

空气中正丁基缩水甘油醚气相色谱测定方法研究

陈卫, 李玲, 康莉, 何彩, 徐锦洪, 柳其芳

(深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518020)

摘要: 目的 建立工作场所空气中正丁基缩水甘油醚的溶剂解吸气相色谱测定方法。方法 按照《工作场所空气中有害物质检测方法研究规范》的要求进行实验。结果 本方法在 $0 \sim 500 \mu\text{g/ml}$ 范围呈线性关系; 样品在 4°C 冰箱下于炭管中可保存 10 d; 方法的重现性好, 不同浓度的相对标准偏差为 $0.86\% \sim 2.58\%$; 方法的最低检出限为 $2.0 \mu\text{g/ml}$; 平均解吸效率为 $95.41\% \sim 99.15\%$; 采样效率为 $98.05\% \sim 100\%$; 100 mg 活性炭对正丁基缩水甘油醚的穿透容量是 5.4 mg ; 空气中与正丁基缩水甘油醚共存的二苯醚等在本方法条件下不干扰测定。结论 此方法各项指标均达到《工作场所空气中有害物质检测方法研究规范》的要求, 适用于工作场所空气中正丁基缩水甘油醚的现场监测。

关键词: 空气; 正丁基缩水甘油醚; 气相色谱

中图分类号: O623.42 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2006)01-0018-03

Solvent desorption gas chromatographic method for determination of air *n*-butyl glycidyl ether in workplace

CHEN Wei, LI Ling, KANG Li, HE Cai, XU Jin-hong, LIU Qi-fang

(Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518020, China)

Abstract Objective To establish solvent desorption gas chromatographic method for determination of air *n*-butyl glycidyl ether in workplace. **Method** This method is based on "Standardization of methods for determination of toxic substances in workplace air". **Result** This method presents linear relation within $0 \sim 500 \mu\text{g/ml}$. The sample could be stored in the activated carbon tube at least for 10 days. Precision (RSD): $0.86\% \sim 2.58\%$. Detection limit: $2.0 \mu\text{g/ml}$. Desorption efficiencies were $95.41\% \sim 99.15\%$. Absorption efficiencies were $98.05\% \sim 100\%$. The breakthrough volume of 100 mg of activated carbon was 5.4 mg . In this determination, authors found without interferences from other volatile organic solvents, e.g., diphenyl oxide. **Conclusion** This method might meet the requirement of "Standardization of methods for determination of toxic substances in workplace air". It is feasible for determination of *n*-butyl glycidyl ether in workplace air.

Key words: Air; *n*-butyl glycidyl ether; Gas chromatography

正丁基缩水甘油醚是一种无色液体, 略带刺激气味。用作环氧树脂的降黏剂和化学中间体, 也用作氯化的溶剂稳定剂^[1]。在工作场所空气中以蒸气状态存在。本品为中枢神经抑制剂, 对呼吸道有轻度刺激; 反复接触有中度蓄积作用。动物实验抑制生长明显。急性中毒病理检查可见肝中央区局灶性炎症和轻度充血, 引起中枢神经麻痹和急性肺水肿。对眼及皮肤有轻度刺激, 并易致敏^[2]。我国 GBZ2-2002 工作场所所有害因素职业接触限值中制定了正丁基缩水甘油醚短时间接触容许浓度 (PC-STEL) 为 60 mg/m^3 , 时间加权平均容许浓度 (PC-TWA) 为 120 mg/m^3 。我们按《工作场所空气中有害物质检测方法研究规范》^[3] 的要求进行研究, 选用 FFAP 柱分离, 建立了活性炭吸附采样, 溶剂解吸的气相色谱法, 结果较为满意。

1 材料与方法

1.1 原理

空气中的正丁基缩水甘油醚通过活性炭吸附, 经二硫化碳解吸, 经 FFAP 柱分离后, 用氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

1.2 仪器

(1) 活性炭管: 溶剂解吸型, 内装 $100 \text{ mg}/50 \text{ mg}$ 活性炭。(2) 空气采样器: 流量范围 $20 \sim 500 \text{ ml/min}$ 。(3) 气相色谱仪: 带氢火焰离子化检测器; 色谱柱: 柱长 3 m , 内径 2 mm , 不锈钢柱; FFAP: chromosorb WAW DMCS = $10:100$; 柱温 130°C ; 汽化室温度 180°C ; 检测室温度 275°C ; 载气 (氮气) 50 ml/min 。(5) 溶剂解吸瓶 5 ml 。(6) 微量注射器: $1 \mu\text{l}$ 。

1.3 试剂

(1) 二硫化碳: 色谱鉴定无干扰色谱峰。(2) 正丁基缩水甘油醚、二苯醚均为色谱纯。(3) 正丁基缩水甘油醚标准溶液: 于 10 ml 容量瓶中, 加入少量解吸液, 准确称量后, 加入一定量的正丁基缩水甘油醚, 再准确称量, 加解吸液至刻度; 由 2 次称量之差

