

· 监测与检验 ·

便携式气相色谱-质谱法同时检测空气中3种卤代烃

Simultaneous determination of three halogenated hydrocarbons in air by portable gas chromatography-mass spectrometry

黄梦嘉¹, 马鲲鹏², 孙道远², 沈悦²

(1. 上海交通大学附属上海市胸科医院, 上海 200030; 2. 同济大学附属上海市肺科医院)

摘要: 在实验室配制一定质量浓度的标准气, 使用便携式气相色谱-质谱 (GC-MS) 法建立二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的检测方法, 并与国标气相色谱 (GC) 法检测结果进行比较。结果显示, 本方法检测二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳在选定的线性范围内线性关系良好, 相关系数均 >0.999 , 3种化合物的最低检出浓度分别是 0.21 、 0.10 、 0.10 mg/m^3 , 最低定量浓度分别是 0.69 、 0.33 、 0.33 mg/m^3 , 加标回收率为 94.6% ~ 102.5% , 批内相对标准偏差 (RSD) 4.4% ~ 9.6% 。采用 SPSS 20.0 软件对便携式 GC-MS 和国标 GC 两种方法测定的3种卤代烃结果进行配对 t 检验, 两种方法实验室比对结果差异无统计学意义 ($P>0.05$)。便携式 GC-MS 法灵敏度和准确度高, 适用于工作场所空气中的快速检测, 更适用于突发化学中毒事故现场应急检测。

关键词: 便携式; 气相色谱-质谱 (GC-MS) 法; 卤代烃; 空气

中图分类号: R135.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X (2020)02-0172-03

DOI:10.13631/j.cnki.zgggxyx.2020.02.025

卤代烃类化合物二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳常作为溶剂、萃取剂、有机合成原料及药物原料, 密度比水重, 均极易挥发; 职业接触时主要经呼吸道和皮肤吸收, 毒作用的靶器官包括肾脏、肝脏、心脏、皮肤、免疫系统、中枢和外周神经系统^[1,2]等。此外, 此类化合物在贮存和运输过程中的意外泄漏、火灾、爆炸等事故可对生态环境和人身安全造成重大危害, 快速、准确地现场检测此类化合物成为处理事故的关键。目前我国制定的工作场所空气中二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的时间加权平均容许浓度分别为 200 、 20 、 15 mg/m^3 , 《工作场所空气有毒物质测定 第73部分: 氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳》(GBZ/T300.73—2017)中规定, 工作场所空气中三氯甲烷、四氯化碳采用溶剂解吸-气相色谱

法检测, 二氯甲烷采用气袋采集直接进样法检测, 此方法无法进行快速有效检测, 且无法同时测定3种卤代烃。本文建立的便携式气相色谱-质谱 (GC-MS) 法可同时进行工作场所空气中二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的现场直接检测, 可对化学中毒事故现场空气中上述化学物质的快速定性定量提供有效参考; 为验证本方法的有效性, 采取与国标气相色谱 (GC) 法同时检测, 并对两种仪器的测定结果进行显著性检验。

1 材料与方法

1.1 仪器 HAPSITE 便携式 GC-MS 仪、SPB-1 色谱柱 ($15\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$)、Tri-Bed Carbon 浓缩器 (美国 Inficon 公司); GC-2010 气相色谱仪, 配有氢火焰离子化检测器 (日本岛津公司)、DB-FFAP 色谱柱 ($30.00\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, 美国安捷伦公司); 采气袋 (美国 SKC 公司, Tedlar 1 L); 气密性注射器 1 ml 、 5 ml (澳大利亚 SGE 公司); 100 ml 玻璃注射器 (金坛市五星医疗器械有限公司); $100\text{ mg}/50\text{ mg}$ 溶剂解吸型活性炭管 (盐城天悦仪器仪表有限公司); ZC-Q 型大气采样器, 流量 $0.1\sim 1.0\text{ L}/\text{min}$ (浙江恒达仪器仪表股份有限公司)。

1.2 试剂 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、二硫化碳 (色谱纯, 国药化学试剂有限公司); 内标气: 1,3,5-三氟甲基苯、溴五氟苯 (美国 Inficon 公司)。

1.3 标准气体配制 用微量注射器精确吸取 $1.0\text{ }\mu\text{l}$ 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳标准品于 1 L 气袋中, 用氮气稀释至 1 L (浓度分别为 $1\text{ }320$ 、 $1\text{ }480$ 、 $1\text{ }600\text{ mg}/\text{m}^3$), 作为配制不同质量浓度使用气的标准气, 根据需要配制不同质量浓度的使用气。

1.4 便携式 GC-MS 法分析测定条件 色谱条件: GC 管道 70°C , 管线 70°C , 探头 40°C ; 柱温 50°C 保持 2.5 min , 以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 110°C ; 载气为高纯氮气。

质谱条件: EI 源, 离子源能量 70 eV ; 灯丝开启

作者简介: 黄梦嘉 (1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事卫生经济工作。

通信作者: 沈悦, 主管技师, E-mail: 2070790765@qq.com

时间 15 s; 扫描模式为全扫描 (scan); 质谱扫描范围 45~250 amu; 二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳定量离子质荷比 (m/z) 分别为 49、83 和 117。

