

工作场所空气中过氧化苯甲酰含量的气相色谱测定法

梅瀕月, 付忠文, 韩双凤, 向仲朝
(四川泰安生科技咨询有限公司, 成都 610041)

过氧化苯甲酰, 简称 BPO; 熔点 103°C (分解), 微溶于水、甲醇, 易溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、二硫化碳等。BPO 是一种强氧化剂, 可作为分析试剂、氧化剂、漂白剂及塑料聚合引发剂和面粉品质改良剂等。过氧化苯甲酰低毒, 误服有害, 对眼睛、皮肤和粘膜有刺激作用, 应避免直接接触。我国职业卫生标准 GBZ2.1-2007 制定的过氧化苯甲酰职业短时间接触限值^[1]PC-TWA 为 5mg/m³, 但我国未制定工作场所空气中过氧化苯甲酰含量的配套测定方法。采用玻璃填充柱和毛细管柱测定食品中过氧化苯甲酰含量的气相色谱法, 通常把过氧化苯甲酰转化成苯甲酸进行测定^[2-7]。我们根据过氧化苯甲酰的理化特性, 结合其他分析方法^[8,9], 优选实验条件, 建立了工作场所空气中过氧化苯甲酰的气相色谱测定法。本法用微孔滤膜采集, 经二硫化碳洗脱, DB-FFAP 毛细柱分离, GC-FID 测定; 本法具有简便、快速、实用、适合基层检测需求的特点。

1. 材料和方法

1.1 原理

空气中过氧化苯甲酰用微孔滤膜采集, 经二硫化碳洗脱, 用氢火焰测定, 以保留时间定性, 峰面积定量。

1.2 仪器、耗材及试剂

Agilent 7890B 气相色谱仪; 氢火焰离子检测器; 微孔滤膜, 直径 40mm; 25mL 具塞比色管; 过氧化苯甲酰 (纯度 98%, 浙大化工厂), 石油醚: 乙醚 (3:1), 还原铁粉, 盐酸羟胺, 盐酸, 以上试剂均为分析纯; 苯, 二硫化碳为色谱纯。

1.3 色谱条件

色谱条件: DB-FFAP (柱长 30m, 内径 0.250mm, 膜厚 0.25 μm), 柱温: 200°C; 载气: 高纯氮气 (纯度 >99.999%), 进样口温度: 240°C; 检测器温度: 260°C; H₂: 30mL/min, 空气: 400mL/min, 分流比为: 5:1; 柱流量为 2mL/min。

1.4 样品的采集

现场采样按 GBZ159 执行。用 40mm 微孔滤膜采样夹, 以 1L/min 采集 15min 空气样品。

1.5 样品的处理

将采样后的微孔滤膜分别放入 25mL 具塞比色管中, 加入 10mL 二硫化碳, 震荡洗脱 0.5h, 取适量上机测试, 保留时间定性, 峰面积定量。

1.6 标准曲线的制作

称取适量过氧化苯甲酰, 用二硫化碳溶解配制成 1000 μg/mL 过氧化苯甲酰标准应用液, 分别取 0.20mL、0.40mL、0.80mL、2.00mL、6.00mL, 用二硫化碳稀释至 10.0mL, 配制成 20 μg/mL、40 μg/mL、80 μg/mL、200 μg/mL、600 μg/mL 标准系列, 进样测定, 以过氧化苯甲酰浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 进行线性回归。

1.7 样品的测定

测定样品及空白, 进样量为 1.0 μL。

1.8 计算公式

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = 10.0 \times (C_1 - C_0) / V$$

