

工作场所空气中氢化三联苯溶剂解吸气相色谱测定方法的探讨

Study on measurement of hydrogenated terphenyl in air of working place

by solvent desorption-gas chromatography

余波¹, 伊萍¹

YU Bo, YI Ping

(辽宁省疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110005)

摘要: 对工作场所空气中氢化三联苯采用溶剂解吸气相色谱测定方法进行探讨。空气中氢化三联苯用活性炭管采集, 二硫化碳解吸, 经毛细管色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量测定。通过检出限、最低检出浓度、相对标准偏差、回收率的计算, 方法适用于工作场所中氢化三联苯测定。

关键词: 工作场所空气; 溶剂解吸; 气相色谱; 氢化三联苯

中图分类号: R134.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2011)01-0059-02

氢化三联苯 (hydrogenated terphenyls) 结构式 (C_6H_9)₃, 相对密度 1.003~1.013 (24℃), 沸点 359℃ (0.1013 kPa), 是由 3 种 (邻、间、对) 三联苯异构体经催化不同程度氢化反应后形成的一种混合物, 外观为微黄色透明油状液体, 易溶于二硫化碳、石油醚等有机溶剂, 难溶于水, 是目前广泛应用于石油化工和化纤产品生产中的一种新型优良热载体。据报道, 当热载体中氢化三联苯混合物约占总量的 80% 时, 其导热性最好。因此, 在生产和使用时, 作业场所空气中均会同时存在氢化三联苯和三联苯混合物, 并以蒸汽态形式存在^[1,2]。2008 年我们对浙江省医学科学院研制的《工作场所空气有毒物质测定 氢化三联苯》的标准方法进行了验证研究^[3], 现报告如下。

1 实验方法

1.1 原理

空气中氢化三联苯用活性炭管采集, 二硫化碳解吸, 经毛细管色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

1.2 试剂

氢化三联苯, 美国 Solutia Inc 产品, 含量范围 74.0%~87.0%, 纯度以平均值 80.5% 计。二硫化碳, 分析纯。标准溶液: 准确称取氢化三联苯, 用二硫化碳溶解, 定容成 1.0 mg/mL 为标准贮备液, 临用前用二硫化碳稀释至 100 μg/mL 为标准应用液。

1.3 仪器

活性炭管, 溶剂解吸型, 内装 100 mg/50 mg 活性炭; 空气采样器; 具塞试管, 10 mL 微量注射器, 1 μL~10 μL

GC6890N 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器。仪器操作参考条件: 色谱柱, DB-35 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 柱温, 150℃ $\xrightarrow{10^\circ C/min}$ 290℃ (5 min); 汽化室温度, 280℃, 不分流; 检测室温度, 300℃; 氮气, 1.0 mL/min; 氢气, 40 mL/min; 空气, 400 mL/min。

1.4 采样

现场采样按照 GBZ 159-2004 执行。短时间采样: 在采样点打开活性炭管两端, 以 0.3 L/min 流量采集 15 min 空气样品。长时间采样: 在采样点打开活性炭管两端, 以 50 mL/min 流量采集 2~8 h 空气样品。

1.5 分析步骤

1.5.1 样品处理 将采过样的前段活性炭连同玻璃纤维棉倒入具塞试管中, 加入 1.0 mL 二硫化碳, 塞紧管塞, 振摇, 解吸 30 min, 解吸液供测定。若样品中氢化三联苯浓度超过测定范围, 可用二硫化碳稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。若前段测定结果显示超出活性炭连同玻璃纤维棉的穿透容量时, 再将后段活性炭放入具塞试管中, 解吸, 解吸液供测定。

1.5.2 标准系列的配制及测定 用二硫化碳配制成 0.6、1.2、2.4、4.8、60 μg/mL 的氢化三联苯标准系列。参照仪器操作条件, 将气相色谱仪调节至最佳测定状态, 分别进样 1.0 μL 测定标准系列。每个浓度重复测定 3 次, 以测得的峰面积或各峰峰高的均值对相应的氢化三联苯浓度绘制标准曲线或计算回归方程。

