

工作场所三氯甲烷和四氯化碳的测定

罗丹

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 空气中的蒸汽态三氯甲烷和四氯化碳用活性炭采集, 二硫化碳解吸后进样, 经气相色谱柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

关键词: 三氯甲烷; 四氯化碳

1 参考标准

《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/T 300.73-2017); 《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》(GBZ/T 210.4-2008); 《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ 159-2004)。

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 二硫化碳: 色谱级, 色谱鉴定无干扰峰;

2.1.2 三氯甲烷: 分析纯, 色谱鉴定无干扰峰;

2.1.3 四氯化碳: 色谱级, 色谱鉴定无干扰峰;

2.1.4 标准溶液: 容量瓶中加入二硫化碳, 准确称量后, 加入一定量的三氯甲烷(四氯化碳), 准确称量, 由称量之差测得三氯甲烷的质量为 0.4030g (四氯化碳的质量 0.4090g), 用二硫化碳定容至刻度, 得到三氯甲烷浓度为 40300ug/mL (四氯化碳浓度为 40900ug/mL) 的标准溶液;

2.1.5 载气: 氮气, 纯度 99.999%;

2.1.6 燃烧气: 氢气, 纯度 99.999%;

2.2 仪器设备

2.2.1 福立 GC9720Plus 气相色谱仪, 附宽量程氢火焰检测器 (FID)

2.2.2 RBX-WAX/30m*0.32mm*0.5um

2.2.3 自动进样器 FL1090B

2.2.4 活性炭管, 溶剂解吸型, 内装 100mg/50mg 活性炭

2.2.5 空气采样器流量范围为 50mL/min~500mL/min

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

3.1.1 标准溶液中间液:分别准确吸取三氯甲烷和四氯化碳标准溶液(3.1.4)496 μ L 和 489 μ L, 加入 15 μ L 二硫化碳, 混匀, 得到三氯甲烷和四氯化碳浓度为 20000 μ g/mL 的标准溶液。

3.1.2 标准溶液使用液: 分别准确吸取二硫化碳 2700 μ L 和标准溶液中间液 (4.1.1) 300 μ L, 混匀, 得到三氯甲烷和四氯化碳浓度为 2000 μ g/mL 的标准溶液。

3.1.3 标准曲线: 用二硫化碳稀释标准溶液使用液 (4.1.2), 配制浓度分别为 10 μ g/mL、50 μ g/mL、200 μ g/mL、500 μ g/mL、2000 μ g/mL 的标准系列溶液, 待测。

3.2 样品溶液配制

在采样点, 用活性炭管以 300mL/min 的流量采集 15min 空气样品, 将前后段活性炭分别倒入两支溶剂瓶中, 各加入 1.0mL 二硫化碳, 封闭后解吸 30min, 不时振摇, 样品溶液过 0.45 μ m 有机滤膜, 待测。

4 测定

4.1 色谱条件

- (1) 进样口: 180 $^{\circ}$ C;
- (2) 柱温: 70 $^{\circ}$ C, 保持 10min;
- (3) 检测器: 240 $^{\circ}$ C;
- (4) 恒流: 1mL/min;
- (5) 分流比: 10:1;
- (6) 进样量: 1 μ L。

4.2 典型谱图

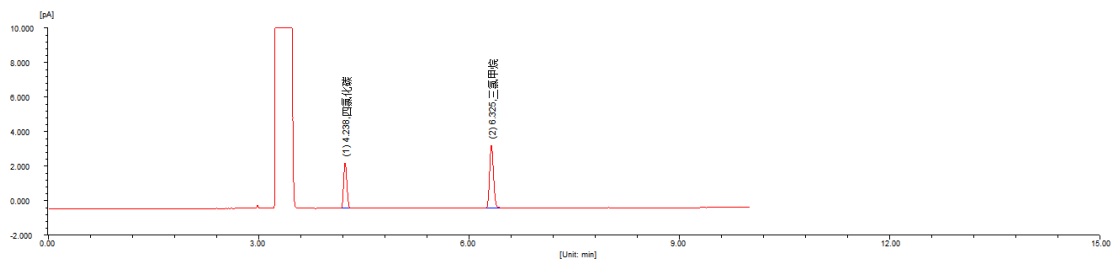
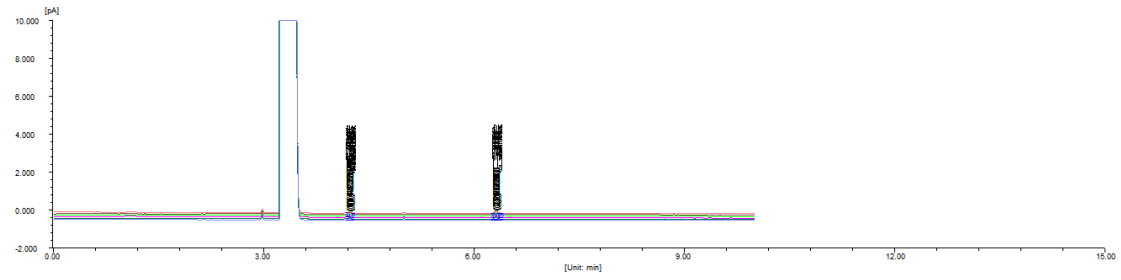


