·监测与检验·

气相色谱法测定工作场所空气中乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯

Determination of ethylene，propylene，butylene and butadiene in workplace air by gas chromatography

侯学文

HOU Xue-wen

（淄博市疾病预防控制中心，山东 淄博 255026）

摘要： 乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯的空气样品用铝塑采气袋采集，经邻苯二甲酸二丁酯和 β，β′-氧二丙腈混合柱分离，以氢火焰离子化检测器检测，保留时间定性，峰高定量。通过色谱条件的选择、精密度实验、干扰实验、稳定性实验和现场实验，该方法适用于工作场所空气中乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯的测定。

关键词： 气相色谱法；工作场所空气；乙烯；丙烯；丁烯；丁二烯

中图分类号： R134.4 **文献标识码：** B

文章编号： 1002－221X(2013)02－0141－02

乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯在工业生产中应用较为广泛，均属于低毒类物质，具有单纯窒息性和较强的麻醉作用，长期接触可引起头昏、乏力、全身不适、注意力不集中。对水体、土壤和大气可造成污染。乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯均易与空气形成爆炸性混合物，遇热源或明火有燃烧爆炸的危险。根据 GBZ2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》，我国目前尚未制定乙烯、丙烯相应的职业接触限值，其配套分析方法亦未见报道。丁烯、丁二烯虽然有相应的职业接触限值和配套的分析方法，但同时测定乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯这四种化学有害因素的方法未见报道。本文参照 GBZ/T210.4—2008《职业卫生标准制定指南 第 4 部分 工作场所空气中化学物质测定方法》，建立了用铝塑采气袋采集工作场所空气中乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯样品，经邻苯二甲酸二丁酯和 β，β′-氧二丙腈混合柱分离，以氢火焰离子化检测器检测的气相色谱测定方法，应用于工作场所空气监测，取得了满意的结果。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

HP-5890A 气相色谱仪，氢火焰离子化检测器，3396A 数据处理机，铝塑采气袋（化学工业部光明化工研究所生产），100 ml、50 ml、25 ml、5 ml、2 ml 注射器。

乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯标准气（由淄博白燕科技有限公司惠赠），邻苯二甲酸二丁酯和 β，β′-氧二丙腈，色谱固定液，6201 红色担体，60～80 目。

1.2 采样

现场采样按照 GBZ159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》执行。在采样点打开进气口用样品空气洗涤铝塑采气袋 3 次，然后用空气样品充满铝塑采气袋，立即密封进气口，于清洁容器中运输和保存，样品应尽快送达实验室进行分析测定。

样品空白：将铝塑采气袋带至现场采样点，除采集清洁空气外，其余的操作同样品。

1.3 分析

1.3.1 色谱条件 色谱柱长 2 m，内径 4 mm，邻苯二甲酸二丁酯：β，β′-氧二丙腈：6201 红色担体 = 8∶4∶35，柱温 30 ℃，汽化室温度 150 ℃，检测室温度 150 ℃，载气（N_2）流速 40 ml/min，氢气流速 40 ml/min，空气流速 400 ml/min。

1.3.2 标准曲线绘制 分别取适量乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯标准气，用注射器以清洁空气稀释为 0.0、0.010、0.020、0.040、0.10 和 0.50 μg/ml 的标准混合气系列，取 1.0 ml 上述标准混合气分别进样，测量保留时间和峰高，每种浓度重复 3 次，取峰高平均值，以乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯含量对相应的峰高作图，分别绘制标准曲线。

1.3.3 样品测定 在与标准曲线同样的操作条件下，测定样品气和空白对照，每份样品均进行 2 次平行测定，取其峰高平均值，减去空白对照的峰高平均值后，由对应的标准曲线分别求得乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯的含量。

1.3.4 计算 按下列公式分别计算空气中乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯的浓度：

$$C = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中：C—空气中乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯的浓度，mg/m^3；

m—样品气中乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯的测得结果，μg；

V—进样体积，ml。

2 结果

2.1 色谱条件的选择

色谱柱、柱温、气体流量是影响色谱分离效果、分析时间以及灵敏度的主要因素，本研究对这些因素作了选择性实验，结果以色谱柱长 2 m、内径 4 mm，邻苯二甲酸二丁酯：β，β′-氧二丙腈：6201 红色担体 = 8∶4∶35，柱温 30 ℃，汽化室温度 150 ℃，检测室温度 150 ℃，载气（N_2）流速 40 ml/min，氢气流速 40 ml/min，空气流速 400 ml/min 时的分离效果及峰形最佳（见图 1）。

收稿日期：2012－09－26；修回日期：2013－01－15

作者简介：侯学文（1973—），男，硕士在读，主管技师。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

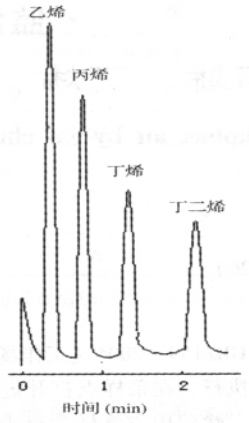

图 1　实验色谱图

2.2　标准混合气的配制使用

将浓度为 0.10 μg/ml 的乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯标准混合气，于室温下放置 4 h、6 h、8 h、24 h 后分别测定其浓度，结果分别为 0.098 μg/ml、0.092 μg/ml、0.080 μg/ml、0.060 μg/ml，可以看出，随着存放时间的延长，标准气损失越来越明显，因此，在配制标准混合气时，应选择密封性能良好的玻璃注射器，并做到即配即用和尽快进行标准气体的测定，完成标准曲线的绘制。

