

硅胶管采集离子色谱法同时测定 工作场所丙酸、丙烯酸、盐酸、硫酸和硝酸

张 焯 王金凤 (中检评价技术有限公司, 陕西 西安 710068)

摘要: 用硅胶管采集离子色谱法同时测定工作场所空气中丙酸、丙烯酸、盐酸、硫酸和硝酸。结果显示, 平均采集效率 > 95%, 方法的检出限丙酸为 0.09 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 丙烯酸为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 盐酸为 0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 硫酸为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 硝酸为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。精密度均小于 5%, 回收率为 92.6%~104.2%。该方法灵敏度高、检出限低、准确度高, 适用于工作场所混合酸的同时测定。

关键词: 离子色谱法工作场所; 丙酸; 丙烯酸; 盐酸; 硫酸; 硝酸

丙酸、丙烯酸、盐酸、硫酸和硝酸在化工合成工业应用广泛。这些物质在常温下均为无色透明的液体, 具有刺激性, 会通过呼吸道和皮肤进入人体, 导致呼吸道、血液、肝脏等系统和器官产生暂时性或永久性病变, 给劳动者的健康造成严重危害^[1]。

丙酸、丙烯酸的国标检测方法为硅胶管采集气相色谱法^[2]。该法用到有毒试剂丙酮, 会对人体及环境造成一定的危害。盐酸、硫酸和硝酸通常的检测方法为分光光度法^[3], 该法检测每种物质的试剂各不相同, 不仅分析时间长, 工作效率低, 更耗费大量化学试剂, 造成不必要的试剂消耗和环境污染。采用硅胶管采集离子色谱法同时测定工作场所丙酸、丙烯酸、盐酸、硫酸和硝酸, 对于工作场所共存物的采样及检测提供了一种方便、快捷、经济的分析方式。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 DIONEX ICS-1100 离子色谱仪 (配有电导检测器), AS-19 阴离子分离柱 (4mm), AG-9 阴离子保护柱 (4mm), ASRS-300 抑制器 (4mm), 抑制型电导检测器, Chromeleon 色谱工作站, 北京劳保所 QC-4 空气采样器 (流量 0~1500mL/min)。标准溶液和解吸液: 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 盐酸标准贮备液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硝酸标准贮备液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硫酸标准贮备液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的丙酸标准储备液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的丙烯酸标准储备液。临用前, 用解吸液稀释成一定浓度的标准溶液, 解吸液浓度为 20mmol/L 氢氧化钾溶液。

1.2 色谱条件

氢氧化钾淋洗液浓度为 20mmol/L, 阴离子混合标准溶液的进样量为 25 μL , 淋洗液流速为 1.0mL/min, 色谱柱柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$, 电导检测器温度为 35 $^{\circ}\text{C}$, 抑制器电流为 50mA。

1.3 样品采集及前处理

在采样点, 打开硅胶管两端, 以 500 mL/min 流量采集 15 min 空气样品。同时做样品空白。将采过样的前后

段硅胶管分别倒入溶剂解吸瓶中, 加入 5.0 mL 的 KOH 解吸液, 封闭后, 振摇 1min, 解吸 30min。解吸液供测定。

1.4 标准曲线的绘制

以解吸液为稀释液, 配制丙酸浓度为 1.0、2.0、2.5、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 丙烯酸浓度为 1.0、2.0、2.5、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 盐酸浓度为 0.5、1、1.25、2.5、5.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 硝酸浓度为 1.0、2.0、2.5、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 硫酸浓度为 1.0、2.0、2.5、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液。分别进样 25 μL , 以峰面积为纵坐标, 阴离子浓度为横坐标, 制作标准曲线, 分析得出不同阴离子的线性范围和线性方程。

1.5 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液, 测得峰高或峰面积值后, 由标准曲线计算未知物的浓度。

2 结果

2.1 采集效率试验

在密闭的通风柜中通过模拟产生混合气体, 串联 2 支硅胶管, 分别以 500 mL/min 流量采集 15min 空气样品, 以淋洗液为解吸液, 用离子色谱仪分别测定前、后管中被测物的含量, 计算前管中被测物占总数的百分数, 平均采集效率 > 95%。

2.2 解吸效率试验

取 6 支硅胶管, 分为 3 组, 分别用微量注射器注入混合标准溶液, 于室温下放置 12h, 按样品分析步骤测定这 5 种物质含量, 根据加入量, 得出这 5 种物质的解吸效率。丙酸、丙烯酸、盐酸、硫酸和硝酸平均解吸效率分别为 98.7%, 95.9%, 98.6%, 94.8% 和 99.4%。

2.3 色谱条件的选择

2.3.1 淋洗液浓度的选择

选择淋洗液浓度分别为 10、15、20、25、30 mmol/L, 以硫酸根为参考峰, 发现随着淋洗液浓度的增加, 保留时间缩短, 峰面积增加, 在 25 mmol/L 时, 5 种物质不

能有效分离, 在 30 mmol/L, 保留时间继续缩短, 峰面积减小, 为了使 5 种物质尽可能分离又能提高每种物质检测的灵敏度, 选择 20 mmol/L 为最佳流速。

