

气相色谱法测定工作场所空气中多苯类、多环芳烃类、不饱和脂肪族酯类化合物

严静芬

(上海宝山区环境监测站,上海 201901)

摘要:建立了同时测定工作场所空气中多苯类、多环芳烃类、不饱和脂肪族酯类化合物的检测方法,该方法操作简便,重复性好,在目标化合物质量浓度 2~100 mg/L 范围内线性良好,回收率 >90%,RSD <5%,检出限为 0.4~0.6 mg/L。结果表明,方法适用于工作场所空气中多苯类、多环芳烃类、不饱和脂肪族酯类化合物的检测要求。

关键词:工作场所;多苯类;多环芳烃类;不饱和脂肪族酯类;气相色谱

中国分类号:X831;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)04-0037-03

Determination of Poly-benzenes, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Unsaturated Aliphatic Esters in the Air of Workplace by GC

YAN Jing-fen

(Baoshan Environmental Monitoring Center, Shanghai, 201901, China)

Abstract: A GC method for simultaneous determination of poly-benzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons and unsaturated aliphatic esters in the air of workplace was established. The method is convenient and repeatable. The target compounds showed good linearity in the mass concentration range of 2~100 mg/L. The recoveries of every compounds were above 90% with the RSD less than 5%. The method detection limits ranged from 0.4 to 0.6 mg/L. The results showed that the current method is suitable for the determination of poly-benzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons and unsaturated aliphatic esters in the air of workplace.

Key words: Workplace; Poly-benzenes; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Unsaturated aliphatic esters; GC

现代工业生产中经常使用大量有机溶剂,因使用有机溶剂而导致的职业病中毒现象时有发生;生产过程中产生的生产性毒物和生产性粉尘也多含有多种有机毒物甚至致癌物,会对人体健康造成较大危害。但是对工作场所空气中的有机物,国家规定的每一类标准方法(包括仪器配置)都只能测定有限的几种。若要同时测定多苯类、多环芳烃类和不饱和脂肪族酯类就需要多套不同的仪器配置,采用多种方法才能完成,对仪器和人力都造成较大浪费,且测定效率低下。因此,建立能同时测定工作场所空气中多苯类、多环芳烃类、不饱和脂肪族酯类化合物的方法,简化测定室内空气中有有机物的方法对控制职业危害有着重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

6890N 型气相色谱仪(Agilent 公司,美国);

SK2200H 型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司);注射器(10,25,100 和 250 μ L)。

萘、四氢化萘、联苯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯均为色谱纯;二硫化碳为低苯级。准确称量萘、四氢化萘、联苯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯各 0.010 0 g,溶于二硫化碳中,用二硫化碳定容至 10 mL,得混合标准溶液。

1.2 仪器条件

进样口温度 250 $^{\circ}$ C,检测器温度 250 $^{\circ}$ C,HP-1 毛细管柱(50 m \times 0.32 mm \times 1.05 μ m);程序升温:60 $^{\circ}$ C(6 min),以 20 $^{\circ}$ C/min 升温到 180 $^{\circ}$ C,停留 1 min,以 30 $^{\circ}$ C/min 升温到 270 $^{\circ}$ C,停留 2 min;载气为氮气,柱流速为 1 mL/min;分流比 20:1。

收稿日期:2017-02-20;修订日期:2017-04-10

作者简介:严静芬(1976—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

1.3 实验分析步骤

将采过样的活性炭前后段分别倒入 2 mL 样品瓶中,加入 1.0 mL 二硫化碳,封闭后,超声解吸 30 min,取上清液进入气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 方法的特异性

