

工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物

曾海龙 练慧勇 余翀天
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：空气；醇类；气相色谱法。

目标

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》（GBZ 1）和《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ 2），特建立本方法。该方法是赛默飞依据工作场所有害因素职业接触限值配套的整体解决方案，用于监测工作场所空气中醇类化合物甲醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、乙二醇、正辛醇和二丙酮醇的浓度。本文参考国标方法《GBZ/T 160.48-2007 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物》建立了环境空气中醇类毛细管气相色谱-FID 测定方法，操作简单、重现性好、灵敏度高，适用于检测工作场所、环境空气和工业废气中醇类的含量。

引言

醇类包括甲醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、乙二醇、正辛醇和二丙酮醇等为有毒化合物，为贯彻执行工业企业设计卫生标准和工作场所有害因素职业接触限值，我国制订了测定环境空气和室内场所醇类的标准方法，目前国标方法大多采用填充柱气相色谱法测定，由于填充柱柱效低且空气中有机成分复杂，所以会带来定性定量的困难。同时，不同物质采用不同溶剂溶解需要多根填充柱，效率低不利于高通量实验。本文通过比较 TR-FFAP、TG-WAXMS、TG-624silMS，最终采用毛细管色谱柱 TG-624silMS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）建立了空气中 10 种醇类 GC-FID 测定方法，并且已正己烷作为溶剂各物质不仅分离效果好，而且可以实现高通量。方法原理：空气中的醇类用活性炭管采集，经溶剂解吸，色谱柱分离，氢焰离子化检测器检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。

仪器

Thermo Scientific™ TRACE 1310 气相色谱仪，配 FID 检测器，包括：

- 分流/不分流进样口
- AI/AS 1310 自动进样器

Thermo Scientific Dionex Chromeleon™ 7 Version 7.2.1.5833 数据处理系统

耗材

- Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱TG-624silMS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）（P/N 26059-3320）
- Thermo Scientific™ 分流衬管（P/N 453A2265）
- Thermo Scientific™ 低流失进样口隔垫（P/N 31303233）
- Thermo Scientific™ 气相色谱进样口石墨垫（P/N 290GA139）
- Thermo Scientific™ 2mL进样小瓶（P/N C4000-88W）
- Thermo Scientific™ 2mL进样小瓶样品架（5×10， C4012-25）
- Thermo Scientific™ 10~100μL移液器（JH91538）
- Thermo Scientific™ 100~1000μL移液器（JH91348）

试剂与标准品

正己烷（Fisher 试剂），色谱纯；甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异

戊醇、乙二醇、正辛醇和二丙酮醇，色谱纯或分析纯试剂，纯度>99%。

标准工作曲线溶液的制备

量取 10 种醇类单标标准液，混合后用正己烷逐级稀释，备用。

	Level-1	Level-2	Level-3	Level-4	Level-5	Level-6	Level-7
甲醇	5	25	50	100	250	500	1000
乙醇	10	50	100	200	500	1000	2000
正丙醇	10	50	100	200	500	1000	2000
异丙醇	10	50	100	200	500	1000	2000
正丁醇	10	50	100	200	500	1000	2000
异丁醇	10	50	100	200	500	1000	2000
乙二醇	10	50	100	200	500	1000	2000
异戊醇	10	50	100	200	500	1000	2000
二丙酮醇	10	50	100	200	500	1000	2000
正辛醇	5	12.5	25	50	125	250	500

检测原理

空气中的甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、乙二醇、正辛醇和二丙酮醇用活性炭采集，溶剂解吸后进样，经色谱柱分离，氢焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

样品制备

将采过样的活性炭管中的前后段活性炭分别倒入两个溶剂解吸瓶中，加入解吸液封闭后，不时振摇，解吸 30min，解吸液供测定。

GC 条件

色谱柱： Thermo Scientific™ TG-624silMS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, PN: 26059-3320);
升温程序： 50 °C (3min), 15 °C/min to 100 °C, 25 °C/min to 250 °C (2min);
进样口： 进样口温度为 250°C; 分流进样 30:1;
FID 检测器： 检测器温度为 250°C; 空气: 350mL/min; 氢气: 35mL/min; 氮气: 40mL/min。
载气： 高纯氮气 (99.999%), 恒流模式, 流速: 1.0 mL/min。

保留时间、线性及 RSD

国标方法针对不同物质采用不同溶剂溶解，不利于高通量实验。通过实验验证这些醇类物质可溶于正己烷，故选择用正己烷为溶剂配置标准溶液工作曲线，考察各组分的线性。不仅溶解效果好，而且保证各物质的分离度。实验结果表明 10 种醇类线性关系良好，相关系数均大于 0.997，对 Level-5 标准品连续进样 5 针，RSD 在 2.18%~3.68%之间，重复性良好。（见表 1）。

表 1 保留时间、线性及 RSD 结果

编号	化合物名称	保留时间 (min)	线性相关系数 (R ²)	RSD (%), n=5
1	甲醇	2.955	0.99991	2.82
2	乙醇	3.698	0.99995	2.18
3	正丙醇	4.188	0.99787	3.26
4	异丙醇	4.282	0.99797	2.94
5	正丁醇	6.617	0.99905	3.29

6	异丁醇	7.195	0.99916	3.10
7	乙二醇	8.228	0.99930	3.02
8	异戊醇	8.273	0.99967	3.22
9	二丙酮醇	9.730	0.99933	3.68
10	正辛醇	11.108	0.99967	2.53

典型色谱图

通过比较 TR-FFAP、TG-WAXMS、TG-624silMS 等 3 种色谱柱（见图 1），最终选择 TG-624silMS。图 2 和图 3 分别是标准品色谱图和空白色谱图，从图 2 可以看出 10 种醇类在毛细管色谱柱 TG-624silMS 上完全分离。

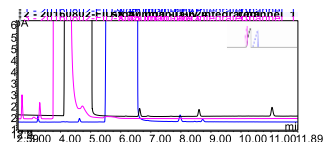


图 1 色谱柱选择

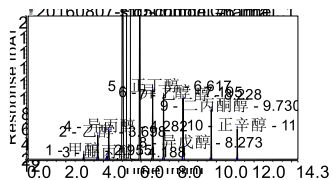


图 2 标准品溶液色谱图（Level-5）

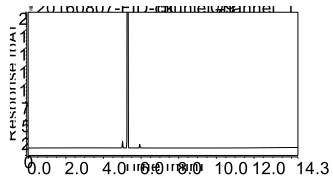


图3 空白色谱图

结论

本文参考国标方法和质量控制规范,本文通过比较 TR-FFAP、TG-WAXMS、TG-624silMS, 最终采用毛细管色谱柱 TG-624silMS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 建立了空气中 10 种醇类 GC-FID 测定方法, 并且以正己烷作为溶剂各物质不仅分离效果好, 而且可以实现高通量。分离实验结果表明 10 种醇类线性关系良好, 相关系数均大于 0.997, 对 Level-5 标准品连续进样 5 针, RSD 在 2.18%~3.68% 之间, 重复性良好。操作简单、重现性好、灵敏度高、高通量, 适用于检测工作场所、环境空气和工业废气中醇类的含量。

参考文献

[1] GBZ/T 160.48-2007 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物.