2.3　方法的精密度与检出限

配制浓度均为 0.0、0.010、0.020、0.040、0.10 和 0.50 μg/ml 的乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯标准混合气，按照《职业卫生标准制定指南　第 4 部分　工作场所空气中化学物质测定方法》的要求，每种浓度在 6 d 内 6 次重复测定，分别测量峰高并计算平均值，结果如表 1，检出限结果见表 2。

表 1　精密度实验

浓度 (μg/ml)	测定次数	峰高平均值 (1/8 μv)				相对标准偏差 (%)			
		乙烯	丙烯	丁烯	丁二烯	乙烯	丙烯	丁烯	丁二烯
0.010	6	12 001	5 836	2 216	1 802	3.1	1.9	2.0	3.9
0.020	6	22 558	10 828	4 025	3 346	2.5	2.1	1.4	3.2
0.040	6	45 539	23 625	8 944	7 272	2.8	1.5	1.4	2.6
0.10	6	101 150	57 009	21 656	17 536	2.1	1.8	1.5	2.8
0.50	6	521 175	285 233	102 271	91 003	2.3	2.2	2.5	3.5

表 2　化学物测定检出限及回归方程

化学物	回归方程	检出限		相关系数 (r)
		μg/ml	mg/m^3	
乙烯	$y = 1\ 038\ 594x + 1\ 313$	0.000 3	0.3	0.999 9
丙烯	$y = 570\ 323x + 83$	0.000 5	0.5	0.999 9
丁烯	$y = 203\ 810x + 512$	0.001 5	1.5	0.999 9
丁二烯	$y = 182\ 349x - 243$	0.002	2.0	0.999 9

注：y—峰高，1/8 μv；x—浓度，μg/ml；检出限相当于 3 倍噪声的含量。

2.4　干扰实验

在选定的实验条件下，工作场所空气中可能共存的乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯四种化学有害因素相互之间均不干扰测定（见图 1）。

2.5　稳定性实验

用铝塑采气袋配制 12 份浓度为 0.10 μg/ml 的乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯标准混合气，按照样品测定方法，立即分析其中 6 份样品，其余样品于室温下放置，7 d 后在相同实验条件下进行分析，结果见表 3。7 d 后测得值与立即测得值相比，下降率均 <3.0%，说明含有乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯的样品于室温下在铝塑采气袋内可至少保存 7 d。

表 3　稳定性实验（$n = 6$）

化学物	当天测得值 (μg/ml)	7 d 后测得值 (μg/ml)	下降率 (%)
乙烯	0.10	0.097	3.0
丙烯	0.10	0.097	3.0
乙烯	0.10	0.098	2.0
丁二烯	0.10	0.099	1.0

2.6　现场实验

与某化工企业签订检测协议后，根据企业提供的生产工艺流程图和原辅料、半成品及成品成分构成表，结合企业生产现状，进入生产现场进行现场调查，然后根据 GBZ159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》等标准、规范，依据布点原则，明确采样时段，确定采样数量，利用本方法采集空气样品 12 份，在与标准系列相同的实验条件下进行样品分析，最终测得乙烯浓度范围为 0.3 ~ 8.1 mg/m^3，丙烯浓度范围 0.5 ~ 28.2 mg/m^3，丁烯浓度小于检出限（1.5 mg/m^3），丁二烯浓度小于检出限（2.0 mg/m^3）。见表 4。

表 4　现场实验结果　　mg/m^3

采样点	样品数量	乙烯	丙烯	丁烯	丁二烯
1	3	7.9、7.6、8.1	28.0、28.2、27.8	<1.5	<2.0
2	3	0.87、0.85、0.85	16.3、15.9、16.2	<1.5	<2.0
3	3	<0.3	2.17、2.17、2.22	<1.5	<2.0
4	3	<0.3	<0.5	<1.5	<2.0

3　小结

本方法在建立过程中，综合了企业管理、职业卫生检测评价、实验室检验和检测质量控制人员的意见和建议，在采样布点，样品采集、保管、运送、分析，结果报告以及质量控制等环节，均由专业人员依据相应的国家标准和规范来完成，从而保证了方法建立过程中人员、设备、环境、材料、试剂等资源的规范性和可控性，确保了检测数据的真实性和客观性。

经实验室及现场实验证明，本方法的各项技术指标均符合《职业卫生标准制定指南　第 4 部分　工作场所空气中化学物质测定方法》的要求，可同时完成工作场所空气中乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯四种化学有害因素的测定，操作简单，经济高效，方便实用，可用于职业卫生检测检验工作。同时，本方法也可用于企业动火作业前对上述四种物质进行可燃物的含量测定，以便在进行施工动火时避开可燃气体的爆炸极限浓度，确保施工安全。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net