按照 1.2 条件,对工作场所中的常见有机溶剂(苯,甲苯,乙苯,二甲苯,丙酮等)和 6 种目标化合物进行进样分析,所得色谱图见图 1。

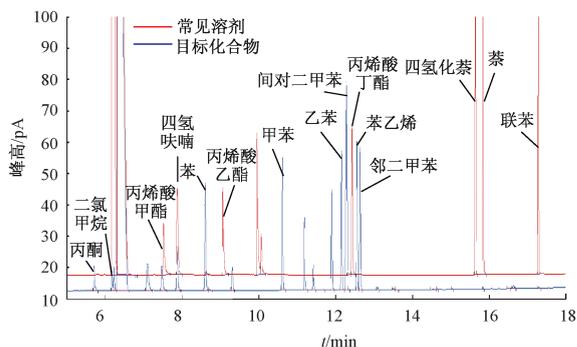


图 1 常见试剂及苯系物的色谱图

由图 1 可知,由于常见有机溶剂沸点及极性与目标化合物存在较明显的差异,因而与目标化合物有良好的分离,不会造成干扰。

2.2 方法的优化

2.2.1 采样方式的选择

根据《工作场所空气有毒物质测定 多苯类化合物》(GBZ/T 160.43—2004)、《工作场所空气有毒物质测定 多环芳烃类化合物》(GBZ/T 160.44—2004)和《工作场所空气有毒物质测定 不饱和脂肪族酯类化合物》(GBZ/T 160.64—2004)可知,6 种目标化合物的采样方式和解吸液完全相同(表 1),采样流量和时间也基本一致,所以完全可以同时采样。

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^[1-4];短时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,萘、四氢化萘、联苯以 200 mL/min 流量采集 15 min 空气样品,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯以 100 mL/min 流量采集 15 min 空气样品,为了实现一次采样完成分析 6 种化合物,可以 100 mL/min 流量采集 30 min 空气样品。

表 1 目标物采样和分析条件

目标化合物	色谱柱	采样方式	解吸液	柱温/℃	参考标准
联苯	2 m × 4 mm, FFAP: Chromosorb WAW = 10: 100	活性炭管	二硫化碳	210	文献[2]
萘	2 m × 4 mm, 聚乙二醇 20M: 阿皮松 L: Chromosorb WAW DMCS = 5: 10: 100	活性炭管	二硫化碳	150	文献[3]
四氢化萘	2 m × 4 mm, 阿皮松 L: 6201 担体 = 15: 100	活性炭管	二硫化碳	150	文献[3]
丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯	2 m × 3 mm, FFAP: Chromosorb WAW DMCS = 10: 100	活性炭管	二硫化碳	120	文献[4]

2.2.2 色谱条件的选择

由表 1 可知,采用国标方法,6 种目标化合物需要用 4 根不同的色谱柱,至少 2 台气相色谱仪,进行 4 次分析才能完成测定。

为简化分析流程,现比较了 HP-1, HP-5 和 HP-35^[5-9] 3 种毛细柱对 6 种目标化合物色谱峰形的影响。

结果显示,由于这 6 种目标化合物都为非极性化合物,而且沸点有一定的差别,用 3 种毛细柱进行分离测定,都能获得良好的色谱峰形,其中 HP-1 毛细柱(50 m × 0.32 mm × 1.05 μm) 相对分离度最好(图 1),故确定采用 HP-1 毛细柱。

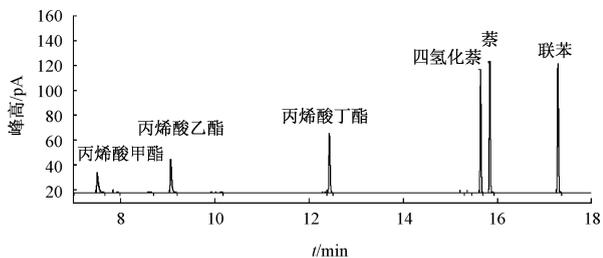


图 1 应用 HP-1 毛细柱的目标化合物色谱图

2.3 方法性能

2.3.1 标准曲线

配制各目标化合物质量浓度为 2, 5, 20, 50 和 100 mg/L 的混合标准溶液系列,按照 1.2 条件测定,对所得结果进行线性拟合,结果见表 2。

表2 标准曲线及相关系数

化合物	回归方程	相关系数(r)
丙烯酸甲酯	$y=0.491x-2.391$	0.999 8
丙烯酸乙酯	$y=0.585x-3.016$	0.999 8
丙烯酸丁酯	$y=0.809x-1.188$	0.999 9
四氢化萘	$y=1.384x-0.425$	0.999 9
萘	$y=1.478x-0.903$	0.999 9
联苯	$y=1.583x-1.385$	0.999 9

由表2可知,各目标化合物在质量浓度2~100 mg/L范围内均线性良好,相关系数均≥0.999 8。

2.3.2 方法检出限、回收率及精密度

测定各目标化合物质量浓度为4 mg/L的混合标准溶液7次,依据《HJ 168—2010》计算方法检出限,结果见表3。由表3可知,各目标化合物的方法检出限均明显低于国标方法的检出限。

