

煤焦油沥青挥发物的光谱测定法

E. K. HARRISON B. S. THOMAS

摘要 介绍了光谱法测定焦化厂大气颗粒物提取液中煤焦油沥青挥发物。通过已知浓度提取液校正后,能使测定具有与目前使用的重量法相当的准确度,即 $\pm 2.6 \mu\text{g/mL}$ 提取液。本法优点是能在远少于重量法所用时间内测出结果。

1 前言

焦化工业中,在炼焦炉群设备周围工作的人员会接触到颗粒物的污染,这种颗粒物含有被美国政府工业卫生工作者协会(ACGIH)(1971)称为“苯溶性煤焦油沥青挥发物”。这类物质的测定通常是用热苯提取颗粒物,然后蒸发至干,再称残渣的重量。由于使用苯,该分析程序本身就存在严重的毒害。新近美国国立职业安全与卫生研究所(NIOSH)(1977)和英国卫生与安全行政部门(HSE)(1979)已审定改用低毒性的环己烷为溶剂。但是无论使用哪一种溶剂,该方法仍然比较费时,而且操作时要人经常看管,重现性也比较差。常规监测炼焦工人生产环境的污染时,关键是需要一个省时省力的分析方法。本文提供以紫外光谱法为基础的分析方法即能满足要求。

2 方法发展简介

该方法原由英国国家无烟燃料有限公司(NSFL)和钢铁公司(BSC)应HSE(1973)的要求联合研究推出,并在英国首次应用。方法原理是用苯回流浸提吸附在滤纸上的颗粒物2小时。1987年提出以超声波提取代替回流法,1980年最终改用环己烷提取法取代超声波。HSE(1979)在审定用环己烷作溶剂的工作中,认定将所测结果除0.7,即可表示苯可溶性物质,这样才能保证历史数据的衔接性(可靠性)。0.7这个值是基于用环己烷和苯提取物的回收率,由Thomas(1978年)测得,最近Glavs与Steiniger(1983)等人也有类同报导。至今已报导两种测定提取物质量的方法,其一是测定颗粒物在提取过程中重量的损失;其二是测定在提取液蒸发过程中的物质回收率。目前仅采用后一种“间接法”,它与美国现行的方法保持一致。

Harrison和Powell(1975)分析间接法获得的苯或环己烷可溶物的蒸干残留中的苯并[a]含量。采用了气液色谱法,现已列为国家科学基金会例行分

析规程中的章节之一。按此分析表明:无论在各厂区和作业现场采样点位,所有样品的色谱都以多核芳烃类复杂混合物的存在为表征而极其相似。鉴于色谱的相似性可以作出:相似相关组分的混合物也应有相似光谱的推断,并且以此作为本文研究的新方法依据。

3 实验部分

3.1 光谱图

图1可见,一张代表性的光谱图。其细微构成特征不太显著,但在记录的光谱曲线上319,335,360及385 nm几个离散的波长处都能辨认几个弱峰。

表1给出的相应吸光度说明了此类复杂混合物光谱曲线的相似性,这些研究试验样品采集于以下八个焦煤炉窑周围的10个作业点位(编者省略)。

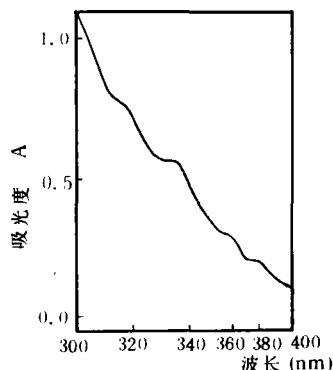


图1 环己烷浸提煤焦油沥青挥发物特征光谱图
(记录了319,335,360和385 nm处的小峰)

表1 相应的吸光度统计数据(设定300 nm时吸光度为100)浸提试验次数=50*

波长	300	320	340	360	380	400
平均值	100	66.4	41.3	27.4	17.4	13.1
S.D.	—	1.3	1.8	1.3	1.7	2.0

* 300 nm处A>0.2的试液做试验。

为了比较光谱曲线,仅研究了那些具有足够强

度(在 300 nm 处, $A > 0.2$)的试样溶液。

3.2 方法

使用 Casella AFC₁₂₃型便携式采样器,取直径约 47 mm,(秤过皮重的)孔径为 0.8 μm 的银膜滤纸安装在职业医学研究所,由 Ogden Wood 研制的开口型滤纸固定架上,每一采样周期以 2 L/min 的吸气流量通过滤膜采集空气。