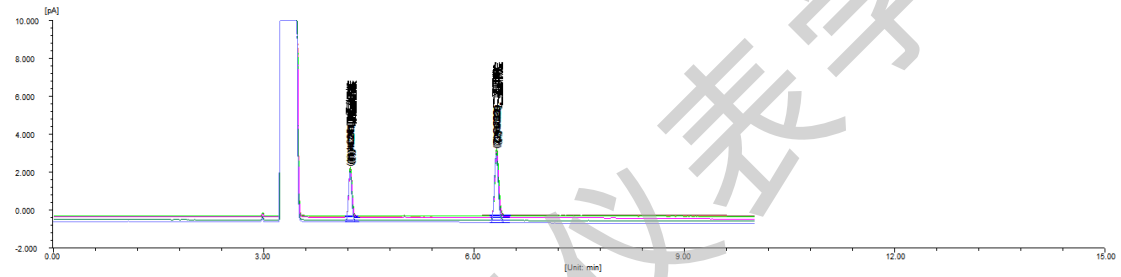
图 1 200ug/mL 三氯甲烷和四氯化碳标样谱图

4.3 重复性实验



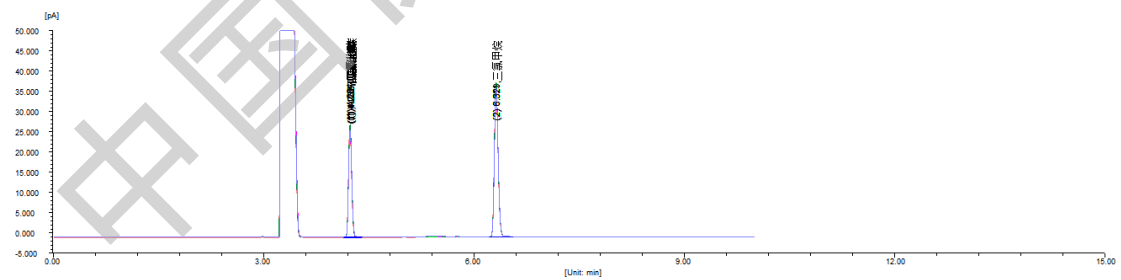
序号	组分名	平均时间(min)	时间RSD%	平均面积(fA*s)	面积RSD%	平均峰高(fA)	峰高RSD%	平均含量(ug/mL)	含量RSD%	谱图数
1	四氯化碳	4.234	0.029	347.9	1.1496	111.5	1.5879	8.2062	1.1496	6
2	三氯甲烷	6.320	0.014	707.6	1.5734	182.2	2.2882	10.2265	1.5734	6

图 2 10ug/mL 三氯甲烷和四氯化碳标样重复性谱图



序号	组分名	平均时间(min)	时间RSD%	平均面积(fA*s)	面积RSD%	平均峰高(fA)	峰高RSD%	平均含量(ug/mL)	含量RSD%	谱图数
1	四氯化碳	4.239	0.064	8482.2	0.7689	2591.9	1.7548	200.0530	0.7689	6
2	三氯甲烷	6.326	0.057	13997.7	0.8958	3557.2	1.2558	202.2936	0.8958	6

