

低温浓缩-气质联用分析污染源废气中环氧氯丙烷

宋晓娟, 李海燕, 尹明明, 马玉琴

(连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001)

摘要:建立了气袋采样-液氮低温浓缩-气质联用分析污染源废气中环氧氯丙烷的方法,优化了相关监测参数。优化后的方法在环氧氯丙烷质量浓度 $10 \sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内线性良好,相关系数 >0.999 ,加标回收率为 $72.1\% \sim 85.7\%$,相对标准偏差 $<5\%$,气体进样量为 5.0 mL 时,检出限为 $4.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$,可以满足废气中环氧氯丙烷监测的要求。

关键词:低温浓缩; 气质联用; 环氧氯丙烷

中图分类号: X831; O657.7⁺¹; O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2017)02-0023-04

Determination of Epichlorohydrin Emissions from Stationary Sources Using Cryogenic Pre-concentration Followed by GC/MS

SONG Xiao-juan, LI Hai-yan, YIN Ming-ming, MA Yu-qin

(Lianyungang Environmental Monitoring Center, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: A method based on cryogenic pre-concentration followed by GC/MS was established for the determination of epichlorohydrin emissions from stationary sources. A cryogenic pre-concentrator, which acts as autosampler, was used to concentrate epichlorohydrin collected in gas bags. Relevant parameters for cryogenic pre-concentration were optimized. After pre-concentrated, epichlorohydrin was introduced into GC/MS to undergo qualitative and quantitative analysis, and appraisal of the whole method was then carried out from different respects. Good linearity was obtained within $10 \sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the correlation coefficient was greater than 0.999 . The average recoveries ranged from $72.1\% \sim 85.7\%$. Meanwhile, the method was stable enough to realize extensive use with RSD lower than 5% . The detection limit was $4.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ based on an injection volume of 5 mL , which was sensitive enough to realize waste gas monitoring.

Key words: Cryogenic pre-concentration; GC/MS; Epichlorohydrin

环氧氯丙烷为无色油状液体,具有刺激性气味,是一种高毒环氧化合物,可引起肺、肝、肾等器官及中枢神经系统的损害,具有潜在的致癌作用,对人体健康的威胁较为突出^[1-3]。环氧氯丙烷作为一种重要的有机化工原料,用途广泛,主要用于生产环氧树脂、合成甘油、氯醇橡胶等^[4-5],其生产与使用量十分可观,排放进入环境的几率较高。

对于水环境中的环氧氯丙烷,我国在《生活饮用水卫生标准》^[6]及《地表水环境质量标准》^[7]中分别进行了限值规定,出台了一些标准分析方法并开展了相关研究^[8-10]。而对于大气中的环氧氯丙烷,我国暂时还未制订标准限值,相关研究也比较少^[11-14],目前用气相色谱测定环氧氯丙烷的标准方法主要有2个:《空气和废气监测分析方法》中的活性炭吸附、二硫化碳解吸、气相色谱测定法^[15]和《工作场所空气有毒物质测定 环氧化合物》

(GBZ/T 160.58—2004)中的注射器采集、直接进样气相色谱测定法^[16]。前一种方法活性炭采样过程繁琐,管子的吸附容量有限,采集废气时易出现穿透现象,且二硫化碳有毒,会对人体产生损伤。后一种方法虽然采样简单,但灵敏度较低,不适用于低浓度废气的监测。为弥补现有气相色谱法的不足,现利用气袋进行采样,建立低温浓缩-气相色谱/质谱联用测定污染源废气中环氧氯丙烷的方法,为检测污染源废气中环氧氯丙烷提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890B/5977 型气相色谱/质谱仪 (Agilent 公

收稿日期: 2016-11-11; 修订日期: 2016-12-01

作者简介: 宋晓娟(1984—),女,工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

司,美国);7032AB-L型自动进样器,配液氮低温浓缩装置(Entech公司,美国);4600型配气系统(Entech公司,美国);Tedla气体采样袋(5L,大连德霖气体包装有限公司)。

环氧氯丙烷标液(5000 mg/L,溶剂为乙腈,百灵威公司);对二氟苯(1.0 mg/m^3 ,Scotty Gases公司,美国)为内标气;制冷剂液氮;高纯氮气(99.999%);高纯氦气(99.999%)。

1.2 采样与分析

1.2.1 样品采集

按照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732—2014)进行采样^[17]。

1.2.2 液氮低温浓缩的条件

液氮低温浓缩装置的冷阱为空冷阱。运行时先导入内标,对内标进行低温浓缩,再将气袋中的样品通过5.0 mL定量环导入系统中进行浓缩。随后对冷阱进行高温解吸,将内标和样品一起转入气相色谱仪中进行分析。具体条件如下:

