

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.01.024

快速检测空气中游离甲苯-2,4-二异氰酸酯污染的质谱方法*

洪锋¹ 贾滨¹ 韩超² 鄢飞燕³ 欧阳永中^{1**}

(1. 东华理工大学化学生物与材料科学学院,江西省质谱科学与仪器重点实验室,南昌市气相分子科学重点实验室,南昌,330013;
2. 温州出入境检验检疫局,温州,325027; 3. 核工业230研究所,长沙,410011)

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)是一种挥发性较强的有毒物质,是当前含有TDI的塑胶场地潜在毒性最大,污染时间最长,需重点预防的污染物.本文采用电喷雾质谱法和自制气体采样装置,对某塑胶场地上不同高度空气中游离TDI污染情况进行了采样和检测.对气体中游离TDI的污染进行快速准确的测定,对于全面认识和了解气体中TDI污染,保护活动人员的身体健康具有一定参考价值.

1 实验部分

1.1 仪器与条件

商用ESI源和LTQ-XL线性离子阱质谱仪(美国Finnigan公司).质谱内金属加热毛细管温度为160℃;质量范围50—300 Da;喷雾电压在正离子模式下为4 kV;碰撞能量为28 V;注射泵流速为5 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;气压大小为1 MPa.

1.2 样品的制备与分析

用自制气体采样装置收集气体样品制备样品溶液.对某塑胶场地进行网格划分,选取12个不同的采样点,在每个采样点离地面0 m、0.5 m、1 m、1.5 m高度处分别采集气体样品制备样品溶液,中午和傍晚时间段分别采集1次.用电喷雾串联质谱检测,对TDI的质子化分子离子峰 $m/z175$ 进行碰撞诱导裂解,以TDI的特征峰碎片 $m/z147$ 的平均信号强度来定量分析样品中TDI的浓度值,平均每个样品检测时间为0.5 min.

2 结果与讨论

2.1 分析方法

对TDI的母离子 $m/z175$ 进行串联质谱分析,得到母离子丢失中性碎片—CO和—NCO的碎片离子峰,分别为 $m/z147$ 和 $m/z133$,用串联质谱中 $m/z147$ 峰的强度来计算TDI浓度可以避免空气背景中假阳性 $m/z175$ 母离子的干扰.图1为TDI样品的质谱图(一级谱图1A、串联谱图1B)和空白样品的质谱图(一级谱图1C、串联谱图1D),在一级谱图上TDI样品中 $m/z175$ 峰强明显高于空白样品,TDI样品的串联质谱图中能观察到明显碎片峰 $m/z147$ 和 $m/z133$,而空白样品中没有.可以认定在样品中检测到了TDI分子的信号,说明该方法切实可靠.

用TDI标准品配制 10^{-7} — 10^{-2} $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 梯度浓度丙酮溶液,对其进行检测,得到目标信号强度的对数与样品浓度对数呈线性关系,线性方程为 $y=0.267x+2.601$,相关系数 $r=0.994$.

由检出限公式 $\text{LOD}=3\times\sigma/S$ (其中 σ 为空白标准偏差, S 为校正曲线斜率)计算得到溶液样品的检出限为: 6.75×10^{-8} $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.由于在采样过程中,是将20 mL气体在1 mL丙酮溶液中洗气,所以对于实际气体样品的最低检出限为 3.375×10^{-3} $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

对样品进行加标回收实验,对6份TDI溶液样品每个进行6次平行检测,测得数据取平均值,得到本方法回收率的范围为84.9%—113.0%,相对标准偏差在4.5%—9.0%之间,样品检测结果较为稳定.

2.2 实际样品测定

对某塑胶场地所采集到的样品进行检测,检测结果如表1.从表1中数据可以看出,空气中TDI的浓度 $C_{\text{气}}$ 大多在0.01—0.1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.我国从1996年起也颁布了国家标准,规定工人操作时车间空气中的TDI浓度不得超过0.2 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,由此可以得知所采样的塑胶场地空气中的游离TDI浓度未超过所规定车间空气中TDI浓度值.

由各个采样点的检测数据得,中午采集到的样品浓度总体高于傍晚所采集样品的浓度,可能是由于中午的气温较高,利于TDI的挥发释放,使得各采样点的TDI浓度普遍高于傍晚时的浓度.所以建议在塑胶场地等会有游离TDI挥发

2013年8月23日收稿.

* 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ170067);东华理工大学博士科研启动基金(DHBK201106);浙江省科技厅项目(2011C23120);国产科学仪器自主创新能力培育与应用示范(PXM2011_178305_113597)资助.

