

工作场所中三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烷共存时的气相色谱测定法

A Gas Chromatography Method with Trichloroethylene, Perchloroethylene, Dichloroethane Coexistence in the Workplace

王英杰, 覃利梅, 苏旭, 陈福明, 杨洁芳

WANG Ying-jie, QIN Li-mei, SU Xu, CHEN Fu-ming, YANG Jie-fang

(广西职业病防治研究所, 广西南宁 530021)

(Guangxi Institute for the Prevention and Treatment of Occupational Diseases, Nanning, Guangxi, 530021, China)

摘要:用活性炭管采样, 二硫化碳解吸, FFAP 宽口径毛细柱分离, FID 检测器对工作场所中三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烷进行测定, 建立工作场所中三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烷共存时的气相色谱测定方法。该方法线性范围为 $0.13 \sim 1298.4 \mu\text{g}/\text{ml}$, 最低检出浓度为 $0.09 \sim 0.11 \text{mg}/\text{m}^3$, 解吸效率为 $91.5\% \sim 99.4\%$, 相对标准偏差 $< 5\%$ 。该方法灵敏度高、精密度与准确度好, 在满足实验要求的前提下, 可以缩短采样和分析时间。

关键词:气相色谱法 三氯乙烯 四氯乙烯 二氯乙烷 空气

中图分类号: O657.71; R113; R122.1 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2006)S0-0456-03

Abstract: Establish a gas chromatography method with trichloroethylene, perchloroethylene, dichloroethane coexistence in the workplace. Solvents such as trichloroethylene, perchloroethylene, dichloroethane are sampled with the activated charcoal, parsed with carbon bisulfide, separated with FFAP wide aperture capillary column and mensurated the three constituents with FID detector. Linear limits of this methods: $0.13 \sim 1298.4 \mu\text{g}/\text{ml}$, the lowest consistency: $0.09 \sim 0.11 \text{mg}/\text{m}^3$, efficiency of parse: $91.5\% \sim 99.4\%$, the coefficient of variation in sample determination ranged $< 5\%$. In the premise of meeting the requirements of the experiment, the methods with high-sensitivity, good precision and accuracy can shorten sampling and analysis time

Key words: gas chromatography, trichloroethylene, perchloroethylene, dichloroethane, air

在三氯乙烯的生产过程中, 常伴着三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烷等附产物的同时出现^[1], 工作场所中三氯乙烯、四氯乙烯和二氯乙烷的监测需要分别采样, 分别测定^[2,3]。为了减少监测人员的劳动强度, 有必要寻找一种既满足空气监测要求, 又能缩短采样和分析时间的分析方法。

本实验对上述三种组分用 DB-FFAP 毛细管柱分离, 检测结果符合空气中毒物检测方法要求, 有较

强的实用性。

1 材料与方法

1.1 仪器

日本岛津 GC-17A 气相色谱仪(日本岛津公司), FID 检测器; DB-FFAP 宽口径毛细柱; 威玛龙色谱工作站。

1.2 试剂

二硫化碳(AR 广州市新港化工有限公司), 重蒸馏后色谱鉴定无干扰杂质峰。

三氯乙烯(色谱纯, 天津市光复精细化工研究

所,1464.9 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$);四氯乙烯(色谱纯,天津市化学试剂厂,1623.0 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$)二氯乙烷(色谱纯,上海试剂一厂,1252.8 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$)。

1.3 样品测定

将采过样的活性炭倒入 10ml 具塞比色管中,加入 1.0ml 二硫化碳,振摇 1min,解吸 30min,解吸液供测定,进样量 1.0 μl 。

2 结果与分析

2.1 色谱操作条件选择

用 DB-FFAP(30m \times 0.53mm \times 1 μm)弹性石英毛细柱,对柱温、检测室温度、汽化室温度、载气流量等进行对比实验,选择最佳分离条件。当柱温 60 $^{\circ}\text{C}$,检测室温度 180 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$;载气(99.99%氮气)流速 10ml/min 时,能实现三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烷的良好分离。结果见图 1。

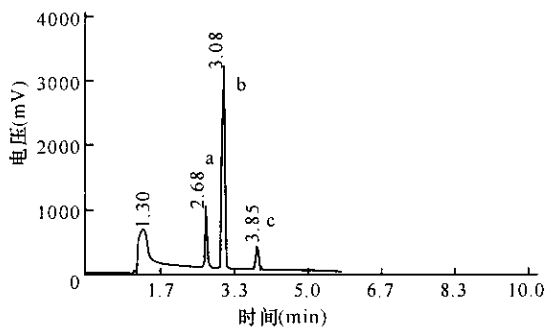


图 1 二硫化碳解吸三氯乙烯(a)、四氯乙烯(b)、二氯乙烷(c)的色谱图

2.2 标准曲线制备

按各被测组分 0.5~2.0 倍容许浓度对应的量配制标准曲线,取 10ml 容量瓶,加入约 5ml 二硫化碳,准确加入三氯乙烯 0.20ml、四氯乙烯 0.80ml、二氯乙烷 0.10ml,加二硫化碳定容至 10ml,混匀,得到浓度分别为 29.30 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 的三氯乙烯、129.84 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 的四氯乙烯、12.53 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 的二氯乙烷混合标准贮备溶液。