内标冲洗时间1 min;内标冷凝时间5 min;样品冲洗时间1 min;样品冷凝时间5 min;冷凝温度 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$;解吸温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$;解吸时间2 min;六通阀温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$;传输线温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.3 气相色谱/质谱仪的条件

进样口温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$;分流比为10:1;载气为高纯氦气;AB-5MS色谱柱($60 \text{ m} \times 320 \text{ } \mu\text{m} \times 1.00 \text{ } \mu\text{m}$);柱流量 1.5 mL/min ;程序升温: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min), $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min);传输线温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$;四级杆温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$;全扫描方式扫描,扫描范围为 $35 \sim 300 \text{ u}$;溶剂延迟0 min;EI源;增强型MassHunter化学工作站。

1.2.4 目标化合物定性与定量

通过保留时间和Nist谱库检索对目标化合物进行定性,采用内标法进行定量。环氧氯丙烷的定量离子为57,辅助定性离子为62和49,内标对二氟苯的定量离子为114,辅助定性离子为63和88。

2 结果与讨论

2.1 环氧氯丙烷标气的制备

由于环氧氯丙烷标气不易购置,现将环氧氯丙烷标准溶液定量导入高纯氮气中配制标气,具体过程为:(1)新的Tedla气袋用高纯氮气清洗数次,进

样分析,保证没有杂峰;(2)利用配气系统向气袋中定量输入5L高纯氮气;(3)用注射器向氮气中加入环氧氯丙烷标液 $1.0 \text{ } \mu\text{L}$,则理论标气质量浓度为 $1000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$;(4)对气袋进行加热,保证标液完全挥发。

其中,过程(4)加热温度过低,环氧氯丙烷不能完全挥发,温度过高,气袋可能会释放干扰物质;同样,加热时间过长或过短也会出现类似问题,故需对加热温度和加热时间进行优化。

现设定加热时间为2 h,加热温度分别为40,50,60,70和 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,考察加热温度对环氧氯丙烷标气峰面积的影响,结果见图1(a)。结果显示,随加热温度的升高,环氧氯丙烷峰面积逐渐增大,当温度升至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,环氧氯丙烷基本完全气化,温度进一步升高,峰面积再无显著变化。 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时虽已出现一些杂峰,但杂质与环氧氯丙烷的保留时间相隔较远,不会产生干扰,而70或 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,虽峰面积无显著升高,但杂峰更多,因此加热温度最终定为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

现设定加热温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,加热时间分别为1.0,1.5,2.0,2.5和3.0 h,考察加热时间对环氧氯丙烷标气峰面积的影响,结果见图1(b)。

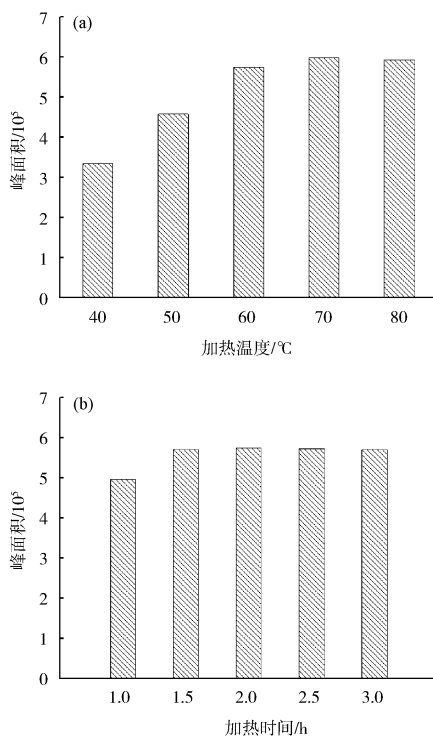


图1 加热温度与加热时间对环氧氯丙烷标气的影响

结果显示,随着加热时间的延长,环氧氯丙烷峰面积逐渐增大,约1.5 h达到最大值,而后继续延长加热时间峰面积基本保持不变,考虑到2.0 h时无更多杂峰干扰,为确保稳妥,加热时间最终定为2.0 h。

2.2 液氮低温浓缩条件的优化

配制 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环氧氯丙烷标气,在不同条件下进样分析,对冷凝温度与冷凝时间、解吸温度与解吸时间这4项参数进行优化。