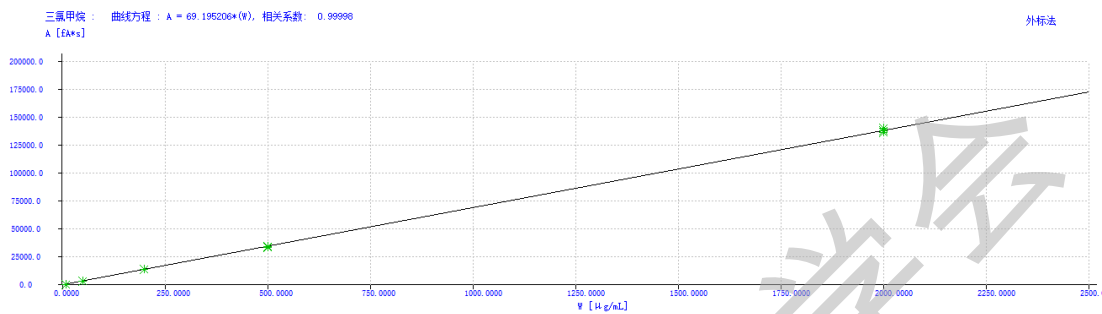
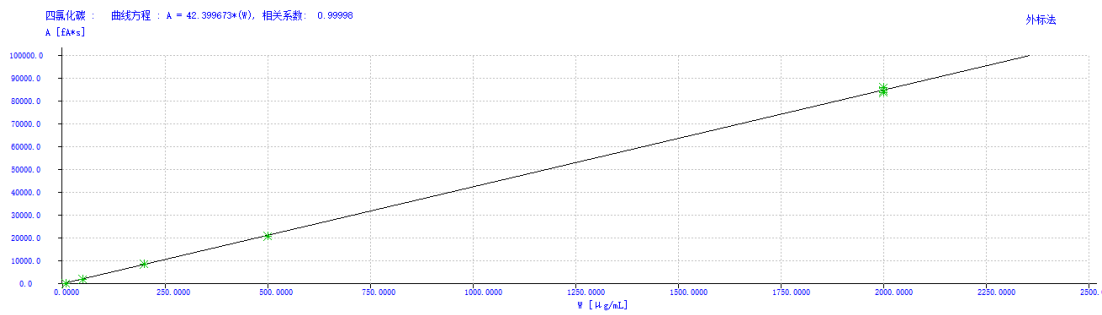
图 3 200ug/mL 三氯甲烷和四氯化碳标样重复性谱图



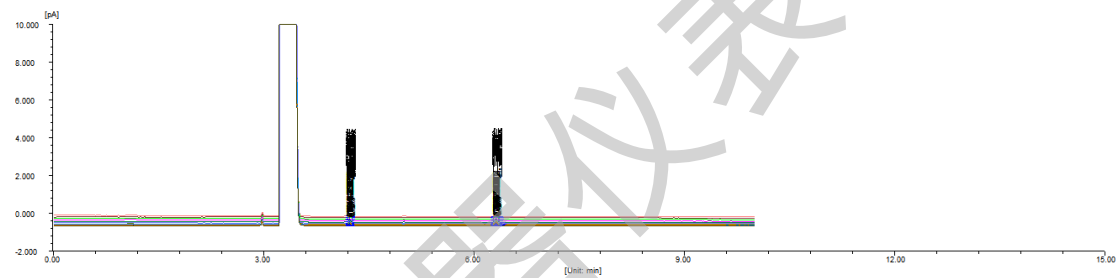
序号	组分名	平均时间(min)	时间RSD%	平均面积(fA*s)	面积RSD%	平均峰高(fA)	峰高RSD%	平均含量(ug/mL)	含量RSD%	谱图数
1	四氯化碳	4.236	0.025	86566.5	1.0299	27022.1	1.9308	2041.6786	1.0299	6
2	三氯甲烷	6.321	0.014	141316.1	1.2300	37296.8	1.7400	2042.2813	1.2300	6

图 4 2000ug/mL 三氯甲烷和四氯化碳标样重复性谱图

4.4 标准曲线



4.5 检出限

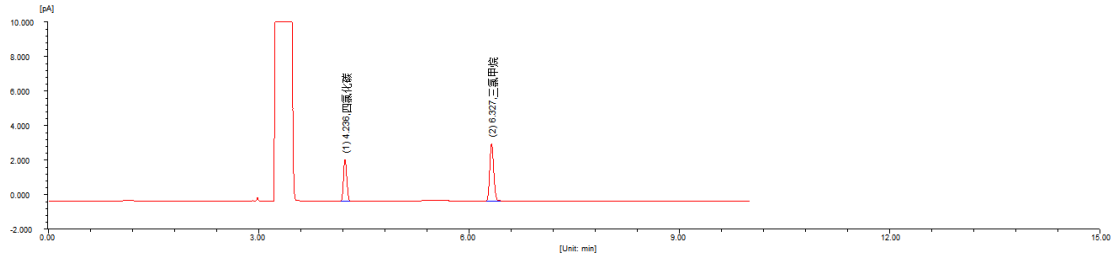


序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积[A*s]	面积RSD%	平均峰高[A]	峰高RSD%	平均含量[ug/mL]	含量RSD%	谱图数
1	四氯化碳	4.233	0.044	348.4	1.6707	112.6	2.3910	8.2182	1.6707	10
2	三氯甲烷	6.319	0.015	709.7	1.5902	182.7	1.7470	10.2563	1.5902	10

