

液相色谱法测定环境空气中异氰酸酯类化合物

张欢燕,陈晓婷,陆立群,宋钊,周守毅
(上海市环境监测中心,上海 200030)

摘要:根据异氰酸酯的结构特性,采用涂覆有1-(2-吡啶)哌嗪衍生物的浸渍滤膜,采集环境空气样品。优化了采集方法和色谱条件,建立了基于液相色谱法测定空气中2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)4种异氰酸酯类化合物的检测方法。结果表明,在质量浓度为0.01~5.00 mg/L的范围内,标准曲线相关系数达到0.999 9。按采集空气样品15.0 L计算,最低检出限为0.8~1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,测定下限为3.2~4.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,相对标准偏差为0.7%~6.8%,加标回收率为85.3%~101%。该方法可同时测定空气中的多种异氰酸酯类化合物,线性范围广,检出限较低,精密度和准确度均能满足测试要求。

关键词:异氰酸酯类化合物;1-(2-吡啶)哌嗪;液相色谱法;环境空气

中图分类号:X831;O657.7+2

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)04-0022-04

Determination of Isocyanate Compounds in Atmosphere Using Liquid Chromatography

ZHANG Huan-yan, CHEN Xiao-ting, LU Li-qun, SONG Zhao, ZHOU Shou-yi
(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: According to the structure characteristics of isocyanate, an impregnation filter membrane coated with 1-(2-pyridine) piperazine (1-2PP) derivative agent was used to collect ambient air samples. The chromatographic conditions and acquisition methods were optimized, and a liquid chromatography method for the determination of four isocyanates, toluene diisocyanate with two isomers (2,4-TDI and 2,6-TDI), hexamethylene diisocyanate (HDI) and diphenyl-methane-diisocyanate (MDI) in atmosphere was established. Under the optimized conditions, the linear ranges of the standard curve were 0.01~5.00 mg/L with the correlation coefficients not less than 0.999 9. The minimum detection limits were 0.8~1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and limit of quantification were 3.2~4.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ based on 15.0 L air sample. The relative standard deviations ranged of 0.7%~6.8%, and the recoveries were in the range of 85.3%~101%. This method can be used for simultaneous determination of a variety of isocyanates in the air with a wide linear range and a low detection limit. The precision and accuracy can meet the test requirements.

Key words: Isocyanates; 1-(2-Pyridyl)piperazine; HPLC; Ambient air

异氰酸酯类化合物是一类含有异氰酸酯基团(—NCO)的低分子质量芳香族和脂肪族化合物, —NCO官能团反应活性高,易与水、甲醇、胺等活泼氢化合物发生反应。此类化合物广泛应用于涂料、聚氨酯、塑料和黏合剂等工业^[1],年消耗量最大的分别是甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。其中TDI有2种异构体:2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)和2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)。异氰酸酯是一种广为人知的呼吸道致敏物^[2],也是多

靶器官毒性的空气污染物^[3-4],其环境危害不容忽视^[5-6]。

目前,我国仅对工作场所TDI和MDI的排放浓度进行了规定^[7],上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015)中对异氰酸酯类的排放浓度和速率做出了限值要求,而生态环境部还未对其排放做出相关规定。工作场所环境空气的分析普遍通过衍生化试剂捕集并生成稳定的衍生物来实现^[8],相关分析标准主要有工作场所空气有毒物质测定系列标准(GBZ—T 300)^[9-11]。国内外

收稿日期:2020-12-24;修订日期:2021-03-15

基金项目:科技部国家重点研发计划资助项目(2016YFC0200104)

作者简介:张欢燕(1982—),女,工程师,硕士,主要从事环境监测分析工作。

现有的异氰酸酯标准检测方法虽各有异同,但均是针对工作场所中的异氰酸酯类化合物,缺少对环境空气或固定污染源废气中此类化合物的检测标准。

异氰酸酯因反应活性高,故在使用液相色谱测定时需要先将其衍生化,以测其稳定的衍生化产物的含量,再推算其游离异氰酸酯的含量^[12]。空气中的气溶胶态和蒸气态异氰酸酯可用浸渍滤膜采集,与1-(2-吡啶)哌嗪(1-2PP)反应生成较稳定的脲类衍生物,用含10%二甲亚砜(DMSO)的乙腈溶剂洗脱,经C18或C8液相色谱柱分离,可用荧光或紫外检测器检测。现根据异氰酸酯的检测原理,优化了色谱条件和采集方法,建立了基于液相色谱分析测定空气中2,4-TDI、2,6-TDI、MDI和HDI的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:TDP-1000C型双气路大气采样仪(盐城市科博电子仪器有限公司);1260高效液相色谱仪(美国Agilent公司),配有二极管阵列检测器(DAD)和荧光检测器(FLD);Luna C8(2)高效液相色谱柱(3 μm × 100 mm × 2.00 mm,美国Phenomenex公司);Zorbax Eclipse Plus C18高效液相色谱柱(5.0 μm × 250 mm × 4.6 mm,美国Agilent公司);0.45 μm针头式过滤器(上海安谱实验科技股份有限公司);超纯水仪(美国Milli-Pore公司)。

试剂:4种异氰酸酯(2,4-TDI、2,6-TDI、HDI和MDI)未衍生化合物标准溶液(色谱纯,美国o2si公司);4种异氰酸酯的1-2PP脲类衍生物标准溶液(色谱纯,美国Supelco公司);1-2PP标准溶液(纯度>99.0%,美国Sigma-Aldrich公司);涂渍1-2PP的玻璃纤维滤膜(直径37 mm,美国Supelco公司);乙腈、DMSO、乙酸酐、乙酸铵(均为色谱纯,德国Merck公司);超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm)。