1.5.3 样品测定 用测定标准系列的操作条件, 测定样品和样品空白, 测得的样品峰高或峰面积减去空白值后, 由标准曲线或回归方程得氢化三联苯的浓度 (μg/mL)。

1.6 计算

$$X = \frac{(c_1 + c_2) V}{V_0 D}$$

式中: X——空气中氢化三联苯的浓度, mg/m³; c_1 , c_2 ——分别为测得的前后段解吸液中氢化三联苯的浓度, μg/mL; V——解吸液体积, mL; V_0 ——标准采样体积, L; D——解吸效率, %。

2 实验结果与讨论

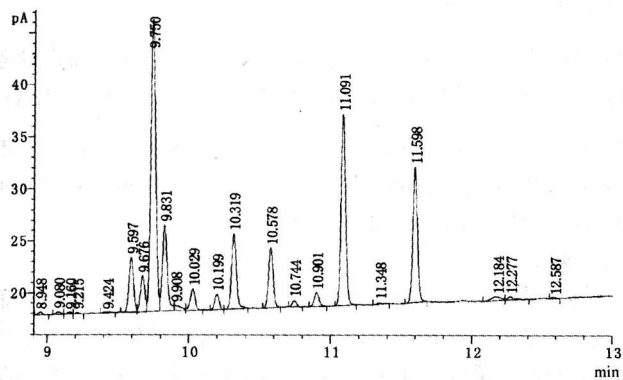
2.1 色谱柱的选择

配制氢化三联苯和邻、对、间三联苯及联苯的二硫化碳混合溶液, 分别比较了 DB-17 (30 m×0.53 mm×1.0 μm)、DB-1701 (30 m×0.32 mm×0.25 μm)、HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm)、DB-1 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 和 DB-35 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 等不同极性、柱内径和膜厚的

收稿日期: 2010-09-10 修回日期: 2010-11-05

作者简介: 余波 (1968-) 女, 副主任技师, 主要从事车间空气、食品、水等物质的理化检测工作。

毛细管色谱柱的分离效果,在多数毛细管色谱柱分离中,邻-三联苯在氢化三联苯的出峰之间,对氢化三联苯的定性、定量产生一定的影响。当采用柱长为 30 m 内径 0.25 mm 和膜厚为 0.25 μm 的中等极性 DB-35 柱时,经色谱条件优化,能很好地将氢化三联苯和邻、对、间三联苯完全分离,在 13.5 min 内获得了满意的分离结果,获得的灵敏度完全满足氢化三联苯的定量检测要求。氢化三联苯和邻、对、间三联苯的混合溶液浓度及在上述色谱条件下的保留时间见图 1。



注:保留时间 9.676~11.598 min 氢化三联苯 (11 个峰),纯度 80.5%;混合溶液浓度 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$;保留时间 9.597 min 邻-三联苯,纯度 99.0%;混合溶液浓度 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$;保留时间 12.184 min 间-三联苯,纯度 99.5%;混合溶液浓度 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$;保留时间 12.277 min 对-三联苯,纯度 99.0%;混合溶液浓度 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

图 1 三联苯、氢化三联苯色谱图

2.2 仪器分析条件的选择

通过调节柱流速 (1.0、1.5、2.0 mL/min)、起始温度 (100 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$)、升温速率 (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、汽化室、检测器温度等因素,从而选择出上述的色谱条件为本方法的仪器分析条件。

2.3 标准曲线的线性与精密度

精确称取一定量的氢化三联苯,用二硫化碳溶解,定容,配制成 1.0 mg/mL 的标准储备液。取上述标准储备液用二硫化碳配成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准应用液,然后再配制成系列标准使用液 0.0、6.0、12.0、24.0、48.0、60.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 依法测定。每天平行配制 2 次,连续 3 d 计算 6 次测定的峰面积平均值。以氢化三联苯浓度对测得峰面积各峰和平均值计算回归方程, $Y=4.6005X+5.0337$ 相关系数 $r=0.9991$ 。6 次测定的相对标准偏差分别为 3.1%、2.6%、2.4%、2.0%、1.9%。

