

热解析-气相色谱法同时测定工作场所空气中4种丁醇异构体的方法研究

黄宏¹, 窦文渊¹, 陈飞龙¹, 侯军沛¹, 杨嘉慧¹, 陆金丹¹, 陈泽雄^{2*}, 周志洪²

(1. 广东省科学院中国广州分析测试中心, 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070; 2. 广州市环境监测中心站, 广东 广州 510030)

摘要:以 Tenax-TA 吸附管为吸附剂, 采用热解析-气相色谱联用技术测定工作场所空气中4种丁醇异构体含量。对热解析和色谱条件进行优化, 用标准试样测定了线性范围和工作曲线, 考察了方法的精密度和准确度, 并采用该方法对工作场所空气中的4种丁醇进行了测定。实验结果表明, 4种丁醇的质量浓度在各自配制的质量浓度范围内呈现良好的线性关系, 相关系数为0.999 4~0.999 9。标样回收率在96.2%~105%, 6次重复测定的相对标准偏差均小于3%, 4种物质的热解析效率均高于98%, 4种丁醇的检出限为0.003~0.005 mg/m³。该方法具有良好的准确性、精密度和灵敏度, 能很好地适用于工作场所空气检测。

关键词:热解析; 气相色谱; 丁醇

中图分类号: X961

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0235-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.050

Simultaneous determination of 4 butanol isomers in workplace air by thermal desorption-gas chromatography

HUANG Hong¹, DOU Wen-yuan¹, CHEN Fei-long¹, HOU Jun-pei¹, YANG Jia-hui¹, LU Jin-dan¹, CHEN Ze-xiong^{2*}, ZHOU Zhi-hong²

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Chemical Hazard, China National Analytical Center, Guangzhou, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510070, China; 2. Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China)

Abstract: A method for simultaneously determining the contents of 4 kinds of butanol isomers in the air of workplace is developed by thermal desorption/gas chromatography combined technique using Tenax-TA adsorption tube as adsorbent. The thermal desorption and gas chromatography conditions are optimized, and the precision and accuracy of this method are investigated by determining the linear range and working curve through using standard samples. This method is applied to the determination of 4 kinds of butanol isomers in the air of workplace. The determination results show that the mass concentrations of 4 kinds of butanol isomers exhibit a good linear relationship within each formulated mass concentration range, with correlation coefficients of 0.999 4–0.999 9. The recoveries of standards samples range from 96.2% to 105%, and the relative standard deviations of six repeated measurements are all within 3%. Thermal desorption efficiency of four isomers are all above 98%, and their detection limits are in the array of 0.003–0.005 mg·m⁻³. This method shows good accuracy, precision and sensitivity, and is suitable for the detection of the air in workplace.

Key words: thermal desorption; gas chromatography; butanol

丁醇是含有4个碳原子的饱和醇类, 包含正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇4种异构体, 作为重要的化工原料广泛地用于制药、有机合成及涂料油墨等行业。随着我国石油化工行业的快速发展, 产量从2010年的41万t增长到2018年底的183.7万t, 翻了3.5倍, 丁醇的使用量也逐年递增^[1]。4种丁醇异构体均为无色易挥发的低毒液体, 但其蒸气具有刺激性气味, 对眼睛、皮肤、黏膜和上呼吸道等具有刺激作用, 长时间接触有麻醉作用, 严重者可导致

头痛头晕和嗜睡, 引起神经系统功能紊乱^[2-3]。美国国家职业安全卫生研究所(NIOSH)已制定了工作场所空气中的标准检测方法和接触限值^[4-5], 但国内只有正丁醇和异丁醇的标准检测方法^[6], 正丁醇有职业接触限值(100 mg/m³)^[7], 对于仲丁醇和叔丁醇国内还未发布限值标准, 也没有建立标准测定方法。目前, 虽然国内已有测定仲丁醇或叔丁醇的报道^[8-13], 但均未包含丁醇全部4种异构体, 在日常检测中发现这4种丁醇通常是以2种或2种以上

