

【论著】

溶剂解吸 - 气相色谱法测定工作场所空气中
对 - 特丁基甲苯

何彩, 李戈怡

[摘要] 目的 建立工作场所空气中对 - 特丁基甲苯的溶剂解吸 - 气相色谱测定方法。方法 空气中对 - 特丁基甲苯用活性炭管采集, 二硫化碳解吸, 气相色谱法测定。结果 本法在 $0 \sim 200 \mu\text{g}/\text{ml}$ 范围呈线性关系; 样品在炭管中可保存 10 d; 方法相对标准偏差为 $0.69\% \sim 1.47\%$; 最低检出限为 $0.20 \mu\text{g}/\text{ml}$; 平均解吸效率为 $92.74\% \sim 95.77\%$; 采样效率为 $96.03\% \sim 100\%$; 100 mg 活性炭的穿透容量大于 2.9 mg 。空气中与对 - 特丁基甲苯共存的间 - 特丁基甲苯、邻 - 特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯等不干扰测定。结论 此方法各项指标均达到《工作场所空气中中毒物检测方法的研制规范》的要求, 适用于工作场所空气中对 - 特丁基甲苯的现场监测。

[关键词] 气相色谱; 空气; 对 - 特丁基甲苯

[中图分类号] R179 G479 [文献标识码] A [文章编号] 1006 - 172X(2009)05 - 0277 - 04

作者单位: 深圳市疾病预防控制中心 (广东 深圳
518020)

作者简介: 何彩 (1965 -), 女, 副主任技师, 理化检验

由于法律没有明确规定, 缺少正确而有力的指导, 工作方式存在许多主观性, 管理缺乏稳定性和科学性^[4], 本结果也突出反映了上述问题所致的严重后果。另外, 少数学校对传染病防控工作的重要性不敏感, 怕报告疫情“影响”学校形象^[7]等思想仍占学校管理的主导地位亦是学校传染病疫情发生的主要原因之一。

3所小学在采取预防控制措施后仍有继发病例出现。原因: 传染源没有全部及时隔离。由于学校校医缺乏医学背景, 特别是在 A 校预防控制机构进驻时间较晚, 晨检工作质量不高, 没有及时将所有发病或有疑似症状的学生筛查出来, 个别患病学生仍在校上学; 另外有部分患病学生家长怕影响孩子的学习, 故意隐瞒孩子患病的事实, 让孩子带病入校。学生中接种麻腮风三联疫苗者不多, 人群普遍易感。学校部分教室通风不畅, 特别是进入冬季后很少开窗通风。因此, 学校应充实专职卫生技术人员, 接受规定的防治知识培训, 明确疫情报告程序, 做到传染病的“早发现、早报告、早隔离”^[1,2,4,8]。而教育和卫生部门也要加强协作, 开展学校传染病防控的健康教育和相关疫苗的宣传, 加强学生家长对传染病防控的科学认识, 扭转“分数高于一切”的观念, 把重点人群放在儿童和青少年, 以形成高质量的免疫屏障, 防止传染病的发生^[9,10]。

3所小学流行性腮腺炎的高发年龄段均在 7 岁左右, 高发年级在二年级, 可以考虑在小学新生入学时

普种流行性腮腺炎疫苗以预防小学生流行性腮腺炎的发生及传播, 但相关结果有待进一步考证。

4 参考文献

- [1] 于建新. 崇左市中小学校传染病防治工作现状分析 [J]. 中国学校卫生, 2007, 28(10): 946-947.
- [2] 叶丽萍, 张晓阳, 郑高. 福州市学校传染病防治情况调查分析 [J]. 医学动物防制, 2005, 21(12): 891-893.
- [3] 尹怡璇, 张丽清, 李旭东. 学校传染病疫情的特点及预防 [J]. 医学动物防制, 2006, 22(11): 808-810.
- [4] 郭欣, 王星火, 石坚. 北京市学校传染病防治工作管理现状分析 [J]. 中国学校卫生, 2008, 29(1): 22-24.
- [5] 彭文伟. 传染病学 [M]. 6版, 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- [6] 龚健, 董柏青, 黄运能, 等. 学校传染病疫情报告的影响因素分析 [J]. 中国学校卫生, 2006, 27(10): 901-902.
- [7] 陆朝国, 高岚, 李学, 等. 贵阳市学校及托幼(园)所传染病防治状况调查 [J]. 中国学校卫生, 2006, 27(8): 707-708.
- [8] 王秀云, 徐志鑫, 许国营, 等. 北京市昌平区学校传染病防治现状与对策 [J]. 中国学校卫生, 2007, 28(11): 1024-1025.
- [9] 周萍, 刘梅军. 几起发生于学校的传染病暴发疫情的分析与思考 [J]. 医学动物防制, 2006, 22(11): 815-816.
- [10] 韩建康, 金玫华, 沈建勇, 等. 湖州市学校传染病防治现状调查 [J]. 浙江预防医学, 2006, 18(11): 34-35.