将混合标准贮备液用二硫化碳稀释成三氯乙烯浓度分别为 58.60,146.50,293.00,586.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$;四氯乙烯浓度分别为 259.68,649.20,1298.40,2596.80 $\mu\text{g}/\text{ml}$;二氯乙烷浓度分别为 25.06,62.65,125.30,250.60 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的混合标准系列,进样量 1.0 μl ,记录峰面积。以浓度为横座标峰面积为纵座标绘制标准曲线,结果见表 1。

2.3 解吸效率测定

取活性炭管 18 支,分为 3 组,每组 6 支,分别按各组分容许浓度的 0.5 倍、1 倍和 2 倍

的量加入到活性炭管前端,用 60ml/min 的氮气吹扫 10min,用 1.3 操作步骤解吸。记录各组分的峰面积,从标准曲线上查出实测量并计算出解吸效率的结果见表 2。

表 1 标准曲线和相关系数

组分	浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	回归方程	r
三氯乙烯	0.00~586.00	$Y = 5323.7X - 17266.8$	0.9999
四氯乙烯	0.00~2596.80	$Y = 4823.6X - 61269.7$	0.9999
二氯乙烷	0.00~250.60	$Y = 6933.6X - 9750.7$	0.9999

表 2 解吸效率

组分	测定次数	加入量 (μg)	实测量 (μg)	解吸效率 (%)
三氯乙烯	6	658.60	55.38	94.5
	6	146.50	140.31	95.8
	6	293.00	284.26	97.0
四氯乙烯	6	259.60	242.11	93.3
	6	649.20	619.26	95.4
	6	1298.40	1260.49	97.1
二氯乙烷	6	25.06	23.32	93.1
	6	62.65	58.36	93.2
	6	125.30	119.70	95.5

表 2 结果表明,二硫化碳对各组分的解吸效率均符合实验要求。

2.4 精密度与检测限

分别按各组分容许浓度的 0.5 倍、1 倍和 2 倍

表 3 精密度试验结果

组分	浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	测定次数	RSD (%)	检测限 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
三氯乙烯	58.60	6	1.0	0.13
	146.50	6	1.9	
	293.00	6	1.2	
四氯乙烯	259.60	6	1.4	0.16
	649.20	6	2.4	
	129.40	6	2.0	
二氯乙烷	25.06	6	1.2	0.14
	62.65	6	1.4	
	125.306	6	2.4	

当采样量为 1.5L 时,各组分的最低检出限分别为:三氯乙烯 0.09 mg/m^3 ,四氯乙烯 0.11 mg/m^3 ,二氯乙烷 0.10 mg/m^3 。

3 结束语

本文采用 FFAP 毛细柱气相色谱法同时测定工作场所空气样品中三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙

烷,方法的精密度、解吸效率、最低检出浓度、线性范围等均符合工作场所空气中毒物检测方法的研制规范要求^[4],在满足实验要求的前提下,可以缩短采样和分析时间,有较强的实用性。鉴于 GBZ/T160.45-160.46 对上述组分的采样效率、样品存放时间等已有充分的说明,本文未做重复实验。

参考文献:

[1] 崔克清,陶刚. 化工工艺及安全[M]. 北京:化学工业出

版社,2004:347-349.

[2] GBZ/T160.45-2004. 工作场所空气中卤代烷烃类化合物的测定方法[S].

[3] GBZ/T160.46-2004. 工作场所空气中卤代不饱和烃类化合物的测定方法[S].

[4] WS/T73-1996. 工作场所空气中毒物检测方法的研制规范[S].

分析测试技术落后影响产品竞争力

材料分析测试技术的落后,正严重影响我国产品的市场竞争力。以稀土磁性材料产业为例,我国是钕铁硼产品的主要生产国,从 2000 年起仅高性能烧结钕铁硼的年产量超过 6600 吨,占世界总产量的 40% 以上。但国内产品还只属于中低档类,日、美则是高档钕铁硼产品的产地。由于我国稀土产品分析检测标准、技术的不完备,严重影响我国稀土永磁材料出口产品的价格,每年都要蒙受巨大的经济损失。

与国外先进国家相比,我国的稀土磁性材料行业存在着制造工艺落后、产品质量差和产品档次低的问题。造成这些问题的重要原因之一,就是当前我国磁性材料行业的化学成分检测、物理性能表征体系不完善。当前,我国生产钕铁硼的厂家很多,但对该材料进行全分析的数据却很少,特别是对一些微量元素,如硅、铝、钙、镁、氯根等均不进行检验,也不进行控制,这就造成了产品性能不稳定及磁性能不高的主要原因。稀土磁性材料的化学成分分析作为监测产品质量、性能的手段,其重要性不言而喻。我国要尽快在包括稀土磁性材料在内的新材料生产工艺中,从原料到成品提供各个环节的化学成分和物理性能的检测,可以保证产品的质量,并最终对产品的品质作出全面评价,为新材料的应用以及进出口贸易提供可靠保障。如果分析行业跟不上市场的快速发展,不能为市场提供高精尖的分析技术和专业人才,无疑将影响相关产品的竞争力。