

# 气相色谱法测定工作场所空气中有机挥发性化合物：医学职业健康实践

叶 静

华东石油局职业病防治所 江苏 扬州 225000

**【摘要】**：有机 VOCs 是一种常见职业危害因素，广泛存在于化工、医药、印刷、油漆等行业，长期接触会对工人的呼吸和神经系统造成慢性损伤。准确测量作业场所空气中这类物质的浓度，是进行职业健康风险评价和采取有效防护措施的前提。气相色谱法具有分离效率高、灵敏度高、选择性好等优点，已成为挥发性有机化合物定量分析的核心技术。随着职业健康监测技术向精细化方向发展，对样品收集效率、色谱分离条件、定性和定量精度提出了更高的要求。可通过优化前处理流程和仪器分析参数，建立多组分同时检测的标准化方法，以解决不同行业中复杂基体的干扰问题，提高职业健康监测数据的可靠性和可比性。

**【关键词】**：工作场所空气中；有机挥发性化合物；气相色谱测定

DOI:10.12417/2705-098X.26.13.075

职业健康监测的核心任务是对作业场所化学危害因素进行识别、评价和控制，保障劳动者的健康权益。挥发性有机物种类繁多，沸点分布广，常在工作环境中共存，这对分析方法的分离性能和检测限提出特殊要求。气相色谱是一种两相分配的方法，结合高灵敏的检测器，实现痕量成分的精确定量。方法学不断优化应兼顾操作可行性和技术先进性，形成系统的采样策略、色谱条件和质量控制技术规范。因此，深入开展气相色谱技术在职业健康监测领域的应用特征、促进其规范化、精细化发展，已成为职业卫生领域亟待解决的重要技术问题。

## 1 工作场所空气中有机挥发性化合物分类

### 1.1 按化学结构分类

工作场所空气中有机挥发性有机物按化学结构分为若干类，这是最基本也是最常见的一类，可以清楚地反映各种物质的核心化学特征。这些化合物包括：烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烃等 8 种化合物<sup>[1]</sup>。不同种类的化合物由于分子结构的差异，它们的理化性质也有很大的差别，如挥发性、稳定性和反应性。这种分类方式可为职业健康标准有机挥发性物质的规范化分类提供依据，为职业卫生标准中有机挥发性物质的分类标准提供科学依据，是开展作业场所空气监测和管理的基本前提。

### 1.2 按挥发性强弱分类

根据空气中挥发性物质在常温、常压条件下的强弱，可以将其划分为高挥发性物质、中等挥发性物质和低挥发性物质。这一分类法主要以蒸气压及沸点为依据，蒸气压愈高，沸点愈低，挥发性愈强，且易在空气中扩散。高挥发性有机物极易挥发，形成挥发性气体，短期内可达高浓度，对人类健康及现场环境产生直接影响<sup>[2]</sup>。中挥发性有机物的挥发速率适中，易于在大气中形成稳定的浓度，低挥发性有机物挥发缓慢，容易残留在物品表面，长期累积会对人体产生潜在的危害。这一分类方法，可以帮助工作人员根据挥发性物质的特点，有针对性地

进行通风防治，并进行频率检测。

### 1.3 按毒性等级分类

工作场所空气中有机挥发性有机物按毒性等级划分为高毒、中毒、低毒三个等级，主要依据其对人体的危害程度、职业暴露限值和毒理学数据进行分类。剧毒化合物具有强烈的刺激性、致癌性、致畸性和致突变性，长时间或短时间暴露于人体内可引起神经系统、造血、肝肾等器官的严重损伤，严重时甚至危及生命<sup>[3]</sup>。中毒成分有一定的刺激性、毒性，长期接触可引起慢性中毒症状，本品为低毒性化合物，其刺激性、毒性较小，对人体健康影响不大。这一类核心是重点研究目标化合物的健康危害差异，为职业健康保护和暴露限值控制提供明确的指导。