C: 空气中过氧化苯甲酰的含量, mg/m³

C₁: 样品解吸液测得过氧化苯甲酰的含量, μg/mL

C₀: 空白解吸液测得过氧化苯甲酰的含量, μg/mL

V: 标准状况下的采样体积, L

10: 解吸液体积, 10.0mL

时间加权平均容许浓度按照 GBZ159 计算。

2. 计算结果及讨论

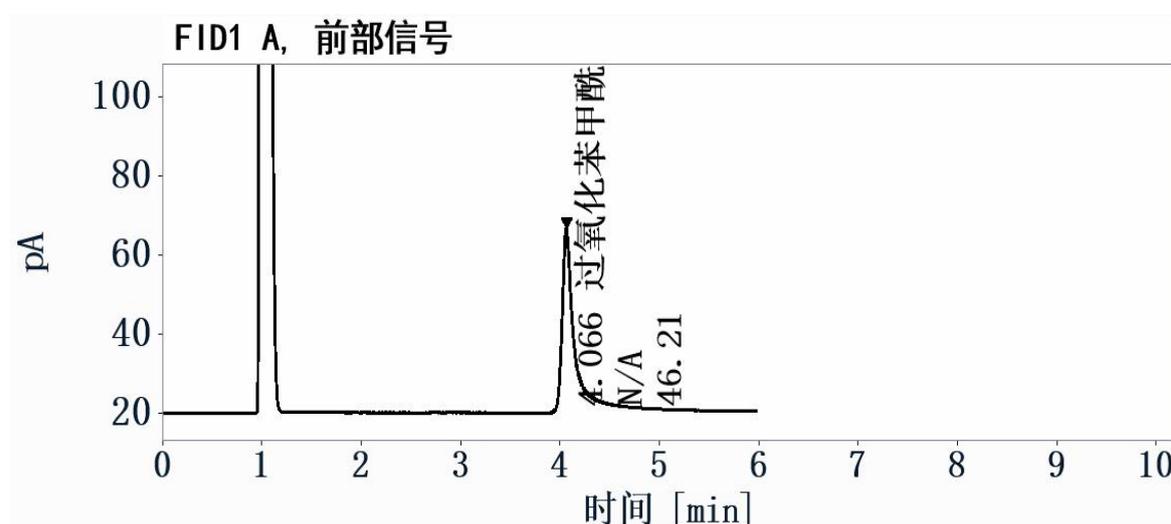
2.1 采样介质的选择

过氧化苯甲酰以气溶胶的形式存在于工作场所空气中, 样品采集常用的滤膜有微孔滤膜、测尘滤膜、玻纤滤膜^[8]。经过实验对比发现微孔滤膜在二硫化碳中洗脱效率较高。

2.2 洗脱溶剂的选择

本法选取苯、二硫化碳、石油醚-乙醚 (3:1) 三种溶剂, 配制相同浓度的过氧化苯甲酰标准溶液。在相同的气相色谱条件下进行测定, 以峰的分离、面积大小等进行分析比较。实验结果表明, 过氧化苯甲酰在二硫化碳中的峰面积大于在苯和混合醚中的峰面积。二硫化碳溶剂在目标峰位置无杂峰, 且溶剂峰最小。石油醚、乙醚易燃, 苯的毒性大于二硫化碳, 综合考虑溶剂的毒性、成本及使用安全等因素, 本法首选二硫化碳作为洗脱剂。过氧化苯甲酰在二硫化碳溶液中的色谱图, 见图 1。

图 1. 过氧化苯甲酰色谱图



2.3 还原物质对过氧化苯甲酰测定的影响

用二硫化碳配制三份相同浓度的过氧化苯甲酰溶液。一份加入了适量铁粉, 并逐滴加入盐酸, 震荡混匀放置, 供测定; 另一份加入一定浓度盐酸羟胺溶液, 充分震荡, 二硫化碳层供测定; 剩余一份直接测定, 作对比分析。结果表明: 三份测定结果的峰面积大小无明显差异, 故本法测定条件下暂不考虑加入还原剂, 微孔滤膜中采集的过氧化苯甲酰直接用二硫化碳解析后测定。

2.4 色谱柱的选择

本法还进行了 HP-5 (非极性)、DB-1701 (中等极性)、DB-FFAP (强极性) 三种安捷伦色谱柱测定在二硫化碳中的过氧化苯甲酰的实验比对。各色谱柱老化后, 调整色谱条件使目标峰和溶剂峰分离, 在进样量和分流比相同的条件下, DB-FFAP 柱出峰时间、分离情况最佳。峰面积: DB-FFAP 柱 > DB-1701 柱 > HP-5 柱, 综合考虑, 本法优选 DB-FFAP 柱进行测定。

2.5 柱温、柱流量的选择

20 μ g/mL 的过氧化苯甲酰分别在柱温为 160 $^{\circ}$ C, 180 $^{\circ}$ C, 200 $^{\circ}$ C 的条件下测定, 将图谱重叠, 对比发现温度在 200 $^{\circ}$ C 时, 出峰时间较短、峰形基本对称, 优于其他条件, 故选择柱温为 200 $^{\circ}$ C。同一浓度分别在柱流量为 1.0mL/min 和 2.0mL/min 条件下测定, 峰形没有明显变

