

基于二硫化碳解吸前处理技术 GC-FID 测定工作场所空气中烷烃

袁世柳¹,李世霞^{2*}

(1.江苏华创检测技术服务有限公司,江苏南通226000;

2.中国石油大学(华东),山东青岛266580)

摘要:为建立工作场所空气中正戊烷、正己烷、正庚烷3种烷烃有毒物质的溶剂解吸-气相色谱检测法,采用二硫化碳解吸脱附作为前处理手段,利用TG-5MS毛细管柱对目标物质进行分离,以氢火焰离子化检测器进行检测,保留时间定性,峰面积响应值定量,外标法计算。结果表明:该方法能够很好地分离并检测定量出正戊烷、正己烷、正庚烷各自含量,各自标准曲线相关系数均达到0.9990,精密度在1.83%~5.79%范围内,实际样品加标回收率在89.6%~97.8%之间,该方法检出限:正戊烷为0.0086 μg/mL,正己烷为0.2000 μg/mL,正庚烷为0.0566 μg/mL。

关键词:烷烃;二硫化碳解吸;气相色谱法

中图分类号:O657.7+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)07-0203-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.049

Determination of alkanes in the air of workplace with GC-FID method based on pretreatment technology of carbon disulfide desorption

YUAN Shi-liu¹, LI Shi-xia^{2*}

(1.Jiangsu Huachuang Detection Technology Service Co., Ltd., Nantong 226000, China;

2.China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: In order to establish solvent desorption-gas chromatography measuring method for 3 kinds of alkanes (*n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane) in the air of workplace, through using carbon disulfide desorption as pretreatment, the target mass is firstly separated by TG-5MS capillary column, and then is determined by hydrogen flame ionization detector. The retention time is used to carry out qualitative analysis, the peak area response value is used to determine amount and the external standard method is used to do calculation. The results show that *n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane can be well separated and detected quantitatively by using this method and the correlation coefficients of standard curves for three alkanes all reach 0.9990, with relative standard deviations of determination in the range of 1.83%~5.79% and recovering rate of samples in the array of 89.6%~97.8%. The detection limit of this method is: 0.0086 μg·mL⁻¹ for *n*-pentane, 0.2000 μg·mL⁻¹ for *n*-hexane, and 0.0566 μg·mL⁻¹ for *n*-heptane.

Key words: alkane; carbon disulfide desorption; gas chromatography

采油、炼化等工作场所中有毒物质种类繁多^[1],为了预防、控制、消除由空气中有毒物质引发的一系列职业病,更好地保护劳动者健康,国家制定了《中华人民共和国职业病防治法》以及《工作场所中有害因素职业接触限值》等规定^[2-4]。工作场所空气中有害物质包括烷烃类化合物、芳香烃类化合物、不饱和脂肪族酯类化合物、脂肪族胺类化合物、腈类化合物等^[5-6],其中烷烃(戊烷、正庚烷、正己烷)类化合物具有低毒和微毒性,吸入高浓度烷烃会导致人体麻醉,若长期低浓度接触会引起神经系

统功能紊乱,研究表明,含烷烃类较高的石油蒸汽对人体具有麻醉作用和致痉挛作用^[7]。因此,分析采油、炼化等工作环境中的烷烃(正戊烷、正己烷、正庚烷)对评价工作场所是否具职业风险具重要指导意义。

二硫化碳解吸预处理技术在气相色谱法测定分析应用中具有良好的提取效果^[8],为了更好地完成监测,笔者参考《GBZ/T 160.38—2007 工作场所空气有毒物质测定烷烃类化合物》标准^[9],建立了用活性炭管富集烷烃,用二硫化碳解吸,并以

TG-5MS 毛细管柱进行目标组分分离, FID 检测, 外标法定量计算的一种溶剂解吸-气相色谱法。

1 实验部分

1.1 实验仪器与设备

Thermo Fisher Scientific Trace 1310 气相色谱仪, 配备分流/不分流进样口与氢火焰离子化检测器, 已校准; 色谱柱: TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 自动进样器: AI 1310 型。

色谱工作站: Chromeleon 7.1 版本; 微量注射器 (上海高鸽工贸生产): 25 μL; 移液枪 (DragonLab): 100~1 000 μL, 已校准; 活性炭管: 溶剂解吸型, 内装 100 mg/50 mg 活性炭, 北京北仪铭科科技有限公司生产; 溶剂解吸瓶: 5 mL, 东西仪 (北京) 科技有限公司生产。