固定冷凝时间为5 min、解吸温度为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、解吸时间为2 min,冷凝温度分别设为 -90 , -110 , -130 , -150 和 $-170 \text{ }^\circ\text{C}$,考察冷凝时间对环氧氯丙烷峰面积的影响,结果见图2(a)。结果显示,随着冷凝温度的降低,环氧氯丙烷的峰面积越来越大,说明冷凝温度越低,环氧氯丙烷浓缩效果越好,当冷凝温度降至 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,再继续降温峰面积基本不变,即冷凝温度为 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 可基本实现环氧氯丙烷全部浓缩,因此冷凝温度最终设定为 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

固定冷凝温度为 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、解吸温度为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、解吸时间为2 min,冷凝时间分别设为2,3,4,5和6 min,考察冷凝时间对环氧氯丙烷峰面积的影响,结果见图2(b)。

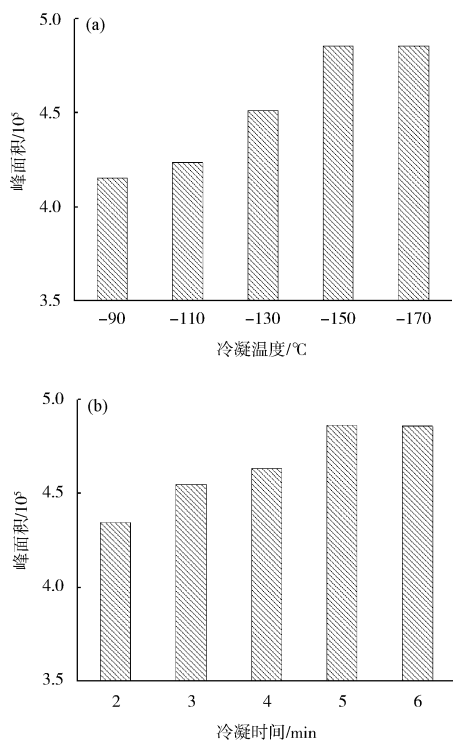


图2 冷凝温度与冷凝时间对环氧氯丙烷峰面积的影响

由图2(b)可见,随着冷凝时间的延长,环氧氯丙烷的峰面积逐渐增大,至5 min时环氧氯丙烷峰面积达最大值,冷凝时间再增加环氧氯丙烷峰面积基本不变,故认定5 min为最佳的冷凝时间。

用相同方法对解吸温度与解吸时间进行优化。结果表明,解吸温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,环氧氯丙烷的峰面积达到最大值,即最大程度实现了目标化合物的热解吸。解吸时间设为3 min较为合理,解吸时间较短时,峰面积有所降低,解吸时间进一步延长时,峰面积无显著上升,且化合物峰形也有所展宽。因此最终确定解吸温度与解吸时间分别为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 和3 min。

2.3 环氧氯丙烷标气的色谱图

在优化条件下,对环氧氯丙烷标气($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)进样分析,色谱图如图3所示,环氧氯丙烷保留时间为14.3 min,峰形良好,与杂峰相隔较远,没有干扰,为实现进一步的定量分析提供了保障。

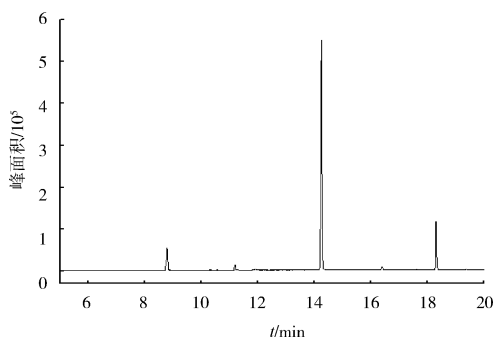


图3 环氧氯丙烷的总离子流图

2.4 方法评价

2.4.1 线性范围

配置质量浓度为10,50,100,200和 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环氧氯丙烷标气系列,内标气体(对二氟苯)质量浓度均为 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$,由低浓度到高浓度进样分析,外标与内标的浓度之比为横坐标,峰面积之比为纵坐标绘制标准曲线。结果显示,方法在环氧氯丙烷质量浓度 $10 \sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内线性良好,线性方程为: $y = 0.568x + 0.109$,相关系数为0.9992。

2.4.2 检出限

在期望的检出限范围内选择一指定浓度的环氧氯丙烷标气样品($5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$),平行测定7次,计算标准偏差(S),根据 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 计算方法检

出限,其中,99%的置信区间内,自由度为6时, $t_{(6,0.99)}=3.143$ 。依照该方法计算,在5 mL进样量下,该法测定环氧氯丙烷的检出限为 $4.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.4.3 精密性与回收率

选择质量浓度为 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环氧氯丙烷标气,重复测定7次,得相对标准偏差为3.6%,精密性结果符合质控要求。