收稿日期: 2019-10-13; 修回日期: 2020-04-20

作者简介: 黄宏(1987-), 男, 学士, 工程师, 研究方向为化工与环境检测, 215106989@qq.com; 陈泽雄(1969-), 男, 学士, 高级工程师, 研究方向为环境科学与环境监测, 通讯联系人, 1015671373@qq.com。

的形式被检出。现有的方法主要采用活性炭吸附管来富集,以二硫化碳为主要解析液^[6],试样洗脱过程复杂,持续时间较长。由于二硫化碳的挥发性较强,导致方法的误差较大、重现性不好。同时,解析及检测大量使用的二硫化碳对检测人员和环境都会产生不利影响。因此,寻求一种便捷、环保的方法实现 4 种丁醇异构体的同时测定非常有必要。

本研究以 Tenax-TA 吸附管为吸附剂,采用热解析-气相色谱联用技术,建立一种能同时测定工作场所空气中 4 种丁醇异构体的方法。该方法操作简单,重现性好,在样品预处理过程中可以减少大量二硫化碳有机溶剂的使用,且 Tenax-TA 吸附管可以循环使用,降低了使用成本。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent7820A 气相色谱仪、配氢火焰离子化检测器(FID),美国安捷伦公司;Tenax-TA(60/80) 目不锈钢热解析管(1/4 英寸 * 3.5 英寸),CAMSCO;全自动热解析仪(AutoTDS-V),北京踏实科贸有限责任公司。

正丁醇(质量分数 99.9%)、异丁醇(质量分数 99.3%)、仲丁醇(质量分数 99.8%)、叔丁醇(质量分数 99.5%),Dr. Ehrenstorfer GmbH;甲醇(色谱纯),Honeywell Burdick & Jackson。

4 种丁醇混合标准储备溶液:分别称取正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇标准品各 0.100 0 g,用甲醇定容至 10 mL 容量瓶中,分别称取 0.100、0.200、0.500、1.00、2.00、5.00 mL 母液于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配制一系列的混合标准溶液(1~6)见表 1,放置于 4℃ 冰箱中避光保存。

表 1 标准溶液 $\mu\text{g/mL}$

化合物	1	2	3	4	5	6
叔丁醇	9.95	19.9	49.8	99.5	199	498
仲丁醇	9.93	19.9	49.7	99.3	199	497
异丁醇	9.98	20.0	49.9	99.8	200	499
正丁醇	9.99	20.0	50.0	99.9	200	500

1.2 仪器条件

1.2.1 热解析条件

采用冷阱二次捕集模式,一次热解析温度 180℃,冷阱温度 -25℃,二次热解温度 200℃,传输线温度 150℃;吹扫时间 5 min,解析时间 1 min,进

样时间 20 s,反吹时间 8 min。载气压力为 0.1 MPa,热解析过程不分流进样。Tenax-TA 吸附管采样前需在高纯氮保护下 300℃ 活化 1 h。

1.2.2 色谱条件

色谱柱:DB-5(60 m×0.320 mm×1.00 μm)毛细管柱,载气(N_2)流速 1.0 mL/min;氢气流速 30 mL/min;空气流速 300 mL/min;进样口温度 250℃;分流比 10:1;升温程序:初始温度 50℃,保持 4 min,以 8℃/min 升至 120℃;检测器温度 250℃。

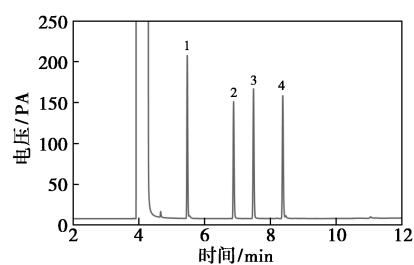
1.3 样品采集

通过硅胶管连接装置尾气出口、吸附管和流量计,以 100 mL/min 流量采集 15 min 空气样品。采集完成后用硅胶帽将吸附管两端封好,带回实验室分析。同时记录采样温度和压力,用于换算成标准状态下的采样体积。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