化,但在 2.0mL/min 柱流量下出峰时间更短,故选择柱流量为 2.0mL/min。

2.6 标准曲线线性范围、检出限

方法线性范围 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~600 $\mu\text{g/mL}$, $r=0.9996$, $a=0.672$, $b=-3.14$,用二硫化碳作洗脱剂,采样速率 1L/min,采样时间以 15min 计,方法检出限为 0.15 mg/m^3 。

2.7 方法精密度、方法准确度

样品解析液中过氧化苯甲酰含量的测定,平行测定 7 次,见表 1。测定值为 19.2 $\mu\text{g/mL}$ ~21.3 $\mu\text{g/mL}$,均值 20.5 $\mu\text{g/mL}$, $\text{RSD}\%=3.6\%$;测定值为 39.6 $\mu\text{g/mL}$ ~ 43.0 $\mu\text{g/mL}$,均值 40.9 $\mu\text{g/mL}$, $\text{RSD}\%=2.9\%$;测定值为 78.9 $\mu\text{g/mL}$ ~ 84.7 $\mu\text{g/mL}$,均值 80.9 $\mu\text{g/mL}$, $\text{RSD}\%=2.9\%$ 。加标回收实验,见表 2,加标浓度为 40.0 $\mu\text{g/mL}$,测定均值为 36.7 $\mu\text{g/mL}$,回收率 92.0%;加标浓度为 80.0 $\mu\text{g/mL}$,测定均值为 76.3 $\mu\text{g/mL}$,回收率 95.0%;加标浓度为 200.0 $\mu\text{g/mL}$,测定均值为 201.7 $\mu\text{g/mL}$,回收率 100.9%。

表 1. 精密度实验结果 (n=7)

样品号	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)				测定平均值 ($\mu\text{g/mL}$)	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD
1	19.2	20.7	21.1	21.3	20.5	0.8	3.6
	19.8	20.7	20.8				
2	43.0	40.5	39.7	40.4	40.9	1.2	2.9
	41.2	41.7	39.6				
3	79.0	78.9	83.7	80.4	80.9	2.4	2.9
	79.2	84.7	80.1				

表 2. 回收率实验结果 (n=3)

本底值 ($\mu\text{g/mL}$)	加标值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收值 ($\mu\text{g/mL}$)			均值 ($\mu\text{g/mL}$)	平均回收率 (%)
0.00	40.0	36.7	37.2	36.2	36.7	92.0
0.00	80.0	74.2	77.7	77.1	76.3	95.0
0.00	200.0	198.3	204.6	202.3	201.7	100.9

3. 结论

本文采用微孔滤膜采样,二硫化碳洗脱,过氧化苯甲酰不经还原处理,直接用 GC-FID 测定工作场所空气中过氧化苯甲酰的含量。方法的检出限、线性范围、精密度、准确度均能满足职业卫生评价要求。本法操作简便、测定快速,可用于工作场所空气中过氧化苯甲酰含量的测定,适合基层推广使用。

参考文献

- [1] GBZ 2.1-2007. 中华人民共和国国家职业卫生标准[S].
- [2] GB/T18415-2001. 小麦粉中过氧化苯甲酰的测定方法[S].

- [3] 阮玲, 尚艳娥, 周光俊. 气相色谱测定小麦粉中过氧化苯甲酰方法的研究[J]. 粮油食品科技, 2004, 12(3):37-39.
- [4] 杨玉帅, 郝德凤, 王淑娥, 等. 小麦粉中过氧化苯甲酰的毛细管气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(5):443-444.
- [5] 傅伟川. 毛细管气相色谱法测定小麦粉中过氧化苯甲酰[J]. 化学分析计量, 2005, 14(1):35-37.
- [6] 章沙沙. 气相色谱法快速测定食品中的过氧化苯甲酰[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4):1705-1708.
- [7] GB/T5009.23-2003. 食品中山梨酸、苯甲酸的测定[S].
- [8] 高新革, 彭年国, 李宏轩, 等. 气相色谱法同时测定工作场所中过氧化苯甲酰和苯甲酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11):1999-2000.
- [9] 曲宁, 伊平, 聂莉, 等. 工业场所空气中过氧化苯甲酰高效液相色谱测定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(2):225-226.

作者简介: 梅濒月(1994-), 女, 大专, 技术员, 环境监测与治理专业, 主要从事气相色谱分析工作。四川泰安生科技咨询有限公司, 电子邮箱 623835458@qq.com, 电话 18808102676
地址: 四川省成都市武侯区石羊工业园招商处 3 楼。