取一已知浓度样品,在其解析液中加入一定量混

合标准溶液,平行测定7次,计算各组分的精密度和回收率;将一定量的混合标准溶液注入空白活性炭管内,加入1.0 mL解析液解析后测定,平行测定7次,计算精密度和回收率,结果见表4。由表4可见,各目标化合物的RSD均<5%,回收率均>90%,满足《GBZ/T 160》方法要求。

表3 方法检出限

项目	分析结果/μg							检出限/(mg·L ⁻¹)	
	1	2	3	4	5	6	7	本文方法	国标法
丙烯酸甲酯	5.0	5.3	5.1	5.0	5.1	5.4	5.2	0.5	14 ^[4]
丙烯酸乙酯	4.6	4.6	4.7	4.9	4.8	4.7	4.9	0.4	1.0 ^[4]
丙烯酸丁酯	5.1	5.0	5.1	5.1	5.2	5.4	5.2	0.4	1.6 ^[4]
萘	4.8	4.7	4.9	4.9	5.0	5.1	4.9	0.4	2.5 ^[3]
四氢化萘	4.8	4.8	4.9	4.9	5.1	5.1	5.0	0.4	1.0 ^[2]
联苯	5.1	4.9	5.0	5.1	5.3	5.4	5.3	0.6	1.0 ^[2]

表4 方法回收率及精密度

化合物	解析液加标				回收率/%	活性炭管加标				
	加标前测定值/μg	加标后测定值/μg	加标量/μg	RSD/%		加标前测定值/μg	加标后测定值/μg	加标量/μg	RSD/%	回收率/%
丙烯酸甲酯	—	48.0	50	0.3	96.0	—	47.0	50	2.3	94.0
丙烯酸乙酯	—	48.4	50	0.9	96.8	—	45.9	50	3.9	91.8
丙烯酸丁酯	—	50.4	50	1.3	100.8	—	46.9	50	3.3	93.8
四氢化萘	—	50.4	50	1.5	100.8	—	47.8	50	2.5	95.6
萘	—	50.4	50	1.5	100.8	—	46.4	50	3.5	92.8
联苯	—	50.3	50	1.6	100.6	—	46.7	50	4.6	93.4

2.4 实际样品的测定

用本文方法对某化工厂工作场所的空气进行监测,6种目标化合物均未检出,但在排放废气中检测到萘,表明在该化工厂的生产工艺中这6种目标化合物较少使用到,但会形成一定量的萘。

3 结语

建立了同时测定工作场所空气中多苯类、多环芳烃类、不饱和脂肪族酯类化合物的分析方法,该方法将原先需要通过3次采样,4次分析完成的工作简化为一次采样和分析即可完成,工作效率大大提高,分析仪器和试剂也减少了一半以上,而且操作简便,灵敏度高,可以满足对工作场所空气中多苯类、多环芳烃类、不饱和脂肪族酯类检测的要求。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法编委会》. 空气和废气监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出

版社, 2003.
 [2] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气有毒物质测定 多苯类化合物: GBZ/T 160.43—2004[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
 [3] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气中多环芳烃化合物的测定方法: GBZ/T 160.44—2004[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
 [4] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气有毒物质测定 不饱和脂肪族酯类化合物: GBZ/T 160.64—2004[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
 [5] 于美英, 徐春娣. 空气中联苯—联苯醚的气相色谱法测定[J]. 上海环境科学, 1992, 11(9):13-15,22.
 [6] 王晓云. 空气中联苯-联苯醚的采样及其测定条件的探讨[J]. 化工劳动保护(工业卫生与职业病分册), 1989, 10(5):169-170.
 [7] 陈一清. 气相色谱法监测无组织排放气中联苯和联苯醚[J]. 企业技术开发, 2003(6):14-15.
 [8] 王良群, 白玉萍, 马东, 等. 工作场所空气中多环芳烃采样技术探讨[J]. 工业卫生与职业病, 2012(6):375-377.
 [9] 黄茜, 禹甸, 鲜殿鸣, 等. 室内空气中的气态多环芳烃的被动采样监测[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(3):21-22.

栏目编辑 胡伟