### 1.4 按来源属性分类

工作场所空气中的 OVOCs 按来源特性可分为生产工艺源和辅助性源两类。生产过程源指的是在生产过程中，由原料、中间体、产物等挥发性物质直接生成的挥发性有机物，是作业场所空气中这类物质的主要来源；辅助源主要有生产过程中辅料的使用、设备的运行和环境因素，如清洗剂和稀释剂的挥发、设备密封不严造成的渗漏等<sup>[4]</sup>。通过对不同污染源的分类，可实现对污染源的准确定位，并采取差异化防控措施，从源头上降低 OVOCs 的排放，保证作业场所的空气质量达到职业卫生标准。

## 2 工作场所空气中有机挥发性化合物的气相色谱测定

### 2.1 采样前仪器试剂准备操作

试剂方面，需要用色谱法鉴别无干扰杂峰的二硫化碳作为核心试剂进行溶剂解吸，配制 10mg/mL 二硫化碳内标溶液，密封保存于冰箱内，为防止组分挥发而失效。同时，还将待测挥发性有机物的标准溶液配制好，在容量瓶中加入少量的二硫化碳，将待测物质的纯品准确地量出体积，计算出浓度后，也

要将其密封起来,并将其冷冻保存起来,在使用之前,还需要对试剂澄清度和有效期进行检验。仪器准备需选用溶剂解吸活性炭,装入 100mg/50mg 活性炭,事先检查活性炭管无断裂,两端密封良好<sup>[5]</sup>。制备 0-500 mL/min 流量采样器,校准流量精度,保证采样过程中流量平稳无波动,本仪器配有 2 mL 溶剂解吸瓶,不同规格的微型注射器,用去离子水洗净,干燥,防止残留杂质影响检测。另外,需要预先对气相色谱仪进行调试,检查色谱柱为 60m×0.20mm×1.12μm 的 VOC 专用柱,无固定相流失、柱效下降情况,载气选用 99.999%高纯氦气,安装氧气和有机过滤器,检查气路连接密封性,避免漏气而影响测试结果<sup>[6]</sup>。所有的试剂和仪器都准备好,按照程序进行,并做好标识,以保证取样工作的顺利进行。

## 2.2 现场空气样品采集操作

在采样之前,要选择一个代表性的采样点,避开通风口、空调出风口和障碍物,并将采样点设在工人作业的呼吸带高度上,同一处工作场所根据生产工艺和设备布局,设置多个采样点,以保证所有污染区域都能被检测到。在取样之前,需要对空气采样器进行流量校正,在取样器上接有活性炭管,检查取样系统的气密性,关上取样器,观察流量数值有没有下降,确定没有漏气后才能继续取样。短时间取样操作时,将活性炭管两端的密封盖打开,快速连接到取样器上,设定取样流量 100 mL/min,连续收集 15 min 的空气样本,在取样过程中对取样器的工作状态进行实时监测,防止流量波动<sup>[7]</sup>。长期采样设置 50 mL/min,根据工作场所的污染状况,连续采样 2 小时到 8 小时,在取样的过程中,对取样时间、现场温度、气压等关键参数进行记录,以便进行采样体积转换。取样结束后,应立即用密封帽封住活性炭管两端,以避免样品的挥发和流失。在取样点开启两头密封盖后立即封盖,并将其与实际样品一起运送、储存和测定,每批样品的空白量至少 2 份,以剔除系统干扰。所有样本都要打上编号,注明采样地点、时间和人数,以保证样本的溯源性。

## 2.3 采集样品前处理操作

将收集到的活性炭管两端剪开,用镊子将管中的前、后两段分别放入 2 mL 的 2 mL 溶剂解吸瓶中,小心不会溅出活性炭,保证前、后两段的活性炭完全分离,分开处理,避免样品浓度过高时的交叉污染。将 1.0 mL 二硫化碳解吸液准确地添加到各配有活性炭的解吸瓶中,2.0μL 的氟苯内标溶液用微型注射器准确地吸取到解吸瓶中<sup>[8]</sup>。拧紧解吸瓶的瓶盖,保证密封不漏,把解吸瓶放在摇动器上,或者用手不停地摇晃,让二硫化碳和活性炭充分接触,脱附时间控制在 30 分钟左右,振动频率要保持一致,确保吸附在活性炭上的挥发性有机物完全脱附到二硫化碳溶液中。脱附结束后,将脱附瓶放置一段时间,以使活性炭颗粒在瓶底沉淀,以防止进样过程中活性炭颗粒进入气相色谱仪而引起色谱柱堵塞。如果脱附后样品溶液出现混

