

关于 HJ 584 中炭管加入二硫化碳解吸后保存期限

满晓琴（浙江创流环境检测技术有限公司，浙江 温州 325011）

摘要：标准 HJ 584-2010《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》中写了关于炭管采集环境空气中苯系物后未加二硫化碳前的保存期限，然而，对于样品解吸部分，文中只说“在室温下解吸 1h，待测”，并未规定解吸后样液能保存多久。随着国内市场对环境的重视以及各环保检测机构对环保问题的监管，空气废气中测苯、甲苯、二甲苯（简称三苯）的业务越来越多，实验室测三苯的气相色谱仪数量有限，测样品需要时间，解吸后的样液不得不往后推，而解吸后样液在多长时间不会失效，是摆在分析测试三苯人员面前的一个问题。

关键词：三苯；气相色谱仪；环境检测

根据北京市质量技术监督局对北京市 35 家室内装修材料进行抽检，对外媒体公布抽检结果之后，有个别厂家对不合格项判定提出了质疑，由于均属于液体样品，之前有备份样品复检不成的问题。近年来企业工人患病死亡，是否由于职业危害导致是当前社会高度重视的问题。

1 实验内容及方法

第一，仪器条件。采用岛津气相色谱仪，型号为 GC-2014，采用的色谱柱为 KB-Wax，升温程序为 70℃（保持 8min），以 5℃/min 升至 90℃，保持 2min，流动相名称及流量（mL/min）氢气：30；空气 300；载气 1.2。

第二，将样品先采到活性炭管里，把活性炭倒入 2mL 样品瓶中，加 1mL 的无苯二硫化碳，振荡后上机测定，测完后更换样品瓶盖密封保存于 4℃ 冰箱。7 天后取出在同等条件下进行上机测定，具体操作为：第一步，使用 5μL 微量注射器吸取 1mL 的无苯二硫化碳。第二步，利用该标准溶液 1mL 稀释至 100mL，逐渐推进 100mg 活性炭管中，取 20mL 二硫化碳推进，解吸到 100mL 之后，进入 30mL 色谱分析，第三步，将剩余液体 50mL 吸入 50mL 二硫化碳，也成为 100mL，推进以控制室温原 100mg 活性炭管中，将其置于冰箱保存 7 天之后解吸分析。

第三，现场采集样品的保存方法。溶液解吸是将现场采集样品活性炭管至于解吸管中，进样口的一端能够与注射器相连，另一端能够与载气相连，同时利用氮气以 30mL 流量，在处于 300℃ 下解吸到 100mL，解吸器混匀之后，可进入气相色谱 6 通阀，体积为 30mL，剩余 70mL 可为后续待用。在设定气相色谱条件之后，观察气体的出峰情况，如果样品出峰之后能够获得满意的定性定量分析结果，可直接弃区剩余的 70mL，如果无法获得准确结果，需要保留已解吸的样品，进行后续分析。

第四，常见毒物活性炭吸附采样管即时效率实验。

①使用 5μL 微量注射器欲测毒物 1.0μL，在 100mL 注射器中挥发，将其配置为样品与 1mL 样品稀释成 100mL，

将其配置为进气相色谱，作为色谱标准点；②选取相同剂量的稀释样品，推进 100mg 活性炭管中，吸取 20mL 二硫化碳推进即时解吸至 100mL 之后，进行色谱分析^[1]。

2 实验结果

如表 1 所示为实验室内样本保存 7 天之后的实验结果。

表 1

样品编号	当天浓度 (mg/m ³)	7 天后浓度 (mg/m ³)	浓度之比 (%)	下降率 (%)
1	82	78	96	4
2	84	75	89	11
3	81	78	96	4
4	87	81	93	7
5	83	79	95	5
6	86	80	93	7
7	82	76	93	7
8	84	77	92	8
9	85	78	92	8
10	82	76	93	7
11	80	70	88	12
12	85	78	92	8
13	81	76	94	6
平均值	83	77	93	7

所配置的样本标准浓度为 88mg/m³，当天浓度是样品及时解吸之后的浓度，样品解吸之后原气 50mL 回灌至制活性炭吸附采样管中，置于冰箱保存 7 天之后再解吸分析浓度，浓度比是 7 天后浓度比与当天比之比。苯的热解吸效率可按 94% 进行计算。如表 2 所示，为实验室甲苯回灌保存 7 天之后的结果。

表 2

样品编号	当天浓度 (mg/m ³)	7 天后浓度 (mg/m ³)	浓度之比 (%)	下降率 (%)
1	78	75	96	4
2	73	70	96	4
3	77	76	99	1
4	75	72	96	4
5	73	71	97	3
6	71	70	99	1
7	76	70	92	8
8	72	70	97	3
9	77	75	97	3

10	79	73	92	8
11	79	70	89	11
12	81	76	94	6
13	82	73	89	11
平均值	76	72	95	5

所配置的甲苯标准浓度为 $87\text{mg}/\text{m}^3$ ，甲苯热吸后的效率可按照 87% 进行计算。如表 3 所示为几种中毒物 100mL 注射器中放置时间与浓度下降率之间的结果比较。

表 3

毒物名称	100mL 注射器浓度	放置时间(h)	下降率 (%)
正己烷	66	24	19
苯	8.8	24	10
	88	24	20
	88	48	35
甲苯	87	24	35
	87	48	50
二甲苯	87	24	40
	87	48	65