1.2 试剂溶液

正戊烷, GCS, 西亚试剂生产; 正己烷, GCS, 西亚试剂生产; 正庚烷, GCS, 西亚试剂生产; 二硫化碳, 低苯级, CNW 公司生产。

参照 GBZ/T 160.38—2007 标准进行标准溶液的制备: 在恒温 20℃, 无空气对流的天平室内, 用微量注射器分别准确抽取正戊烷、正己烷、正庚烷各 10 μL, 注入装有少量二硫化碳的 10 mL 容量瓶内, 并用二硫化碳准确定容至刻度, 混匀, 即混合标准储备溶液中正戊烷、正己烷、正庚烷质量浓度依次为

626.2、660.3、683.7 μg/mL。

1.3 色谱条件

汽化室温度: 250℃; 柱温: 恒温 140℃; FID 检测器温度: 280℃; 载气: 高纯氮气; 柱流量: 恒定 1.5 mL/min; 进样量: 1.0 μL; 分流比: 10:1; 吹扫流量: 5.0 mL/min; 氢气流量: 35 mL/min; 助燃气流量: 350 mL/min; 尾气流量: 15 mL/min。

1.4 样品测定

将活性炭管中两段活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中, 各加入 1.0 mL 二硫化碳, 振摇 1 min, 于室温下解吸 0.5 h。用与测定标准系列溶液相同的条件对样品及样品空白的解吸液进行测试, 由正戊烷、正己烷、正庚烷各自标准曲线得到对应浓度。

2 结果与讨论

2.1 线性关系与方法检出限

配制标准系列溶液: 分别向 5 只装有少量二硫化碳的 5 mL 容量瓶内依次准确移取 0.10、0.20、0.25、0.40、0.50 mL 上述混合标准储备溶液, 并用二硫化碳稀释定容, 混匀。在 1.3 所述的色谱条件下, 由低浓度至高浓度进行进样测试, 分别以正戊烷、正己烷、正庚烷浓度为横坐标, 各自对应峰面积响应值为纵坐标, 绘制出标准曲线。某一标准浓度点谱图如图 1 所示, 方法检出限由 3 倍信噪比计算得知, 具体结果如表 1 所示。

(上接第 202 页)

3 结语

由于粗蒽成分复杂且含有较多的高沸点组分, 采用普通的填充柱难以分离, 所以, 笔者采用毛细管柱色谱法同时测定粗蒽中蒽、菲的含量, 为粗蒽分离工艺的设计提供基础数据, 整个试样分析时间不超过 25 min。而且, 在缺少充足的标准对照品的情况下, 用 GC-MS 对粗蒽进行成分鉴定, 有助于充分利用资源, 减少环境污染, 对粗蒽主要组分的分离具有重要意义。

参考文献

[1] 何建平, 李辉. 炼焦化学产品回收技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 264-268.
[2] 肖瑞华. 煤焦油化工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 207-211.

[3] 孙虹. 焦油中精萘/咪唑提取工艺的评述[J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 29-32.
[4] Machado Maria Elisabete, Caramao Elina Basto, Zini Cláudia Alcaraz. Investigation of sulphur-compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2010, (21): 3200-3207.
[5] Zhang M J, Li S D, Chen B J. Compositional studies of high-temperature coaltar by GC/FTIR analysis of light oil fractions [J]. Chromatographia, 1992, 33(3/4): 138-146.
[6] 张铭金, 陈帮杰, 余仲建. 同系物保留指数与沸点的关联式中斜率因子的重要作用[J]. 色谱, 1993, 11: 1-3.
[7] 张铭金, 唐仁生, 沈士德, 等. 高温煤焦油组成的毛细管气相色谱/傅里叶变换红外光谱研究-中油馏分的分析[J]. 色谱, 1995, 13(6): 418-423.
[8] 王俊广, 刘翠霞, 谢广粤, 等. 毛细管气相色谱法测定煤焦油粗蒽中蒽的含量[J]. 武汉科技大学学报, 2006, 29(6): 567-568.
[9] 李成, 陈国平, 黄福林, 等. 毛细管柱气相色谱法测定粗蒽中蒽和菲[J]. 冶金分析, 2015, 35(1): 72-76. ■

表1 3种烷烃化合物线性关系与检出限

目标物质	保留时间/ min	标准曲线	线性相关 系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
正戊烷	2.348	$Y=0.0106X+0.0271$	0.9997	0.0086
正己烷	2.895	$Y=0.0113X+0.0322$	0.9993	0.2000
正庚烷	4.142	$Y=0.0088X+0.0278$	0.9996	0.0566