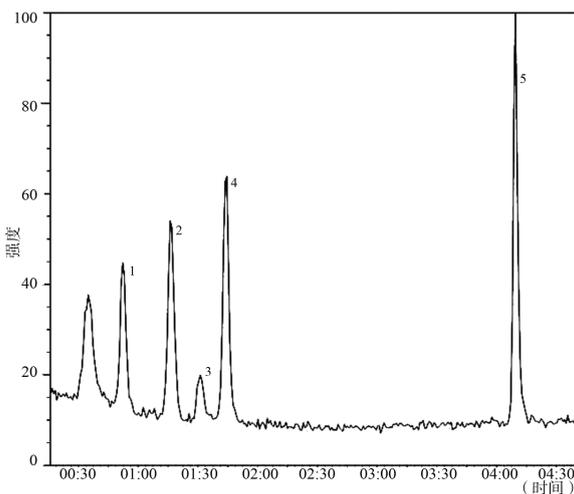
1.5 检测方法 便携式 GC-MS 仪使用采样探头直接在工作场所采集空气样品进行分析。GBZ/T300.73—2017 中规定二氯甲烷用气袋采样, 手动进样 1 ml 分析; 三氯甲烷、四氯化碳用活性炭管采样, 二硫化碳解吸后进样 1 μ l 分析。

1.6 便携式 GC-MS 法定性定量 HAPSITE 便携式 GC-MS 仪的定性采用未知化合物的谱图与美国国家标准与技术研究院 (NIST) 质谱库匹配检索得到。根据待测组分和内标物的响应值之比与待测组分的浓度成正比进行定量, 通过回归方程计算待测组分的浓度。

1.7 统计分析 采用 SPSS 20.0 软件进行统计分析, 便携式 GC-MS 法和国标 GC 法检测结果均数比较采用配对 t 检验。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 采集方式及色谱分离条件的选择 HAPSITE 便携式 GC-MS 仪自带两种采样方式: (1) 样品环 (Loop) 直接采样方式, 用于分析 ppm 级较高浓度样品; (2) 预浓缩管吸附方式, 用于分析 ppb 级较低浓度的样品。鉴于工作场所空气有毒物质浓度较高, 采用样品环直接采样分析即可满足要求。在便携式 GC-MS 法分析条件下, 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和两种内标物能实现完全分离, 1 次分析在 5 min 内即可完成, 可实现现场快速检测。见图 1。



注: 1—二氯甲烷; 2—三氯甲烷; 3—1,3,5-三氯甲苯; 4—四氯化碳; 5—溴五氟苯。

图 1 3 种卤代烃及内标物总离子流 TIC 色谱

2.2 便携式 GC-MS 法线性范围、检出限及定量下限

二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳质量浓度分别在 5.28~79.2、2.96~44.4、3.20~48.0 mg/m^3 的范围内, 具有良好的线性关系, 相关系数 >0.999 。以 3 倍信噪比计算方法最低检出浓度, 以 10 倍信噪比计算方法最低定量浓度。见表 1。

表 1 便携式 GC-MS 法的线性范围、最低检出浓度和定量浓度 mg/m^3

化合物	线性范围	相关系数	最低检出浓度	最低定量浓度
二氯甲烷	5.28~79.2	0.999 9	0.21	0.69
三氯甲烷	2.96~44.4	0.999 9	0.10	0.33
四氯化碳	3.20~48.0	0.999 0	0.10	0.33

2.3 便携式 GC-MS 法准确度和精密度实验

分别配制低、中、高 3 种质量浓度的二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的混合标准气, 每组 6 个样品, 采用内标法标准曲线计算浓度, 并计算各化合物相对标准偏差 (RSD) 和加标回收率。3 种化合物在不同质量浓度下的批内精密度 RSD 为 4.4%~9.6%, 加标回收率为 94.6%~102.5%。见表 2。

表 2 便携式 GC-MS 法回收率和精密度实验结果 ($n=6$)

化合物	浓度	加标量 (mg/m^3)	平均值 (mg/m^3)	回收率 (%)	RSD (%)
二氯甲烷	低	13.2	13.2	100.0	8.9
	中	26.4	25.8	97.7	6.2
	高	52.8	52.5	99.4	5.1
三氯甲烷	低	7.4	7.5	101.4	4.4
	中	14.8	14.0	94.6	8.2
	高	29.6	28.6	96.6	9.6
四氯化碳	低	8.0	8.2	102.5	5.8
	中	16.0	15.3	95.6	8.9
	高	32.0	32.2	100.6	7.8

2.4 便携式 GC-MS 法和国标 GC 法实验室检测比较

在实验室配制低、中、高不同质量浓度的卤代烃物质混合标准气, 采用便携式 GC-MS 法和国标 GC 法同时检测, 两种仪器各重复测定 6 次。用 SPSS 20.0 软件进行统计分析, 结果显示两种方法结果差异无统计学意义 ($P>0.05$)。见表 3。