滤纸经干燥称重后,转移到矮形具盖称量瓶中,用最小体积的光谱纯环己烷浸渍滤纸,于超声波提取 10 分钟。浸提液经过第二次银膜滤纸过滤,残渣用少量溶剂进一步洗涤,合并所得滤液和洗涤液并稀释至预定体积,混匀,用 10 mm 石英比色皿以 300 nm 和 800 nm 波长环己烷作为参比,测其吸光度。苯溶物的浓度直接查较准曲线得到。(注:若用气—液色谱仪测定提取液中各种多核环芳香烃的浓度分布,必须在测定前将银膜纸置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烘 2 小时)。

3.3 样品测试

供上述方法测定的大量样品,取自 8 个不同厂区的 10 个作业点位。用 30 mL 环己烷进行提取,每份提取液均稀至 50 mL。从各提取液中取出 40 mL 试样用“间接法”测定环己烷可溶物浓度。剩余 10 mL 提取液在波长 300 nm 和 800 nm 处测定吸光度。用氙灯选择所述波长以适于光谱曲线范围,同时可避免单核芳香烃(A 最大值在 300 nm 以下)及有关的特定化合物小峰的干扰。提取液中 BSM 浓度可按下列公式从 CSM 测定结果算出。

$$\text{BSM}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{\text{CSM}(\mu\text{g})}{40 \times 0.7}$$

3.4 校正

为了对 380 nm 波长测得浓度与吸光度的回归分析,在 380 nm 处吸光度 > 0.20 的浓溶液必须稀释成 50 份标准溶液。分析表明:吸光度低于 1 小时呈线性相关,而浓溶液则明显偏高 Beer's 定律。一位学者对截距值所做的 T-检验数据指出:截距 T-检验数据趋近于零。苯可溶性物质浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 与在 380 nm 波长用 10 mm 石英比色皿测得的吸光度(图 2)之间所建立的简单关系式为

$$\text{BSM} = 136.0 \times A_{380}$$

为了提高方法的灵敏度,需采用稀溶液或稀释样品,以保证在 300 nm 波长处有吸光度。鉴于截距 t-检验数据趋近于零,所以上述方程式可简化为

$$\text{BSM} = 23.6 \times A_{300}$$

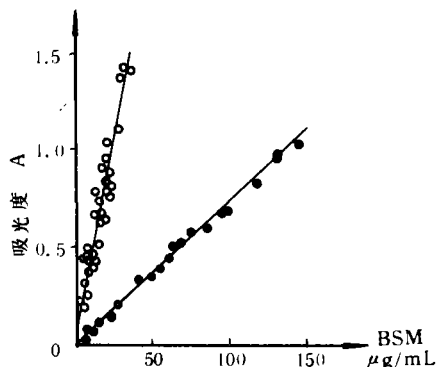


图 2 重量法测定苯可溶性物质浓度与吸光度关系曲线

(●—380 nm ○—300 nm)

3.5 结果与讨论

各种样品的苯溶性物的含量可借助上述给出的校正因子测定的吸光度求得,也可根据用标准重量法对环己烷可溶物的实测值推算出。最近(1985) Pickard 等人用统计学方法对这二种分析方法所测结果进行了比较。

表 2 罗列了两条曲线的 t-检验值用于两组数据和结果回归数据的检验,表明这两种方法不存在显著差异。光谱法所测结果与重量法所测结果相比标准差为 $\pm 2.6 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

表 2 重量法与光谱法线性回归分析结果比较

回归方程	相关系数	斜率标准差	t 值*	相关系数	截距标准差	t 值*
X—Y	0.9919	0.0093	0.98	0.4222	0.3472	1.22
X—Y	0.9995	0.0093	0.05	-0.20780	0.3505	0.59

* 显著性的 t 值 = 1.98

本文叙述了测定多种样品的环己烷可溶性物浓度的方法。在称量含尘滤纸之后的 30 分钟内即可完成定量测定,而重量法测定则需 3 小时,显然在方法效率上是一个较大的改进。然而,更大的优点还在于,用重量法,一个分析人员仅能同时分析二个样品;用光谱法,一人却能同时完成多达 10 个以上样品的分析。

孙瑞林 罗军(湖北省环境保护研究所监测中心站 430072)译自 Ann. Occup Hyg 1987, Vol 31 No 3, 357.

杨嵘校 李传勋审校

1992-10-3 收稿