结果发现，毒物的下降率是与其类型放置时间长短、放置环境、温度、所配置浓度具有一定联系的，对于易挥发的苯物质来说，低浓度下降速度较慢，100mL 毒物需要尽快分析，在配置好标准气浓度 2h 内进行色谱标准曲线的绘制。如表 4 所示，为常见毒物活性炭吸附采样管热即时解吸效率的结果。

表 4

毒物名称	热解吸效率 (%)
苯	96
甲苯	88
二甲苯	75

根据该表可以发现，即时溶液解吸效率主要是指毒物溶液解吸之后，量值与标准点量值的比较，通过上面即时解吸效率值，可使用椰子壳活性炭进行高温氮气活化处理进行即时解吸效率分析，结果发现其即时解吸效率较高。目前，市场上所销售的活性炭吸附采样管，每种管的溶液解吸效率不同，因此每批均需要进行解吸效率分析。

3 讨论

计算回灌器的浓度。对于苯、甲苯这些样品来说，将其置于冰箱保存 14 天，要考虑各种毒物特有的解吸效率以及各批活性炭吸附采样管解吸效率的差异，主要是由于回灌被测物定量分析过程中，两次系统误差需要叠加，对于沸点较高、分子量增大的物质，样品溶液解吸效率较低，因此需要进行这一环节计算。对于 90% 以上溶液解吸效率的物质来说，需要计算两次溶液解吸效率，以减小误差，而对于苯乙烯等一些高沸点物质、带双键的物质来说，由于其对于高温不稳定，很容易聚合并且吸附于注射器壁中，两次解吸损失较大，解吸之后需要尽快分析回灌。在对苯乙烯实验时，第一环节，吸取 $1\mu\text{L}$ 苯乙烯挥发至 100mL，制作浓气。第二环节，取 2mL 浓气稀释至 100mL 配置中等浓气，在上午 11:00 出峰面积、6 支注射器平均值为 $58450\text{uv}\cdot\text{sec}$ ，

而在下午 1 点时出峰面积为 $52764\text{uv}\cdot\text{Sec}$ ，相当于降低 9.7%，在第 2 次实验过程中使用低浓度气体，出峰面积为 $762\text{uv}\cdot\text{sec}$ ，24h 之后，出峰面积 $212\text{uv}\cdot\text{sec}$ ，降低 72%。原气回灌过程中还需要频繁推气，持续时间为 3min，防止出现漏气的问题，卫生部颁布的标准中，标出了每种毒物 100mg 活性炭吸附管采样量的最大吸附容量，而在实际采样过程中，如果现场浓度高并且高于最大吸附容量，这种情况下，所出具的检测结果是有问题的，在现场采样过程中，通常使用 $0.5\text{mL}/\text{min}$ ，采集 15min，这种条件下所采集的绝对物质质量是 100mL 气体，在 3min 内重新被活性炭吸附完全，而不会出现漏气，要充分注意操作的规范性，与目前实验室配置标准气，灌进炭管做溶液解吸效率的方法一致。放置的稳定性天数结合不同被测物质的标准方法，可获得空气样品放置稳定性的天数，通常下降率低于 10% 天数是其稳定时间^[2]。下降率的计算公式是保存天的测定值除以当天测定值的百分比，根据该公式在气相色谱仪条件不变的基础上，标准曲线不变，某物质几天之后进行测定，与当天测定值比较，影响因子归于下降因子，通过下降率表明，在稳定时间再次进行样品分析即可。再次样品保存实验其注意事项，对于样品浓度较高，需要进行浓气稀释的样品，通常可使用 100mL 溶液解吸进入气相色谱，6 通阀 30mL，经过 1mL 色谱仪定量环进样。如果色谱峰面积显示样品浓度较高，还需要进行浓吸样品稀释。需要使用较小容量的注射器，从 70mL 气中吸取几毫升打至另一个 100mL 注射器吸收，利用稀释之后的气体完成此操作，这样能够保持原有气体浓度不变，回灌至活性炭管中，再次吸附保存。气体保存法用于有机挥发性较高的溶剂类毒性物质定量分析^[3]。

4 结语

在急性中毒或应急采样中没有对应的规范要求，在常规检验中，如果有双份采样，被检测方会花费较大成本，工作量较大，因此从根本上是无法实现的。通常当样品被溶液解吸之后，色谱进样会发现样品保留时间与检测单中欲测物不一致。由于仪器的定性功能，使用气相色谱进行样品定性是比较困难的，需要借助质谱定性或两台不同色谱柱辅助定性。因此使用活性炭吸附采样管溶液解吸气体保存技术是十分重要的。

参考文献：

- [1] 张伟, 杨红莲, 刘焕亮, 等. 活性炭吸附 / 二硫化碳解吸 - 气相色谱法测定室内空气中苯系物 [J]. 解放军预防医学杂志, 2020(1):4-5.
- [2] 赵文燕, 郭中宝, 关红艳, 等. 活性炭吸附分离 - 气相色谱 - 质谱法测定室内空气中二硫化碳的含量 [J]. 理化检验——化学分册, 2019, 55(10).
- [3] 成志福. 炭法生产二硫化碳工艺中炭原料连续投料及炉渣连续清渣的一种方法: CN111498848A[P]. 2020.