效率最好在 90% 以上, 不得低于 75%, 6 支管的变异系数在 7% 以下。

2.4 精确度

可采用下列方法之一进行测试。

2.4.1 比对法 用 2 种不同的色谱柱, 同时对线性范围内的高、中、低 3 个浓度各进行 6 次测定, 做 1 组检验, 结果差异无统计学意义。

2.4.2 标准物质法 测定已知真值的国家级标准物质, 其测定值应在给定值 $\pm 3\%$ 或不确定度范围内。

3 质控样品的分析注意事项

在实验室内部质量控制取得满意的基础上, 方可对质控样品进行分析。通常质控样品为平行样, 一般采用第一次分析先解吸其中一支, 与标准曲线及加标炭管同步分析, 一般先测定盲样炭管, 再测定加标炭管, 以减少盲样炭管由于时间关系引起的溶剂挥发对检测结果产生影响。在制备盲样解吸与标准配制时尽可能保持操作条件及操作人员技术的一致性。将溶剂解吸炭管的前后段分别解吸, 切割炭管时, 下面

可垫上一张干净白纸, 将撒到白纸上的活性炭也一并收集到解吸管中, 各加入 1.0 mL 硫化碳, 拧紧瓶盖在超声清洗器中解吸 5 min 然后静置 30 min 进样, 先分析后段, 再分析前段, 前后段结果相加为最终盲样结果, 如分析结果无异常情况, 再做第二支盲样的解吸, 如 2 次盲样分析均无异常情况, 方可将 2 次测定结果进行平均后上报均值。

严格按照上述注意事项及方法进行测定可以提高获得满意结果的概率, 对于不满意结果要认真分析查找原因, 改进检测过程中的不足, 不断自我完善, 使实验室的检测结果更加准确可靠。

参考文献:

- [1] 胡立军, 虞精明, 谢勤美, 等. 溶剂解吸气相色谱法测定作业场所中苯、甲苯、二甲苯的能力验证 [J]. 上海预防医学杂志, 2007 19 (12): 627-628
- [2] 陶雪, 宋景平. 毛细管柱气相色谱法快速测定工作场所空气中芳香烃类化合物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009 19 (6): 1256-1258
- [3] 舒黎晔, 卢文明, 王新华. 毛细管气相色谱法同时测定工作场所空气中的 16 种有毒物质 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009 19 (4): 780-795.
- [4] GBZ/T 210.4-2008 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测定方法 [S].

异烟酸-吡唑酮法测定作业场所空气中的氯化氰

Detection of cyanogen chloride in air of working place with isonicotinic acid pyrazolone method

马冬, 范建辉, 段海霞, 边秀兰

MA Dong FAN Jian-hui DUAN Hai-xia BIAN Xiu-lan

(华北煤炭医学院预防医学系, 河北省煤炭职业卫生与安全重点实验室, 河北 唐山 063000)

摘要: 采用异烟酸-吡唑酮分光光度法, 对溶液的 pH 值、样品稳定性、氰胺 T 的加入量、显色反应时间、显色温度、最大吸收波长及采样效率等进行测定。该方法的线性范围为 $0 \sim 0.96 \mu\text{g}/\text{mL}$ 相关系数为 0.999 3 回归方程为 $Y = 2.567X + 0.023$ 检出限为 $0.002 \mu\text{g}/\text{mL}$ 测定下限为 $0.017 \text{ mg}/\text{m}^3$, 相对标准偏差 1.43% ~ 3.08%, 回收率为 94.8% ~ 101.9%, 采样效率为 95.5% ~ 98.9%。该方法准确、灵敏、简便、快速, 满足《工作场所所有害因素职业接触限值》的要求。

关键词: 氯化氰; 异烟酸-吡唑酮; 分光光度法

中图分类号: R134.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2010)06-0475-03

氯化氰 (CNC) 是一种剧毒气体, 沸点为 13.1°C , 易挥发, 皮肤接触或呼吸道吸入即可中毒。氯化氰有强催泪作用, 当浓度在 $1.75 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 人就难以忍受, 出现眼、鼻和呼吸

道的刺激症状, 人在 $120 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的环境中 30 min 即可死亡。氯化氰进入体内有 30% 转化为氰化氢, 发生与氰化氢中毒相同的临床表现^[1]。我国作业场所中氯化氰的最高容许浓度为 $0.75 \text{ mg}/\text{m}^3$ ^[2]。由于目前还没有测定氯化氰的标准检验方法, 致使作业场所中的氯化氰缺乏有效的监督, 严重威胁工人的身体健康。因此, 研制一种准确、可靠、简便、易于推广的氯化氰检验方法, 是急需解决的问题。

本研究拟采用异烟酸-吡唑酮分光光度法测定工作场所空气中的氯化氰浓度, 用大型气泡吸收管采集, 吸收液为 pH 7.0 的磷酸盐缓冲液和异烟酸-吡唑酮溶液。测定原理系氯化氰与异烟酸-吡唑酮作用, 生成蓝色染料, 于 638 nm 波长处比色定量。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

723 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂) CD-1 型大气采样器 (北京环保仪器厂) 恒温水浴箱, 分析天平 ($1/1000$ 和 $1/10000$ 上海精科天平)。大型气泡吸收管, 磷酸盐缓冲液: 称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾和 35.5 g 无水磷酸氢二钠, 溶于水中并稀释至 1000 mL , 0.1% 的氰胺 T 溶液

收稿日期: 2010-05-25 修回日期: 2010-07-22

基金项目: 国家十五科技攻关专项课题 (2002BA906A63)

作者简介: 马冬 (1983-), 男, 初级实验师, 研究方向: 劳动卫生与环境卫生检验。