(收稿日期: 2009 - 07 - 15)

Chromatographic Method for Determination of P - tert - butyl Toluene in Workplace Air

He Cai, Li Ge-yi

Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518020, Guangdong Province, China

Abstract Objective To establish gas chromatographic method for determination of p-tert-butyl toluene in workplace air after solvent desorption. **Method** P-tert-butyl toluene of workplace air was collected by active carbon tube, desorbed with carbon bisulphide, and determined by gas chromatography. **Results** This method has a linear range within 0-200 $\mu\text{g/ml}$. The sample could be stored in the active carbon tube for at least 10 days. The RSD of the method was 0.69% - 1.47% with detection limit of 0.20 $\mu\text{g/ml}$. Desorption efficiencies were 92.4% - 95.77% and the absorption efficiencies were 96.03% - 100%. The breakthrough volume was 2.9 mg for 100mg of active carbon. The coexistent volatile organic solvents, such as m-tert-butyl toluene, o-tert-butyl toluene, toluene and o-xylene did not interfere with the method. **Conclusion** This method meets the requirement of 'standardization of methods for determination of toxic substances in workplace air' and it is feasible for determination of p-tert-butyl toluene in workplace air.

Key words Gas chromatography; P-tert-butyl toluene; Workplace air

对 - 特丁基甲苯的英文名称为 p - tert - butyl toluene, 是一种无色、具芳香气味的液体, 主要用途用作制造树脂的溶剂及有机合成原料。在工作场所空气中以蒸汽状态存在, 有鼻粘膜刺激、恶心、不适、头痛、乏力等症状。急性毒性大于苯、甲苯、丙苯和异丙苯。对神经系统具有致痉挛作用和麻醉作用, 皮肤粘膜接触有轻度刺激反应^[1]。我国制定了对 - 特丁基甲苯短时间接触容许浓度 (PC - STEL) 为 15 mg/m^3 ; 长时间加权平均容许浓度 (PC - TWA) 为 6 mg/m^3 ^[2]。美国的测定方法为气相色谱法^[3]。深圳市疾病预防控制中心将其 10% OV - 275 填充色谱柱改为空气检验中常用的 FFAP 毛细管通用色谱柱, 按《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》(WS/T 73 - 1996)^[4]的要求进行研究, 建立了活性炭吸附采样, 溶剂解吸的气相色谱法, 结果较为满意。

1 材料与方法

1.1 原理 空气中的对 - 特丁基甲苯通过活性炭吸附, 经二硫化碳解吸, 经 FFAP 柱分离后, 用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 活性炭管: 溶剂解吸型, 内装 100 mg/50 mg 活性炭。空气采样器: 流量范围 20~500 ml/min 。气相色谱仪: 带氢火焰离子化检测器; 色谱柱: FFAP 毛细管色谱柱 30 m \times 0.53 mm \times 0.25 μm 。柱温 140 ; 汽化室温度 210 ; 检测室温度 250 ; 载气 (氮气): 分流比为 10:3, 压力为

20 kPa。溶剂解吸瓶: 5 ml。微量注射器: 10 μl 。

1.3 试剂 二硫化碳解吸液: 色谱鉴定无干扰色谱峰。对 - 特丁基甲苯、间 - 特丁基甲苯、邻 - 特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯均为色谱纯。对 - 特丁基甲苯标准溶液: 于 10 ml 容量瓶中, 加入少量解吸液, 准确称量后, 加入一定量的对 - 特丁基甲苯, 再准确称量, 加解吸液至刻度; 由 2 次称量之差计算此溶液的浓度, 为标准贮备液。临用前, 用解吸液稀释成 0.5 mg/ml 对 - 特丁基甲苯标准应用液。

1.4 采样 现场采样按照 GBZ 159 - 2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》执行^[5]。短时间采样: 在采样点, 打开活性炭管两端, 以 200 ml/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。个体采样: 打开活性炭管两端, 佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以 50 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器内运输和保存。样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中可保存 10 d。

1.5 分析步骤 对照试验: 将活性炭管带至采样点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品, 作为样品空白。样品处理: 将采过样的活性炭前后段分别倒入溶剂解吸瓶中, 加入 1.0 ml 解吸液, 封闭后, 不时振摇, 解吸 30 min, 解吸液供