4 种丁醇混合标准溶液的色谱图见图 1。



1—叔丁醇;2—仲丁醇;3—异丁醇;4—正丁醇

图 1 4 种丁醇混合标准溶液的色谱图

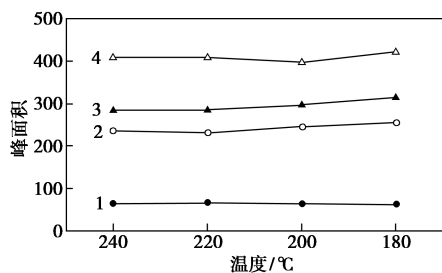
2.2 色谱柱的选择

分别考察了 HP-INOWAX、HP-FFAP 和 DB-5 3 种不同极性的色谱柱对 4 种丁醇的分离效果影响。实验结果表明,HP-INOWAX 对叔丁醇和甲醇的分离效果不好,HP-FFAP 对叔丁醇、乙酸乙酯和四氢呋喃的分离效果均不好,易产生干扰。综合各个目标峰的分离效果及峰型理想程度,选用 DB-5 色谱柱更适合 4 种丁醇目标物的分析。

2.3 热解析条件选择

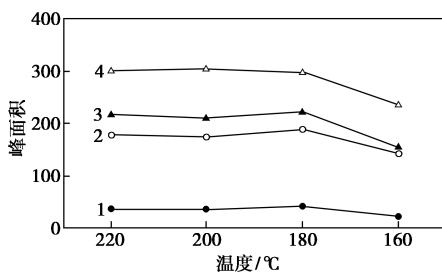
分别考察了一次热解析温度、二次热解析温度、吹扫时间和进样时间 4 个对目标物影响最大的因素,在保证其他条件不变的情况下,分别对一次热解析温度(180、200、220、240℃)、二次热解析温度(160、180、200、220℃)、热解析吹扫时间(1.5、3、5、7 min)、热解析进样时间(6、10、20、30、40 s)进行相

应的筛选试验,试验结果如图2~图6所示。由图2和图3可知,一次、二次热解析温度大于180℃即可保证4种丁醇解析完全,后续的温度变化对峰面积的影响较小;由图4可知,随着热解析吹扫时间延长,峰面变大,当热解析吹扫时间大于5 min时,4种丁醇的峰面积均趋于稳定;由图5和图6,热解析进样时间除了影响峰面积还影响出峰峰型,因此需要