2.5 工作场所现场测定

选择某化工企业工作场所, 按照职业卫生定点采样原则采集样品, 依据 GBZ/T300.73—2017 方法分析, 同时用便携式 GC-MS 法现场检测工作场所空气。结果显示两种方法差异有统计学意义 ($P<0.05$)。见表 4。

表3 便携式 GC-MS 法和国标 GC 法实验室检测结果比较

化合物	检测方法	低浓度			中浓度			高浓度		
		均值	<i>t</i> 值	<i>P</i> 值	均值	<i>t</i> 值	<i>P</i> 值	均值	<i>t</i> 值	<i>P</i> 值
二氯甲烷	便携式 GC-MS	13.2	1.525	0.188	25.8	0.478	0.653	50.8	-1.108	0.318
	国标 GC	11.6			25.4			52.5		
三氯甲烷	便携式 GC-MS	7.5	1.341	0.238	14.0	0.742	0.491	29.4	0.645	0.547
	国标 GC	7.2			13.6			28.6		
四氯化碳	便携式 GC-MS	8.2	0.103	0.922	15.3	1.191	0.287	32.2	-1.037	0.347
	国标 GC	8.1			14.7			33.1		

表4 便携式 GC-MS 法和国标 GC 法现场检测结果比较

化合物	检测方法	某化工企业实验室			某化工企业碘值测试操作位		
		均值	<i>t</i> 值	<i>P</i> 值	均值	<i>t</i> 值	<i>P</i> 值
二氯甲烷	便携式 GC-MS 法	35.8	3.233	0.023	—		
	国标 GC 法	32.0			—		
三氯甲烷	便携式 GC-MS 法	14.8	4.152	0.009	28.5	2.877	0.035
	国标 GC 法	12.4			24.0		
四氯化碳	便携式 GC-MS 法	16.4	2.572	0.049	—		
	国标 GC 法	13.9			—		

注：“—”表示未检出。

2.6 应急演练中应用 应急演练现场模拟某卤代烃类毒物泄漏事故,检测人员接到演习指令后,立即穿戴 A 级防护服,携带便携式 GC-MS 仪赶往事发现场,手持采样探头检测空气中有毒物质。定性结果现场毒物为三氯甲烷和四氯化碳,浓度分别为 35.5 和 40.7 mg/m³。

3 讨论

便携式 GC-MS 仪采样速度较快,样品环直接采样 5 s 内便可完成样品采集,其检测结果为现场某检测点某时刻的瞬时浓度值。GBZ/T300.73—2017 规定三氯甲烷和四氯化碳用活性炭管采集,采样时间为 15 min,二氯甲烷用气袋采集 1 L 气体。如果工作场所空气中毒物浓度存在波动,两种方法由于采样时间的不同检测结果将会有所差异。从表 4 中可以看出使用便携式 GC-MS 法和国标 GC 法现场检测二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳结果差异有统计学意义 ($P < 0.05$)。国标 GC 法低于便携式 GC-MS 法检测结果,可能是由于空气中毒物浓度存在波动。在实验室检测比较中将已知浓度的二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳注入气袋中,再用两种不同的检测方法进行采样。由于实验室环境及气袋内浓度相对稳定,所以两种检测方法所得出的检测结果差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。

便携式 GC-MS 仪相较于台式 GC 仪具有方便、

实时监测、快速定性及准确定量等优点,其中新型的手持采样探头大大简化了测量程序,作为现场快速检测的重要手段越来越多地应用于职业卫生检测和评价^[3-5]。本研究使用便携式 GC-MS 仪现场检测工作场所空气中 3 种卤代烃类化合物浓度。结果表明,此法灵敏度和准确度高、检测快速简便,由于是现场直接测定能最大程度保证样品的真实性。适用于工作场所空气中的快速检测,更便于突发化学中毒事故现场的应急检测。随着国家对职业健康的关注度提高及经济的发展,从保护劳动者角度出发,对工作场所及环境的监测要求也会加大,便携式 GC-MS 仪将会以其快速灵敏的优势在各大监测机构普及应用。

参考文献

- [1] 张明,闫欢,刘保峰.二氯甲烷毒性及生物监测的研究进展[J].环境与健康杂志,2015,32(12):1108-1112.
- [2] 王敏,陈振龙.气相色谱法同时测定工作场所空气中的 11 种卤代烃类化合物[J].现代预防医学,2018,45(18):3297-3300.
- [3] 龚伟,张峰,倪金玲.便携式气质联用技术在职业病危害评价中应用[J].环境与职业医学,2011,28(10):618-620.
- [4] 孙冉,闫慧芳.便携式气相色谱-质谱法检测工作场所空气中双氯甲烷[J].中国职业医学,2017,44(4):466-468.
- [5] 刘坚,张峰,朱宝立,等.便携式气质联用仪在职业卫生相关领域应用进展[J].中国职业医学,2012,39(5):440-441.

(收稿日期:2019-11-18;修回日期:2020-01-15)