浊、杂质等现象,需要用 0.22 微米有机滤膜将其过滤掉,然后将过滤后的澄清溶液转移到进样小瓶中,打上样品号,并与解吸瓶相对应,保证样品信息的一致性。由于二硫化碳具有挥发性和有毒的特点,样品预处理过程需要在通风柜内完成,操作人员需要戴好防护口罩和手套,做好个人防护,并且要保证实验环境的温度稳定,防止因温度过高而导致解吸溶液的挥发,影响样品的浓度。待测样品溶液经处理后应尽快做气相色谱分析,如果无法立即测定,则需放入 4℃冰箱冷藏,保存时间不得超过 5 天,以避免被测定物的分解和挥发。

## 2.4 气相色谱仪参数设置操作

气相色谱仪参数设定是挥发性有机物测定的一个重要环节,需要根据待测物质的性质和色谱柱类型对操作参数进行精确设定,保证仪器处于最优检测状态,实现待测物质的高效分离和检测。设定柱温程序,将初温设在 38℃,保温 3 分钟,使样品中低沸点组分完全分离;然后以 5℃/分钟升温至 80℃并保持 5 分钟,将中沸点成分分离;继续升温 5℃/分钟至 140℃并保持 1 分钟,将高沸点成分进一步分离;最后,快速升温 40℃/min 至 270℃并保持 6 分钟,以保证剩余高沸点杂质完全排出色谱柱,防止色谱柱污染。设定气化室温度 270℃,确保采样溶液在采样后瞬间汽化,生成均一的气相样品,再进入色谱柱进行分离,气化腔温度要高于待测物质沸点,避免气化不完全<sup>[9]</sup>。选择高纯度氦气作为载气,将载气速度设定在 1.0 mL/min,以维持稳定的流速,流速过大或过低均会影响待测物质的分离效果和保留时间,需要在预实验中进行优选。可采用分流比为 10:1 的方法,将部分气化样品送入柱内,以避免因进样量过大而造成色谱柱超载,造成峰形加宽和分离度降低;根据样品浓度适当调节分流比,对高浓度样品可适当增加分流比。同时设置气相色谱仪的检测器参数,若采用质谱检测器,需设置电子轰击离子源为 EI,离子源能量 70eV,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,接口温度 270℃,扫描范围 35amu~350amu,溶剂延迟 2min,溶剂切除时间 9.32min~10.40min,确保检测器对各待测物的响应灵敏、准确。设定好参数后,启动气相色谱仪,在基线平稳无漂移情况下,对标样和标样溶液进行分析,每次开机后都要对仪器进行标定,以确保结果的准确和可重复性。

## 2.5 样品定性定量测定操作

在完成样品前处理和仪器参数设定的基础上,进行 VOCs 定性定量分析,严格按照流程进行,保证结果的准确性和可靠性。首先制备标准品,在 4-7 个容量瓶用二硫化碳稀释,配制浓度在 0.0μg/mL 至 250.0μg/mL 的标准品,将 2.0μL 内标溶液准确地加入到每毫升标准溶液中,充分混合后转移到进样小瓶中。根据气相色谱仪的操作条件,用微量注射器准确地吸取 1.0μL 标准品,然后依次测量不同浓度标准品的色谱图,记录待测量离子与内标量离子峰面积的比值(R 值),以 R 值作为