收稿日期: 2005-09-05; 修回日期: 2005-11-14

基金项目: 国家科技攻关项目; 职业病防治技术标准研究 (2002BA906A63)

作者简介: 陈卫 (1960-), 女, 副主任技师, 从事职业卫生理化检验工作

计算此溶液的浓度, 为标准贮备液。临用前, 用解吸液稀释成 1.0 mg/ml 正丁基缩水甘油醚标准溶液。

1.4 采样

现场采样按照《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ159—2004) 执行。(1) 短时间采样: 在采样点, 打开活性炭管两端, 以 200 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。(2) 长时间采样: 在采样点, 打开活性炭管两端, 以 30 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。(3) 个体采样: 打开活性炭管两端, 佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以 30 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器内运输和保存。样品在 4℃ 冰箱中可保存 10 d。

1.5 分析步骤

(1) 样品空白: 将活性炭管带至采样点, 除不连接空气采样器采集空气样品外, 其余操作同样品。(2) 样品处理: 将采过样的活性炭前后段分别倒入溶剂解吸瓶中, 分别加入 1.0 ml 解吸液, 封闭后, 不时振摇, 解吸 30 min, 解吸液供测定。(3) 标准曲线的绘制: 用解吸液稀释标准溶液成 0、50、100、300、500 $\mu\text{g/ml}$ 正丁基缩水甘油醚标准系列。按仪器操作条件, 将气相色谱仪调节至最佳测定状态, 分别进样 1.0 μl , 测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰面积均值对相应的正丁基缩水甘油醚浓度 ($\mu\text{g/ml}$) 绘制标准曲线。(4) 样品测定: 用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照解吸液, 测得的样品峰面积和空白对照的峰面积, 由标准曲线得正丁基缩水甘油醚的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)。保留时间为定性指标。

1.6 计算

正丁基缩水甘油醚的浓度

$$C = \frac{(c_1 + c_2) \cdot v}{V_0 D}$$

式中: C ——空气中正丁基缩水甘油醚的浓度, mg/m^3 ;
 c_1 , c_2 ——分别为测得前后段解吸液中正丁基缩水甘油醚的浓度, $\mu\text{g/ml}$;
 v ——解吸液的体积, ml ;
 V_0 ——换算成标准状况下的采样体积, L ;
 D ——解吸效率, %。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

根据正丁基缩水甘油醚的理化性质及现场可能共存的物质, 选择 FFAP 柱作为应用柱子。用 $\text{L}_9(3^4)$ 正交实验法选择柱温、检测器的温度、汽化室的温

度、载气流量等最佳条件。从正交实验结果看出, 极差以氮气流量为最大, 是 4 个因素中的主要因素, 而氮气流量 30、40、50 ml/min 中以 50 ml/min 的灵敏度最高。柱温以 130℃ 较好, 汽化室、检测室温度二个水平一样, 故色谱条件选择柱温 130℃, 汽化室温度 180℃, 检测器温度 275℃, 氮气流量 50 ml/min 为本实验的色谱条件。实验方案与结果分析见表 1。

表 1 实验方案与结果分析

试验号	柱温 (℃)	汽化室温 度 (℃)	检测室温 度 (℃)	N_2 流量 (ml/min)	峰面积 ($\mu\text{s} \cdot \text{v}$)
1	120	170	265	40	102 195
2	120	180	275	30	114 945
3	120	190	285	50	109 886
4	130	190	285	40	109 598
5	130	180	275	50	120 668
6	130	170	265	30	98 651
7	140	170	265	50	116 686
8	140	180	275	40	99 552
9	140	190	285	30	108 280
I	327 026	317 532	317 532	321 876	$T=980 461$
II	328 917	335 165	335 165	311 345	$\mu = T/9 = 108 940$
III	324 518	327 764	327 764	347 240	
极差	4 399	17 633	17 633	35 895	

2.2 方法的线性范围及检出限

本方法在 0~500 $\mu\text{g/ml}$ 范围呈线性关系, 回归方程式为 $Y=8047+6790X$, $r=0.9997$ 。检出限 (相当于 2 倍噪声的含量) 为 2.0 $\mu\text{g/ml}$ 。在采样 3 L 的条件下, 方法的最低检测浓度为 0.67 mg/m^3 。

2.3 方法的精密度实验

配制 3 种不同浓度的正丁基缩水甘油醚标准溶液, 取 1 μl 进样。从表 2 可见, 3 种浓度测定的结果重现性较好, 相对标准偏差为 0.86%~2.58%。符合《工作场所空气中有害物质检测方法研究规范》的要求。

表 2 正丁基缩水甘油醚的精密度 ($n=6$)

浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	平均峰面积 ($\mu\text{v} \cdot \text{s}$)	标准差 ($\mu\text{v} \cdot \text{s}$)	相对标准偏差 (%)
50	1 707 687	14 688	0.86
300	10 506 678	271 173	2.58
500	16 860 928	183 008	1.09