抽取1 L高纯氮气,注入100 mL环氧氯丙烷标气($1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$),进样分析,得到目标化合物的回收率为72.1%~85.7%,回收率满足质控要求。

2.5 实际样品测定

采集连云港市某化工厂的废气进行监测,以验证该方法测定实际样品的可行性。该化工厂主要从事环氧氯丙烷和环氧树脂的生产,因此环氧氯丙烷是其废气监控的首要污染物。根据工厂的实际生产情况,选取3个排气口采集废气至Tedla气袋中进行测定,总离子流图如图4所示。由图4可知废气成分复杂,出峰数量较多,但每种物质峰形均良好,质谱检测器通过特定离子的质荷比能够进行区分,排除干扰,实现准确定量环氧氯丙烷。测定结果显示,该化工厂3个排气口不同时段环氧氯丙烷的质量浓度为 $57.8 \sim 367 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

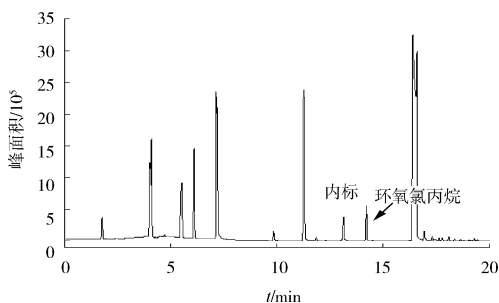


图4 连云港市某化工厂排气筒废气的总离子流图

3 结语

建立了气袋采样-液氮低温浓缩-气质联用分析污染源废气中环氧氯丙烷的方法。该法采用Tedla气袋采集样品,在液氮冷却下,通过 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的空冷阱对环氧氯丙烷进行浓缩,将其转移至气相色谱/质谱联用仪中进行分析。

通过对液氮低温浓缩参数的优化,提高了环氧氯丙烷浓缩与解吸的效率,并确保峰形良好。优化后的方法在环氧氯丙烷质量浓度 $10 \sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$

范围内线性良好,相关系数 >0.999 ,回收率测试均符合质控要求,精密性 $<5\%$,进样量为5 mL时,检出限为 $4.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$,满足废气监测的要求。

相对于活性炭吸附、二硫化碳解吸、气相色谱测定而言,该方法采样简单,浓缩与解吸效率较高,灵敏度也高,气袋清洗方便,并可避免有害溶剂对人体的危害,在废气环氧氯丙烷的监测中具有广阔的应用前景。

[参考文献]

- [1] 朱铭洪. 空气中环氧氯丙烷的新测定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(6): 680-681.
- [2] 李凌, 张付刚. 吹扫捕集/GC/MS/SIR法测定水中环氧氯丙烷[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(1): 93-94.
- [3] 卞伟栋. 气相色谱法测定环境空气中环氧氯丙烷[J]. 污染防治技术, 2015, 28(2): 41-42.
- [4] 王新龙. 环氧氯丙烷生产技术进展及发展建议[J]. 化学工业与工程技术, 2006, 27(1): 46-48.
- [5] 蔡建利. 环氧氯丙烷的生产、消费和发展前景[J]. 中国氯碱, 2008(11): 6-9.
- [6] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准:GB 5749—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB 3838—2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] 王燕, 许雄飞, 丁庆云. 气相色谱法测定水中环氧氯丙烷的方法比较研究[J]. 中国环境监测, 2010, 26(5): 27-28.
- [9] 高健, 李建平, 安宏, 等. 固相萃取气质联用仪检测生活饮用水中环氧氯丙烷[J]. 环境卫生学杂志, 2012, 2(3): 131-133.
- [10] 江树广. 气相色谱-ECD法测定生活饮用水中环氧氯丙烷[J]. 供水技术, 2011, 5(2): 52-53.
- [11] 陶大钧, 丁建清, 沈忠道. 气相色谱法测定空气中环氧氯丙烷[J]. 中国环境监测, 1988, 4(3): 85-88.
- [12] 戎伟丰, 凌伟洁, 丘静静, 等. 气相色谱法同时测定工作场所空气中环氧丙烷和环氧氯丙烷[J]. 华南预防医学, 2014, 40(5): 482-485.
- [13] 肖娅, 刘振. 气相色谱法测定空气和废气中环氧氯丙烷的改进[J]. 环境科学导刊, 2009, 28(5): 81-82.
- [14] 那晶晶, 余秀娟, 曾钰. 活性炭吸附气相色谱法测定工作场所中环氧丙烷、环氧氯丙烷[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(1): 15-17.
- [15] 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版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [16] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气有毒物质测定:GBZ/T 160—2004 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [17] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法: HJ 732—2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.