纵坐标,以待测物质浓度为纵坐标,绘制标准曲线,或者计算相应的回归方程,相关系数 $\geq 0.999$ ,保证线性良好。在绘制标准曲线之后,对样品溶液进行测定,将经过处理的样品溶液 1.0 $\mu$ L 用微注射器吸取,同时测量空白溶液,按仪器操作条件记录色谱图<sup>[10]</sup>。当待测物质浓度超出标准曲线测量范围时,需要将样品溶液与 1 mL 含有 2.0 $\mu$ L 内标溶液的二硫化碳溶液适当地稀释,并将测定结果与对应的稀释倍数相乘。定性分析时,需要满足两个条件,即待测物质的保留时间和标准样品的保留时间相同,且偏差在可接受的范围之内。应将标样与标样进行对比,确定标样中相对强度大于 10%的特征离子,并对其相对强度不超过 10%的特征离子进行定性评价。定量分析时,根据待测物量离子与内标量离子峰面积的比值,利用标准曲线或回归方程求出待测物质在样品溶液中的浓度,再将取样体积、解

吸效率等参数转换为单位空气中待测物质的实际浓度,完成整个测量过程,为保证测定结果的重复性和准确性,必须采用平行样测定法。

### 3 结语

综上所述,对职业健康监测技术的发展有重要意义,工作场所空气中有机挥发性化合物气相色谱测定法的研究对于提升职业卫生监测技术水平具有重要实践价值。未来,应进一步拓展高毒低浓度组分检测能力,探索便携式色谱分析技术在实验室分析中的协同应用,同时加强样本自动处理和智能化数据处理技术的融合,促进职业健康监测向高效、覆盖广、精度更高的方向发展,更好地满足工业健康领域科技进步和健康管理的需求。

### 参考文献:

- [1] 朱长兴,赵东波,李广全,贺育成,韩雪,胡鑫涛,吕兆林.SPME-GC/MS 和 SPME-GC $\times$ GC-TOF/MS 技术结合解析聚烯烃树脂挥发性有机化合物[J].高分子材料科学与工程,2024,40(11):67-78.
- [2] 何虹.顶空-气相色谱-质谱联用法测定中小学教科书中 25 种挥发性有机化合物的研究[J].包装学报,2024,16(05):28-34.
- [3] 朱兴伟,杨杰,杨钊,赵世虎.双柱双进样气相色谱测定排除性检测 5 种挥发性有机物方法研究[J].劳动保护,2024,(07):71-73.
- [4] 郑欣欣,颜朦朦,陈子雷,杜红霞,杨亲正,张文君.生长期施用 GA4+7 对黄冠梨贮藏过程中挥发性有机化合物的变化影响[J].齐鲁工业大学学报,2024,38(01):19-29.
- [5] 陆嘉莉,杨倩,邱月,何小玲,谢威,余秋玲.顶空/气相色谱-质谱联用法测定塑胶跑道面层中 46 种挥发性有机化合物[J].分析测试学报,2024,43(02):315-321.
- [6] 李倩男,刘彤,任敏华,齐丽华,郭中宝,关红艳,王明玉.合成材料运动场地面层中挥发性有机化合物和二硫化碳释放量的同时测定方法[J].中国建材科技,2023,32(04):5-8.
- [7] 朱兴伟,杨杰,杨钊.气相色谱测定涂料企业工作场所中 6 种挥发性有机物方法研究[J].劳动保护,2023,(07):70-72.
- [8] 贾红丽,于富磊,张艳艳,王萍,程建伟,吴斐,薛田,张晓阳,曾盼,王建惠.固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定室内木质门中挥发性有机化合物[J].标准科学,2023,(05):117-121.
- [9] 徐小培,吴飞,周乐,吴晨,熊文,夏俊鹏.气相色谱-质谱联用技术测定水中低浓度挥发性有机化合物浓缩富集水平研究[J].食品安全导刊,2023,(13):73-77.
- [10] 徐骏,张琳,郭争云,李进颖,季军宏,程欲晓.气袋法-热解析气相色谱法测定涂料中总挥发性有机化合物释放量方法研究[J].中国口岸科学技术,2023,5(04):47-53.