2.3.2 淋洗液流速的选择

选择淋洗液流速分别为 0.5、0.8、1.0 mL/min 的流速变化, 以硫酸根为参考, 发现在 0.8 mL/min 流速时 5 种物质不能有效分离, 随着流速的增加, 保留时间减小, 因此选择 1.0 mL/min 为最佳流速。

2.4 方法的线性及检出限

对不同浓度的标准溶液进样测定, 以每种物质的浓度和相应的峰面积进行线性回归, 得到每种物质的线性范围及回归方程, 以 3 倍信噪比作为检出限 (表 1)。5 种物质在 13 min 内能全部分离, 标准色谱分离。

表 1 5 种物质的线性范围及检出限

物质	线性范围 (μg/mL)	回归方程	相关系数 (R ²)	检出限 (μg/mL)	最低检出浓度 (mg/m ³)
丙酸	1.0~20.0	A=0.0459×C+0.0951	0.9995	0.09	0.06
丙烯酸	1.0~20.0	A=0.0982×C-0.0505	0.9995	0.1	0.07
盐酸	0.5~10.0	A=0.2834×C-0.2439	0.9983	0.04	0.03
硝酸	1.0~20.0	A=0.1631×C-0.1641	0.9982	0.1	0.07
硫酸	1.0~20.0	A=0.2077×C-0.0104	0.9983	0.1	0.07

2.5 精密度试验

取高、中、低 3 种不同浓度的标准溶液, 在 1.2 色谱条件下连续进样 3 天, 每天进样两次, 间隔不小于两个小时, 总共进样 6 次。丙酸的相对标准偏差在 2.4%~6.5%、丙烯酸的相对标准偏差在 3.2%~5.8%、盐酸的相对标准偏差在 1.9%~4.5%、硝酸的相对标准偏差在 2.8%~5.1%、硫酸的相对标准偏差在 3.2%~5.7%。

表 2 五种物质的加标回收率及精密度

物质	本底值 (μg/mL)	加标值 (μg/mL)	测定值 (μg/mL)	回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD%)
丙酸	2.36	2.50	4.76	96.0	2.7
		5.00	7.38	100.4	4.9
丙烯酸	2.12	2.50	4.61	99.6	3.4
		5.00	7.04	98.4	4.8
盐酸	1.03	1.25	2.23	96.0	2.7
		2.50	3.65	104.8	5.2
硝酸	3.05	2.50	5.43	95.2	2.4
		5.00	7.95	98.0	5.1

硫酸	1.68	2.50	4.09	96.4	3.4
		5.00	6.70	100.4	5.4

2.6 方法的准确度试验

按本法采集工作场所空气样品进行加标回收试验, 分别加入高、低 2 种不同浓度的混合溶液, 通过测定本底浓度及加标浓度计算加标回收率, 每个浓度作 6 组平行实验, 计算精密度及回收率, 结果见表 2。

2.7 干扰试验

通过模拟吸收工作场所的各种物质, 对吸收液中常见的几种阴离子 F⁻, NO₂⁻, Br⁻, CO₃²⁻ 进行实验分析, 这几种常见的离子与被测离子之间分离较好, 相互不存在干扰, 样品在 13 min 内分离完全。

干扰实验见图 1:

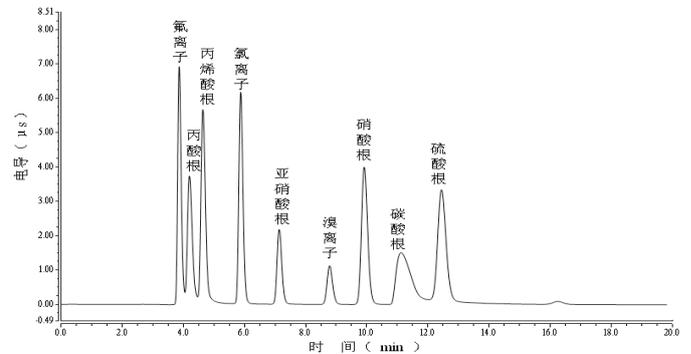


图 1 5 种阴离子及 4 种干扰离子的色谱分离图

2.8 方法的应用 (表 3)

表 3 某化工车间原料转运站工作场所五种物质检测结果 (mg/m³)

采样点	丙酸	丙烯酸	盐酸	硫酸	硝酸
1#	1.23	2.68	1.04	未检出	0.67
2#	未检出	未检出	0.80	未检出	0.49
3#	未检出	未检出	0.36	未检出	未检出

3 结论

工作场所空气中丙酸、丙烯酸、盐酸、硫酸和硝酸用硅胶管采集, KOH 溶液解吸, 可同时测定 5 种物质, 该方法具有灵敏度高、选择性好、干扰少、准确度高的特点, 适合于工作场所空气中这 5 种物质的同时检测。

参考文献:

- [1] 金泰虞, 主编. 职业卫生与职业医学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2011:98-99.
- [2] GBZ/T 160.37-2004. 工作场所空气有毒物质测定氯化物 [S]. 中华人民共和国卫生部, 2004.
- [3] 刁小东, 黄桂荣, 潘伟等. 工业废气中丙酸和丙烯酸的测定 [J]. 中国环境监测, 2013,10,29(5):142-145.