测定。标准曲线的绘制：用解吸液将标准应用液稀释成 0、20、50、100、200 μg/ml 对 - 特丁基甲苯标准系列。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，测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰面积平均值对相应的对 - 特丁基甲苯浓度 (μg/ml) 绘制标准曲线。样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品空白解吸液，测得的样品峰面积值减去样品空白的峰面积值后，由标准曲线得对 - 特丁基甲苯的浓度 (μg/ml)。保留时间为定性指标。

1.6 计算 按下式将进样体积换算成标准采样体积。

$$V_0 = V_t \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \tag{1}$$

式中：V₀—标准采样体积，L；
V_t—在温度为 t，大气压为 P 时的采样体积，L；
t—采样点温度，℃；
P—采样点的大气压力，kPa。

按下式计算对 - 特丁基甲苯的浓度。

$$C = \frac{(c_1 + c_2) \cdot v}{V_0 D} \tag{2}$$

式中：C—空气中对 - 特丁基甲苯的浓度，mg/m³；
c₁，c₂—分别为测得前后段解吸液中对 - 特丁基甲苯的浓度，(g/ml)；
v—解吸液的体积，ml；
V₀—换算成标准采样体积，L；
D—解吸效率，%。

2 结果与讨论

- 2.1 色谱条件的选择 根据对 - 特丁基甲苯的理化性质及现场可能共存的物质，选择 FFAP 柱作为应用柱。用 L₉ (3⁴) 正交实验法^[6]选择柱温、检测器的温度、汽化室的温度、分流比等最佳条件。从正交实验结果看出，极差以分流比为最大，是一个因素中的主要因素，而分流比 10: 3 的灵敏度最高。柱温以 140℃ 较好；汽化室、检测室温度二个极差水平相差不大。故色谱条件选择柱温 140℃、检测器温度 250℃，汽化室温度为 210℃，分流比为 10: 3。
- 2.2 方法的线性范围及检出限 本法在 0~ 200 (g/ml) 范围呈线性关系，回归方程式为 Y = 8 971 + 13 538X，r = 0.999 8。检出限 (3 倍标准差所相应的待测物浓度) 为 0.36 μg/ml。在采样 3 L 的条件下，方法的最低检测浓度为 0.12 mg/m³。
- 2.3 方法的精密度试验 配制 3 种不同浓度的对 -

特丁基甲苯标准溶液，取 1 μl 进样。由从表 1 可见，3 种浓度测定的结果重现性较好，相对标准偏差为 0.69%~ 1.43%。符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求。

表 1 对 - 特丁基甲苯的精密度试验 (n = 6)

浓度 / g · ml ⁻¹	平均峰面积 / μv · s ⁻¹	标准差 / μv · s ⁻¹	相对标准偏差 / %
13.51	189 102	2 707	1.43
22.50	315 800	3 197	1.01
54.30	741 190	5 150	0.69

2.4 解吸效率试验 于活性炭管中，加入一定量的对 - 特丁基甲苯标准溶液，立即套上塑料帽，放置 1 个晚上后，再按分析步骤测定对 - 特丁基甲苯的含量。在本方法条件下，对 - 特丁基甲苯解吸效率为 92.74%~ 95.77% (表 2)。

表 2 对 - 特丁基甲苯的解吸效率试验 (n = 6)

加入量 / μg	平均测定量 / μg	平均解吸效率 / %	相对标准偏差 / %
11.02	10.22	92.74	3.25
21.05	20.16	95.77	4.86
42.16	40.01	94.90	3.05

- 2.5 稳定性试验 在一批活性炭中，加入一定量的对 - 特丁基甲苯标准溶液，立即用塑料帽套紧管口，于 4℃ 冰箱下保存。然后分别于当天、第 3 天、第 6 天、第 8 天、第 10 天、第 12 天、第 14 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 2.32%。保存第 10 天，损失率 10%。建议样品在 10 d 内分析完毕 (表 3)。
- 2.6 采样效率试验 在实验室模拟现场，加入少量的对 - 特丁基甲苯及间 - 特丁基甲苯、邻 - 特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯等干扰物质于蒸发皿中，在电热板上少许加热，串联两支活性炭管，以 200 ml/min 和 50 ml/min 的流速采样，然后按分析步骤测定前后 2 支活性炭管的对 - 特丁基甲苯浓度，并计算前后活性炭管的采样效率。当空气中的对 - 特丁基甲苯浓度为 4.15~ 36.52 mg/m³ 时，活性炭的采样效率为 96.03%~ 100%，均符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求 (表 4)。