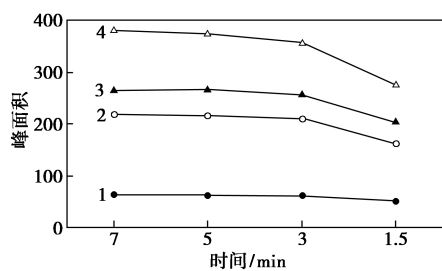
1—叔丁醇;2—仲丁醇;3—异丁醇;4—正丁醇

图2 一次热解析温度对目标物峰面积的影响



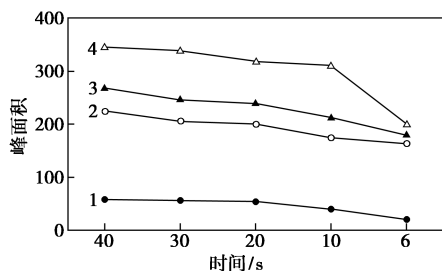
1—叔丁醇;2—仲丁醇;3—异丁醇;4—正丁醇

图3 二次热解析温度对目标物峰面积的影响



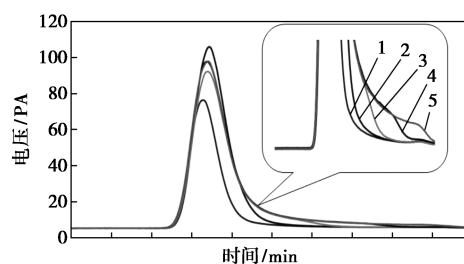
1—叔丁醇;2—仲丁醇;3—异丁醇;4—正丁醇

图4 热解析吹扫时间对目标物峰面积的影响



1—叔丁醇;2—仲丁醇;3—异丁醇;4—正丁醇

图5 热解析进样时间对目标物峰面积的影响



进样时间:1—6 s;2—10 s;3—20 s;4—30 s;5—40 s

图6 热解析进样时间对目标物峰型的影响

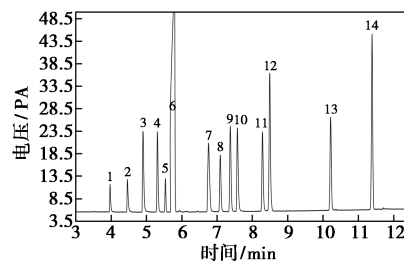
综合考虑两方面因素,虽然随着热解析进样时间延长,4种丁醇的峰面积均有上升的趋势,但同时峰型拖尾现象也变严重。综合考虑,热解析条件选择一次热解析温度180℃,二次热解析温度200℃,热解析吹扫时间5 min,热解析进样时间20 s。

2.4 色谱条件的选择

在热解析条件固定后,对气相色谱分离条件进行优化。4种丁醇异构体沸点范围82.4~117℃,分别以50、70、80℃为考察起始柱温,达到柱头聚集为目的,并从溶剂峰与目标峰分离和缩短分析时间来考察升温速率和终温保持时间,最终选择初始柱温为50℃,保持4 min,以8℃/min升至120℃的方法来分离,4种目标化合物与主要干扰物能够达到有效分离,且峰形对称,保留时间和峰面积重现性较好,可进行定性和定量分析。

2.5 干扰实验

因为气相色谱自身原因,气相色谱的定性分析主要依据保留时间,本方法选择最佳色谱条件下与目标物可能产生干扰的5种醇类(甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇和异戊醇)及实验室中最常用的7种溶剂(丙酮、二氯甲烷、二硫化碳、乙酸乙酯、四氢呋喃、苯和甲苯)进样实验,结果表明在此色谱条件下12种化合物对目标物均不产生干扰,分离情况见图7。



1—甲醇;2—乙醇;3—异丙醇+丙酮;4—叔丁醇;5—二氯甲烷;
6—二硫化碳+正丙醇;7—仲丁醇;8—乙酸乙酯;9—异丁醇;
10—四氢呋喃;11—正丁醇;12—苯;13—异戊醇;14—甲苯

图7 4种丁醇与干扰物质的分离情况

2.6 标准曲线与检出限

准确量取 1 μL 4 种丁醇的混合标准溶液,注入干净的吸附管,静置 5 min;将吸附管安装在热解析仪上,热解分析。从低浓度到高浓度依次进样分析,标样量由表 1 换算得到。分别以叔丁醇、仲丁醇、异丁醇和正丁醇的质量为横坐标、峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,线性方程、相关系数和线性范围见表 2。

表 2 线性方程、相关系数和检出限

序号	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	化合物	线性方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	0.0050~ 0.25	叔丁醇	$Y=3.396+6.751\times 10^2 X$	0.9994	0.005
2	0.0050~ 0.25	仲丁醇	$Y=6.358\times 10^{-1}+9.607\times 10^2 X$	0.9999	0.003
3	0.0050~ 0.25	异丁醇	$Y=-5.365\times 10^{-1}+1.099\times 10^3 X$	0.9999	0.004
4	0.0050~ 0.25	正丁醇	$Y=-1.609+1.004\times 10^3 X$	0.9999	0.005

以 2 L 采气量,用 7 次相对标准偏差根据公式(1)计算方法检出限:

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s \quad (1)$$

式中,MDL 为检出限; s 为空白加标样品的标准偏差; t 为置信度 99%、自由度为 $(n-1)$ 时的值 [$t_{(6,0.99)} = 3.143$]。方法检出限见表 2。

2.7 精密度与回收率实验

配制叔丁醇、仲丁醇、异丁醇和正丁醇质量浓度为 49.8、49.7、49.9、50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 498、497、499、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 2 组试样(A,B),每个浓度水平试样平行测定 6 次,用表 2 的标准工作曲线进行计算,得出各物质的质量,计算相对标准偏差(RSD)和回收率,结果见表 3。由表 3 可知,各组分的 RSD 均小于 3%,回收率在 96.2%~105.0%,定量数据的精密度良好,定量结果准确可靠。