** 通讯联系人; E-mail: ouyang7492@163.com

的场所,尽量在没有日晒或者温度较低的时候活动,从而把游离 TDI 污染的危害降到最小。

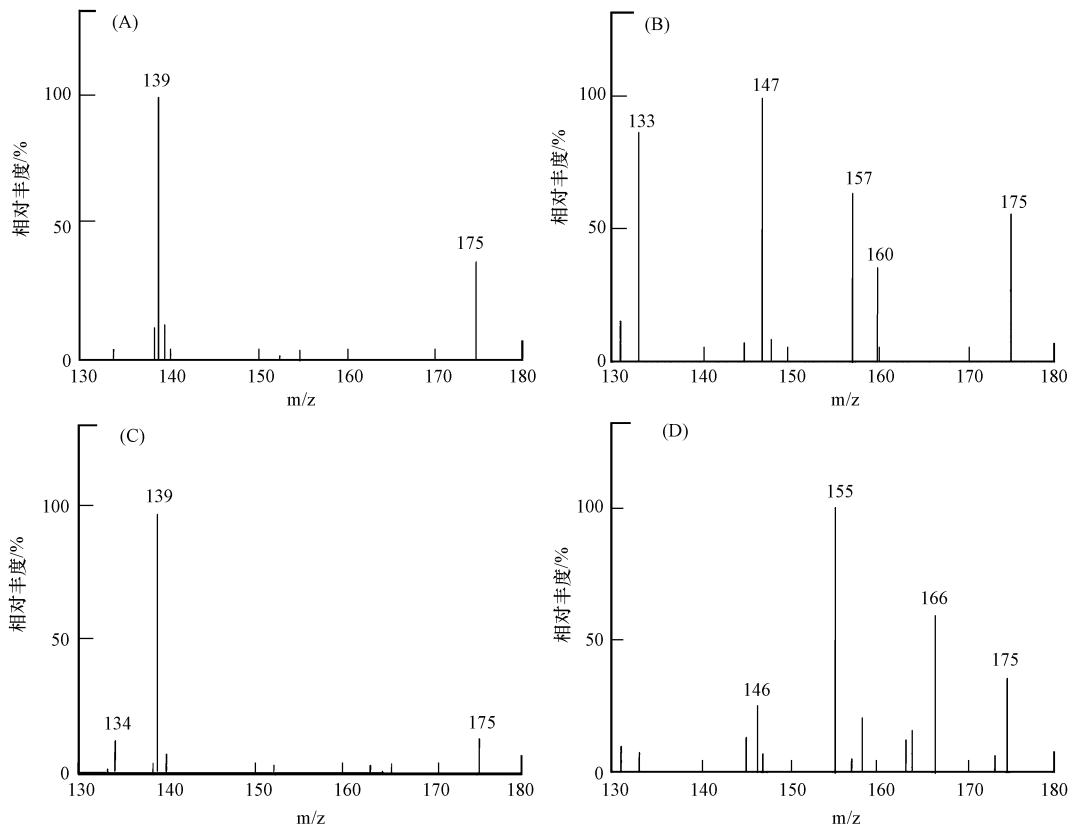


图 1 (A) TDI 标准样品一级谱图; (B) TDI 样品 m/z 175 的串联质谱谱图; (C) 空白样品一级谱图; (D) 空白样品 m/z 175 的串联质谱谱图

表 1 TDI 在不同时间不同高度空气中的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)

中午 12:00				下午 6:00			
0 m	0.5 m	1 m	1.5 m	0 m	0.5 m	1 m	1.5 m
0.012	0.066	0.055	0.050	0.055	0.021	0.030	0.027
0.014	0.012	0.067	0.012	0.038	0.032	0.017	0.018
0.007	0.045	0.083	0.017	0.059	0.039	0.065	0.017
0.030	0.010	0.056	0.051	0.043	0.016	0.011	0.015
0.035	0.042	0.088	0.022	0.032	0.023	0.010	0.016
0.027	0.033	0.074	0.024	0.024	0.028	0.020	0.018
0.015	0.049	0.115	0.013	0.034	0.021	0.027	0.023
0.018	0.007	0.028	0.017	0.043	0.033	0.039	0.018
0.013	0.026	0.037	0.013	0.026	0.020	0.040	0.014
0.005	0.038	0.060	0.036	0.030	0.027	0.031	0.021
0.039	0.047	0.064	0.015	0.057	0.032	0.059	0.013
0.026	0.015	0.033	0.008	0.025	0.016	0.013	0.019

3 结论

采用本实验方法,对目标区域气体样品进行采集,利用电喷雾串联质谱法快速检测样品中 TDI 的浓度,该方法能够得到较好的结果,检出限为 $3.375 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,回收率为 84.9%—113.0%,相对标准偏差为 4.5%—9.0%。得出了塑胶场地上游离 TDI 浓度随时间、位置变化的监测数据。为塑胶场地等场所上活动人员的健康保护和早期预防提供了一定的参考依据,同时也为空气中其它有害物质的采集与检测提供了一个有效的参考方案。

关键词: 甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI), 气体污染, 快速检测。