表 3 对 - 特丁基甲苯的稳定时间试验

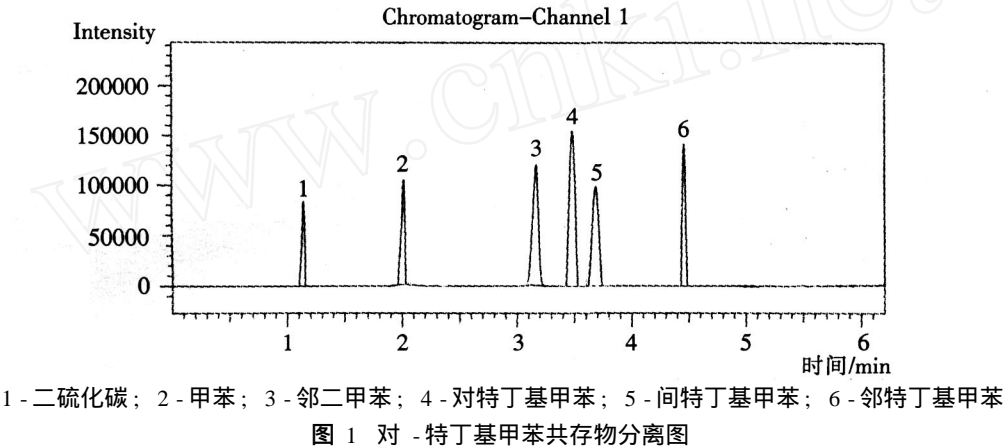
指标	当天	第 3 天	第 6 天	第 8 天	第 10 天	第 12 天	第 14 天
峰面积 / $\mu\text{v} \cdot \text{s}$	876 657	868 421	846 402	816 010	814 106	745 752	754 901
损失率 /%	0	- 0.94	- 3.45	- 6.91	- 7.13	- 14.93	- 13.89

表 4 对 - 特丁基甲苯的采样效率 ($n=6$)

采样流速 /ml·min ⁻¹	采样时间 /min	前支浓度 /mg·m ⁻³	后支浓度 /mg·m ⁻³	采样效率 /%
50	480	17.30	nd	100.00
50	480	36.52	1.51	96.03
200	15	4.15	0.05	98.81
200	15	16.96	nd	100.00
200	15	11.66	nd0	100.00

2.7 活性炭管对对 - 特丁基甲苯的穿透容量 当对 - 特丁基甲苯的浓度为 120 mg/m^3 ，在室温 22°C ，相对湿度 86%的条件下，以 400 ml/min 的流速连续采样 15 min ， 100 mg 活性碳的穿透容量大于 0.72 mg 。以 50 ml/min 的流速连续采样 480 min ， 100 mg 活性碳的穿透容量大于 2.9 mg 。

2.8 干扰试验 本法将可能同时对 - 特丁基甲苯存在的甲苯、邻二甲苯、间特丁基甲苯、邻特丁基甲苯进行了分离，分离效果很好，互不干扰 (图 1)。



2.9 现场应用 利用本法对深圳市某油墨股份有限公司生产场所内的 3 个不同作业点进行检测，测得结果与现场情况相符合。(表 5)。

表 5 某油墨公司测定结果 /mg·m⁻³

采样地点	对 - 特丁基甲苯	丁酮	甲苯	乙酸乙酯
3号工位	4.1	<0.3	89.2	46.3
5号工位	<0.12	21.2	6.6	<1.2
6号工位	1.9	48.1	37.7	<0.9

3 结论

应用活性炭管采集空气中对 - 特丁基甲苯，溶剂解吸后，用气相色谱法氢火焰离子化检测器测定，结果表明测定对 - 特丁基甲苯的效果良好，本方法在 $0\sim 200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 范围呈线性关系；样品在活性炭管中于 4°C 冰箱可保存 10 d ；方法的重现性好，不同浓度的相对标准偏差为 $0.69\%\sim 1.47\%$ ；方法的最低检出限为 $0.36\text{ }\mu\text{g/ml}$ ；平均解吸效率为 $92.74\%\sim 95.77\%$ ；当空气中的对 - 特丁基甲苯浓度为 $4.15\sim$

36.52 mg/m^3 时，活性炭的采样效率为 $96.03\%\sim 100\%$ ； 100 mg 活性碳的穿透容量大于 2.9 mg ；空气中与对 - 特丁基甲苯共存间 - 特丁基甲苯、邻 - 特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯等在本方法条件下不干扰测定。

4 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: 338-339, 243.

[2] GBZ 2-2002 工作场所有害因素职业接触限值 [S]. 2002

[3] NDSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition HYDROCARBONS, AROMATIC: METHOD 1501, Issue 2, dated, 15, August, 1994.

[4] 徐伯洪, 闫慧芳主编. 工作场所有害物质检测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 398-402

[5] GBZ 159-2004. 工作场所空气中有害物质监测的采样规范 [S]. 2004.

[6] 杨树勤. 卫生统计学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1985: 14-17, 103-109, 171-172

(收稿日期: 2009 - 08 - 16)