表 3 精密度实验结果

化合物	试样 A				试样 B			
	理论值/ng	测定量/ng	回收率/%	RSD/%	理论值/ng	测定量/ng	回收率/%	RSD/%
叔丁醇	49.8	51.3	103.0	2.93	498	479	96.2	2.88
仲丁醇	49.7	49.1	98.7	1.63	497	496	99.7	2.01
异丁醇	49.9	51.4	103.0	2.53	499	499	100.0	1.95
正丁醇	50.0	52.5	105.0	2.65	500	493	98.5	1.67

2.8 热解析效率、解析残留率和穿透实验

通过加入 I、II 2 种不同质量的 4 种丁醇的混合标准溶液对方法的热解析效率和解析残留率进行考察,对同一根吸附管进行 2 次热解析-气相色谱法测定,结果如表 4 所示。由表 4 可知,当加入量约为 20 ng 时,在第二次热解析时,4 种化合物均没有检出,说明第一次热解析 4 种化合物已经完全解析出来,热解析效率为 100%,解析残留率为 0。当加入量增大至约 500 ng 时,4 种物质在二次热解析时有少量残留,残留率在 2%以内,热解析效率达 98%以上。由此可见,该方法在曲线的质量范围内具有较好的热解析效率和较低的解析残留率。

表 4 热解析效率、解析残留率

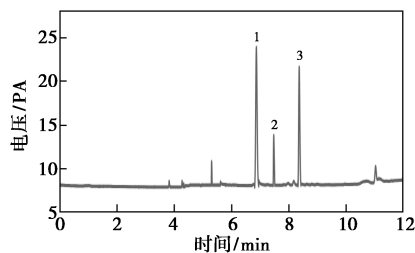
项目	I			
	叔丁醇	仲丁醇	异丁醇	正丁醇
加入量/ng	19.9	19.9	20.0	20.0
第一次热解析量/ng	19.8	20.0	20.0	20.1
第二次热解析量/ng	—	—	—	—
热解析效率/%	100	100	100	100
解析残留率/%	0	0	0	0
项目	II			
	叔丁醇	仲丁醇	异丁醇	正丁醇
加入量/ng	497.5	496.5	499.0	499.5
第一次热解析量/ng	491.1	492.4	497.1	497.9
第二次热解析量/ng	8.0	5.1	4.0	3.3
热解析效率/%	98.39	98.97	99.20	99.34
解析残留率/%	1.61	1.03	0.80	0.66

穿透实验的具体做法为:对系列校准点进行线性拟合,按照《工作场所空气有毒物质测定 第 1 部分:总则》^[13] 要求,标准曲线相关系数 ≥ 0.999 ,当 $R \geq 0.999$ 时,将更高浓度标准点的峰面积带入线性方程,计算的浓度值与理论值的偏差 $> 5\%$,则认为所添加的高浓度点处发生了穿透;当 $R < 0.999$ 时,则去除曲线的最大校准点,重新拟合曲线,直至 $R \geq 0.999$,则按前面所述规则找出穿透点,否则继续去除最后一个校准点,直至找到穿透点。根据此法进行试验,当 4 种丁醇加入量大于 500 ng 时,计算的浓度值与理论值的偏差均 $> 5\%$,即发生了穿透。

2.9 实际样品分析

应用热解析-气相色谱法对实际工作场所空气

样品进行分析测定,谱图见图8。



1—仲丁醇;2—异丁醇;3—正丁醇

图8 实际样品色谱图

3 结论

(1) 选择一次热解析温度 180℃,二次热解析温度 200℃,热解析吹扫时间 5 min,热解析进样时间 20 s 的条件下,4 种目标物解析效率均高于 98%,能够满足实际试样的分析。

(2) 选择初始柱温为 50℃,保持 4 min,以 8℃/min 升至 120℃的方法来分离,4 种目标化合物与主要干扰物能够达到有效分离,且峰形对称,保留时间和峰面积重现性较好,可进行定性和定量分析