参照标准 GBZ/T 210.4-2018 中 5.6.2.1 标准差法，本方法的检出限、定量限如下表所示：

组分名	含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量	检出限	定量限
	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]	[ug/mL]		
四氯化碳	8.0951	8.3605	8.2213	8.2545	8.1447	8.1613	8.3120	7.9444	8.2777	8.4106	0.3212	0.9636
三氯甲烷	10.1400	10.4284	10.1411	10.3497	10.3034	9.9966	10.4350	10.4692	10.1975	10.1016	0.4761	1.4283

4.6 解吸率



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug]
1	四氯化碳	4.236	0.052	2434.3	7971.9	37.4796	188.0178
2	三氯甲烷	6.327	0.061	3361.1	13298.0	62.5204	192.1815
				总计:	5795.4	100.0000	380.1993

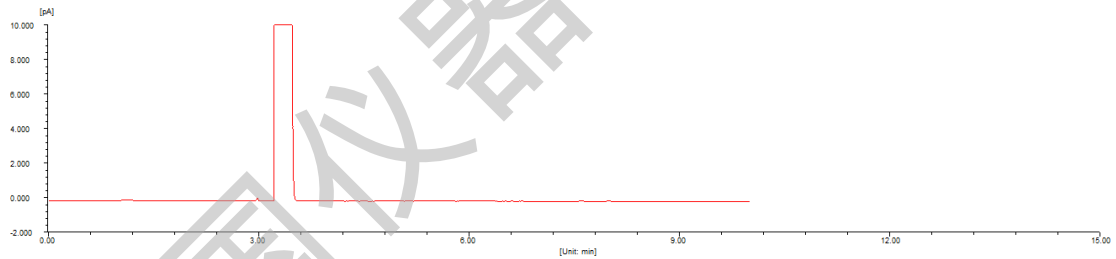
参照标准 GBZ/T 210.4-2018，以加标量 200ug 计算，本方法的解吸率如下表所示：

组分名	解吸率 [%]						平均解吸率 [%]
	96.4166	100.4947	97.7157	96.6356	97.8767	101.5009	
四氯化碳	96.4166	100.4947	97.7157	96.6356	97.8767	101.5009	98.4400
三氯甲烷	96.1239	99.8503	97.9496	96.1048	98.0743	100.8527	98.1592

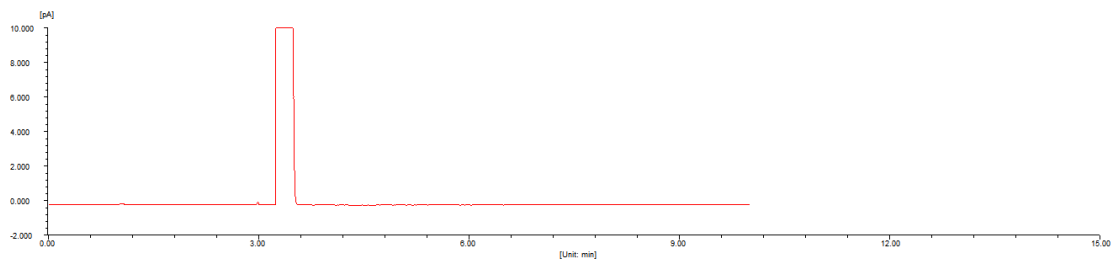
四氯化碳和三氯甲烷平均解吸率都大于 90%，单个解吸率都大于 75%，满足标准要求。

参照标准 GBZ/T 210.4-2018 中 5.6.5.1 样品加标回收法，四氯化碳、三氯甲烷本方法的平均加标回收率分别为 101.3794%、97.9618%，在 95%~105%之间，满足标准要求。

4.7 样品空白

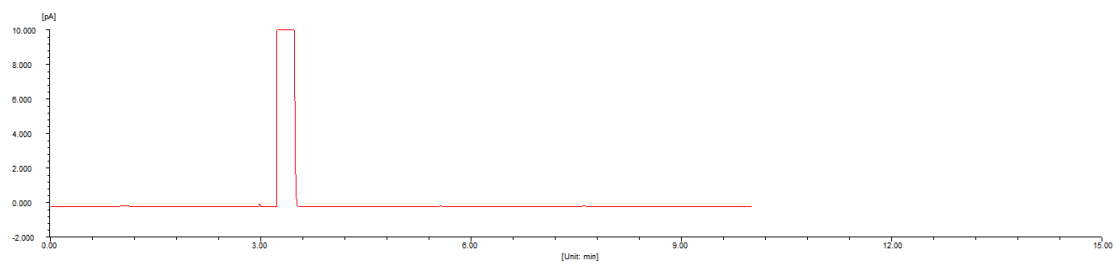


4.8 样品 1 谱图及分析结果



样品 1 未检出。

4.9 样品 2 谱图及分析结果



样品 2 未检出。

中国仪器仪表学会