表3 实际样品加标回收率

目标组分	回收率-1/%	回收率-2/%
正戊烷	97.8	89.6
正己烷	94.1	90.9
正庚烷	93.8	91.9

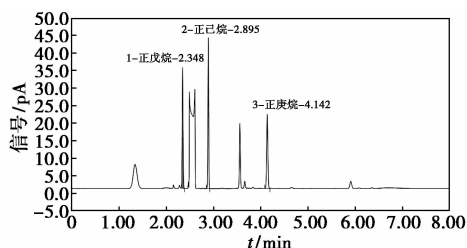


图1 标准品谱图

2.2 精密度试验

对低、中、高3个不同浓度水平混合标准溶液分别进行6次平行性试验,结果如表2所示。

表2 精密度试验结果

目标物质	$RSD_{\text{低浓度}}/\%$	$RSD_{\text{中浓度}}/\%$	$RSD_{\text{高浓度}}/\%$
正戊烷	4.46	1.83	4.84
正己烷	5.79	2.39	5.50
正庚烷	5.28	2.18	5.37

2.3 准确度试验

采用标准物质加入法,分别添加2个不同浓度水平,对客户送检样品进行回收率试验。样品与样品加标谱图如图2所示。回收率结果如表3所示。

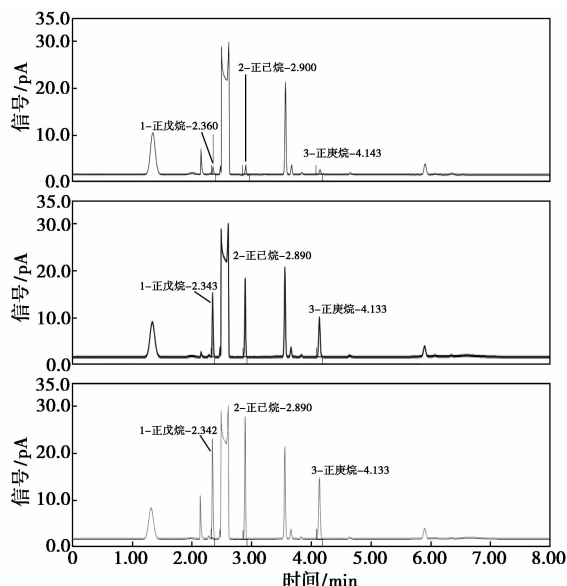


图2 实际样品及其加标谱图

3 结论

建立了以活性炭管富集采油、炼化等工作场所空气中烷烃类化合物的氢火焰离子化检测器检测的气相色谱法,以二硫化碳解吸,再经TG-5MS毛细管柱分离,该方法能在短时间内将三者完全分离,适合大批量样品含量快速分析。正戊烷、正己烷以及正庚烷三者峰形平滑对称,分离效率高,二硫化碳中杂质对三者分离与定量均不产生干扰,是理想的分析条件。该方法操作简便,线性好,精密度高,准确度良好,检出限低,完全能够满足采油、炼化等企业工作场所空气中正戊烷、正己烷、正庚烷3种烷烃的检测分析。

参考文献

- [1] 安可,郁倩,吴越,等.工作场所空气PM2.5中16种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法[J].工业卫生与职业病,2016,(6):466-468.
- [2] 邹立海.建设项目职业病危害预评价常见问题分析[J].中国职业医学,2007,34(4):384-385.
- [3] 张忠彬,孙庆云,郭金玉,等.作业场所职业危害监管影响因素及其量化研究[J].中国安全生产科学技术,2008,4(2):35-39.
- [4] 张东普.职业卫生与职业病危害控制[M].北京:化学工业出版社,2004:153-156.
- [5] Peng Lin, Chen Mingliang, Duan Yi. Distribution features of alkanes in TSP of Taiyuan city and its environmental significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(12): 836-838.
- [6] Heng Guoying, Fu Jiamo, Cheng Yu, et al. Preliminary study on organic pollutants in atmosphere of Guangzhou, Hongkong, Macao[J]. Environmental Science, 1999, 20(4): 6-11.
- [7] 周家斌,王铁冠,黄云碧,等.北京地区大气颗粒物中正构烷烃的粒径分布及污染源示踪研究[J].石油大学学报(自然科学版),2004,28(5):121-125.
- [8] 邵燕,张炎,何亮亮,等.二硫化碳萃取-气相色谱法同时测定含盐酸废水中的甲苯、邻氯甲苯、对氯甲苯和氯化苯[J].化工环保,2014,34(6):599-602.
- [9] GBZ/T 160.38—2007.工作场所空气有毒物质测定烷烃类化合物[S].北京:中国标准出版社,2014-11-01. ■