(3) 在选定的仪器条件下,4 种目标物的相关系数均 $\geq 0.999 4$,RSD 均 $< 3\%$,回收率在 96.2% ~ 105%,定量数据的精密度良好,定量结果准确可靠。当采样体积为 2 L 时,叔丁醇、仲丁醇、异丁醇和正丁醇检出限分别为 0.005、0.003、0.004、0.005 mg/m³,方法的灵敏度较高,采用该方法同时测定工作场所空气中 4 种丁醇异构体含量具有更广的应用价值。

参考文献

- [1] 史宏星.丁辛醇工业发展状况及市场供需分析[J].中国石油和化工经济分析,2019,(5):56-60.
- [2] 李海霞,司海霞.毛细管柱气相色谱法测定工作场所空气中 3 种醇类[J].中国卫生产业,2015,(5):15-17.
- [3] 沈林.活性炭吸附-气相色谱法测定大气中的异丁醇[J].污染防治技术,2013,26(2):46-47,50.
- [4] NIOSH.Alcohols I;Method 1400.NIOSH manual of analytical methods(NMAM)[M].Washington:Fourth Edition,1994.
- [5] NIOSH.Alcohols III;Method 1401.NIOSH manual of analytical methods(NMAM)[M].Washington:Fourth Edition,1994.
- [6] 中华人民共和国卫生部.GBZ/T 300.85—2017.工作场所空气有毒物质测定 第 85 部分:丁醇、戊醇、丙烯醇[S].北京:人民卫生出版社,2018.
- [7] 中华人民共和国卫生部.GBZ 2.1—2007 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素[S].北京:人民卫生出版社,2008.
- [8] 俞建培,李添娣,刘奋.作业场所空气中仲丁醇的溶剂解吸气相色谱法[J].职业与健康,2018,34(10):1325-1327.
- [9] 许宝明.气相色谱法测定环境空气中叔丁醇[J].污染防治技术,2017,30(2):58-59,62.
- [10] 邵鹏,李行方,魏永春.工作场所空气中 4 种醇类的气相色谱同时测定研究[J].中国卫生检验杂志,2014,24(17):2451-2452,2455.
- [11] 顾一丹,杜辰昊,李继文,等.陈航宁二次热解析-气相色谱法测定含氰废气中的氰化物[J].石油化工,2019,48(4):396-400.
- [12] 张建军,苏畅.气相色谱法测定环境空气中正丁醇和异丁醇方法探讨研究[J].环境科学与管理,2013,38(11):124-126.
- [13] 中华人民共和国卫生部.GBZ/T 300.1—2017 工作场所空气有毒物质测定 第 1 部分:总则[S].北京:人民卫生出版社,2018.■

巴斯夫携手上海郑明在华共同开发高品质 Elastopir[®]聚氨酯保温复合板材

日前,巴斯夫与上海郑明现代物流有限公司(以下简称上海郑明)签署战略合作协议,共同开发聚氨酯建筑保温复合板材,用于中国冷链行业的冷库建设。

根据协议,巴斯夫将负责信息支持、技术交流及市场开发,而上海郑明将指定巴斯夫为所有联合冷库项目的聚氨酯供应商。同时,双方也将共同开发市场,推广聚氨酯保温复合板材。

上海郑明现代物流有限公司总裁黄郑明表示:“如今,人们生活水平不断提升,食品安全标准也日益严格。在中国冷链产业迅猛发展的当下,我们在产品中应用巴斯夫防火保温性能优异的 Elastopir[®]解决方案,是为了继续致力于

保障中国冷链产业的生态环境,为实现所有用户的高品质一体化供应安全护航。”

巴斯夫 Elastopir[®]作为保温复合板的芯材,既安全又节能,因其在生产过程中无需使用溴,仅需少量阻燃剂,为客户提供了更好的可持续发展解决方案。

巴斯夫全球副总裁、大中华区特性材料事业部负责人龙志强(Desmond Long)表示:“我们以往主要与各冷链相关企业合作(如板材生产商),共同开发聚氨酯复合板材。这次直接与冷库公司合作是巴斯夫发展战略的重要里程碑。我们衷心感谢上海郑明提供这次振奋人心的合作机会,期待我们能共同助力中国冷链供应。” (马存宇)