2.4 稳定性实验

在一批活性炭中, 加入一定量的正丁基缩水甘油醚标准溶液, 立即用塑料帽套紧管口, 于 4℃ 冰箱下保存。然后分别于当天、第 3 天、第 6 天、第 8 天、第 10 天、第 12 天、第 14 天各取 6 支分析, 以当天的分析结果为 100, 计算存放不同时间的样品损失率, 相对偏差为 5.24%。保存第 10 天, 损失率 ≤ 10%。建议样品在 10 d 内分析完毕。结果见表 3。

表3 正丁基缩水甘油醚的稳定时间实验

	当天	第3天	第6天	第8天	第10天	第12天
峰面积 ($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)	5 248 712	5 307 355	5 207 471	5 015 950	4 904 189	3 919 976
损失率 (%)	0	+1.12	-0.79	-4.43	-6.56	-25.32

2.5 解吸效率实验

于活性炭管中, 加入一定量的正丁基缩水甘油醚标准溶液, 立即套上塑料帽, 放置一个晚上后, 再按分析步骤测定正丁基缩水甘油醚的含量。表4的测定结果表明, 在本方法条件下, 正丁基缩水甘油醚解吸效率为95.41%~99.15%。

表4 正丁基缩水甘油醚的解吸效率 (n=6)

加入量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	平均测定量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	平均解吸效率 (%)	相对标准偏差 (%)
90.87	86.70	95.41	1.64
181.70	178.30	98.13	1.33
454.35	450.50	99.15	3.48

2.6 采样效率实验

在实验室模拟现场, 加入少量的二苯醚等干扰物质, 串联2支活性炭管, 以200 ml/min和30 ml/min的流量采样, 然后按分析步骤测定前后2支活性炭管的正丁基缩水甘油醚含量浓度, 并计算前后活性炭管的采样效率。表5的结果表明, 当空气中的正丁基缩水甘油醚浓度为45.31~146.48 mg/m³时, 活性炭的采样效率为98.05%~100%, 均符合《工作场所空气中有害物质检测方法研究规范》的要求。

表5 正丁基缩水甘油醚的采样效率 (n=6)

采样流速 (ml/min)	采样时间 (min)	前段浓度 (mg/m ³)	后段浓度 (mg/m ³)	采样效率 (%)
30	480	45.31	0	100
30	480	146.48	1.29	99.13
200	15	13.30	0	100
200	15	93.86	0.67	99.29
200	15	124.25	2.47	98.05

2.7 穿透容量实验

当正丁基缩水甘油醚的浓度为450 mg/m³, 在室温22℃, 相对湿度86%的条件下, 以300 ml/min的流量连续采样40 min, 100 mg活性炭的穿透容量5.4 mg。以30 ml/min的流量连续采样360 min, 100 mg活性炭的穿透容量大于4.9 mg。

2.8 干扰实验

本法将可能与正丁基缩水甘油醚同时存在的二苯醚进行了分离。由图1可见分离效果很好, 互不干扰。

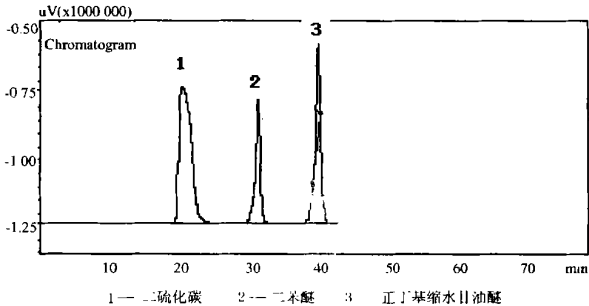


图1 正丁基缩水甘油醚共存物的分离图

3 小结

应用活性炭管采集空气中正丁基缩水甘油醚, 溶剂解吸后, 气相色谱法氢火焰离子化检测器测定, 结果表明测定正丁基缩水甘油醚的效果良好, 本方法在0~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围呈线性关系; 样品在炭管中4℃冰箱可保存10 d; 方法的重现性好, 不同浓度的相对标准偏差为0.86%~2.58%; 方法的最低检出限为溶液2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$; 平均解吸效率为95.41%~99.15%; 当空气中的正丁基缩水甘油醚浓度为45.31~146.48 mg/m³时, 活性炭的采样效率为98.05%~100%; 100 mg活性炭对正丁基缩水甘油醚的穿透容量是5.4 mg。空气中与正丁基缩水甘油醚共存的二苯醚等在本方法条件下不干扰测定。

参考文献:

[1] 夏元洵. 化学物质毒性全书 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991. 314-315.
[2] 工作场所空气中有害物质检测方法研究规范 [S].
[3] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质检测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003. 5.
[4] 杨树勤. 卫生统计学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1985. 14-17, 103-109, 171-172.
[5] GBZ 2-2002, 工作场所有害因素职业接触限值 [S].
[6] GBZ 159-2004, 工作场所空气中有害物质监测的采样规范 [S].
[7] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition. *n*-butyl glycidyl ether; method 1616. Issue 1 [Z]. 1994.

保护劳动者健康是我们共同的责任。