2.4 检出限和最低检出浓度

重复 10 次测定 6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,计算标准差,以 3 倍的标准差所对应的浓度 1.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 为方法的检出限。当采集 4.5 L 样品,解吸体积为 1.0 mL 时,最低检出浓度为 0.3 mg/m^3 。

2.5 解吸效率实验

取 18 支采样管分成 3 组,每组 6 支,分别加入相当 6.8、13.5、45.5 μg 氢化三联苯的标准液,立即套上塑料帽,放置过夜使其平衡,第 2 天分别加 1.0 mL 二硫化碳,解吸,放置 0.5 h 后,各取 1.0 μL 测定,其解吸效率为 85.1%~94.0%,平均解吸效率为 90%,相对标准偏差 3.5%~5.0%。符合固体吸附剂平均解吸效率的要求。

2.6 采样效率实验

在 0.2 m^3 的容器内配制一定浓度的氢化三联苯,进行短时间采样 (0.2 L/min, 15 min)。结果表明:当空气中的氢化三联苯浓度为 3.2~15.4 mg/m^3 时,100 mg 活性炭连同玻璃棉的采样效率为 100.0%,均符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求。

2.7 穿透容量实验

在中毒柜中发生稳定的氢化三联苯浓度 20.8 mg/m^3 ,在室温 26 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 70% 的条件下,以 400 mL/min 的流量连续采样 4 h,100 mg 活性炭连同玻璃棉的穿透容量大于 2.0 mg ;以 50 mL/min 的流量连续采样 8 h,100 mg 活性炭连同玻璃棉的穿透容量大于 0.45 mg 。

2.8 加标回收实验 (见表 1)

表 1 氢化三联苯加标回收率实验

序号	n	本底值	加入量	测得量	回收率 (%)
1	4	6.8	8	14.1	95.3
2	4	6.8	16	21.3	93.4
3	4	6.8	28	31.9	91.7

2.9 样品贮存稳定性实验

将 30 支活性炭管分成 5 组,每组 6 支,每支加 13.5 μg 的氢化三联苯,立即用塑料帽套紧管口,在室温下存放,分别于当天、1、3、5、7 d 后解吸测定。以当天分析结果为 100% 计算存放不同时间的样品损失率。保存第 7 天,样品损失率已达 10.4%。建议样品在 7 d 内分析完毕。结果见表 2。

表 2 氢化三联苯的稳定性实验

稳定时间 (d)	测得值 (μg)	损失率 (%)
当天	13.5	0
1	13.1	3.0
3	13.1	3.0
5	12.8	5.2
7	12.1	10.4

2.10 干扰实验

在氢化三联苯的生产或使用工作场所,当三联苯共存时不影响氢化三联苯的测定。

3 小结

本法的检出限为 1.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$,最低检出浓度为 0.27 mg/m^3 (以采集 4.5 L 空气样品,解吸体积 1.0 mL 计);在 6~60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内呈良好的线性关系 ($r=0.9991$),其相对标准偏差为 1.9%~3.1%;加标回收率为 91.7%~95.3%;解吸效率 85.1%~94.0%,平均解吸效率 90%,相对标准偏差 3.5%~5.0%。在本法色谱操作条件下,三联苯 (邻、对、间) 和氢化三联苯都能得到完全分离,当空气中三联苯 (邻、对、间) 和氢化三联苯共存时不干扰氢化三联苯的测定。

参考文献:

- [1] 柴剑荣,俞苏霞,蒋世熙.作业场所空气中氢化三联苯的紫外分光光度法测定[J].卫生研究,2004,33(4):499-500.
- [2] 朱铭洪,汪锡灿,盛娟芬.作业场所空气中氢化三联苯的紫外分光光度法测定[J].中国卫生检验杂志,2005,15(6):685-686.
- [3] 徐伯洪,闫慧芳.工作场所有害物质监测方法[M].北京:中国人民公安大学出版社,2003:398-402.