1.2 样品采集与保存

采样点的位置、采样频次、采样器的放置以及采样记录等参照《大气污染物无组织排放监测技术规范》(HJ/T 55—2000)和《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194—2017)的相关规定。

采样开始,用装好浸渍滤膜的采样夹连接在采样泵上,进行敞开式采样。校准流量1 L/min,采

集15.0 L气体样品。通过采样期间流速测量值的平均值,计算所采集空气样品的体积。采样泵流量稳定,调节气体流量并使用一级流量计校准流量时,应满足前后2次误差<5%的要求。

采样结束,打开采样夹,用镊子取出滤膜,将接尘面向内放入预装有4 mL洗脱液[V(乙腈)/V(DMSO)=9:1]的容器中。密封后样品在<4℃的避光环境中运输和保存。室温下将含浸渍滤膜的样品瓶振荡洗脱10 min,也可静置洗脱1 h。试样经0.45 μm滤膜过滤后,转移至2 mL棕色样品瓶中待测。

1.3 实验条件与色谱图

选用Luna C8(2)高效液相色谱柱为分离柱,流动相A为20 mmol/L乙酸铵缓冲溶液(pH值=6.0~6.2),流动相B为乙腈,流量为0.5 mL/min。梯度洗脱程序:0~0.5 min,70% A;0.5~10 min,70%~30% A;10~12 min,30% A。柱温为40℃,进样体积为10 μL。DAD检测器波长为254 nm;FLD检测器激发波长为240 nm,发射波长为370 nm。4种异氰酸酯的1-2PP脲类衍生物的标准溶液和实际样品加标溶液的液相色谱图见图1(a)(b)(c)(d)。

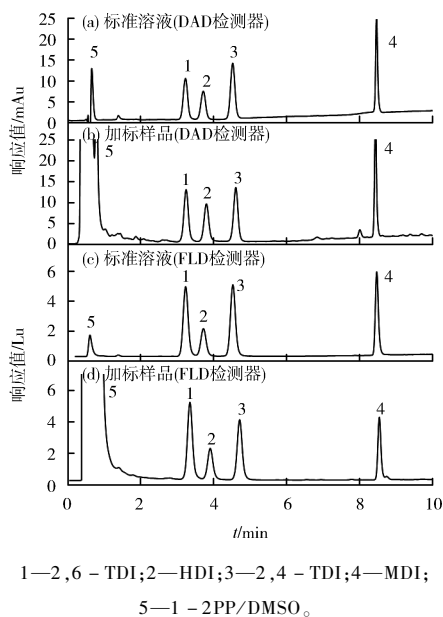


图1 异氰酸酯的1-2PP衍生物标准溶液和实际样品加标的液相色谱图

1.4 结果测定

DAD和FLD检测器均采用标准色谱图中各组

分的保留时间进行定性, 色谱峰面积外标法进行定量。

空气样品中的异氰酸酯类化合物的质量浓度计算公式见式(1):

$$\rho_A = \frac{\rho_l \times V_l \times 1\ 000}{V_g} \quad (1)$$

式中: ρ_A ——样品中异氰酸酯类化合物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; ρ_l ——洗脱液中异氰酸酯类化合物的质量浓度, mg/L ; V_l ——洗脱液定容体积, mL ; V_g ——空气样品体积, L 。

2 结果与讨论

2.1 色谱方法的优化

2.1.1 流动相选择

分别考察了水、乙酸铵缓冲溶液、甲醇和乙腈流动相体系, 对比各异氰酸酯类衍生物分离效果和色谱峰形等以选择最佳的流动相组成。实验结果表明, 流动相中未添加任何缓冲盐会造成色谱峰严重拖尾, 峰形不对称, 影响分离效果。20 mmol/L 乙酸铵缓冲液可呈现各异氰酸酯衍生物理想高斯分布的色谱峰。乙腈 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$) 因和待测物溶质 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 之间能发生偶极-偶极相互作用, 可使异氰酸酯目标衍生物有效分离。通过梯度优化, 2,4-TDI、2,6-TDI、HDI 和 MDI 4 种异氰酸酯组分可实现快速完全分离, 不存在共流出干扰问题。

2.1.2 色谱柱选择

除本方法使用 C8 色谱柱, 也可使用其他性能近似的液相色谱柱, 如 C18 柱 (250 $\text{mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$), 经条件优化, 2,6-TDI 和 HDI 的色谱分离度也可达到 1.5, 色谱分离情况见图 2。

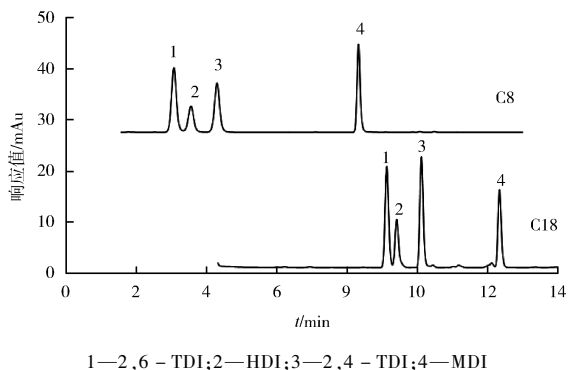


图 2 异氰酸酯 1-2PP 衍生物在 C8 和 C18 色谱柱上的液相色谱图 (DAD 检测器)

2.1.2 检测器选择

异氰酸酯和 1-2PP 的脲类衍生物在 254 nm 波长附近有较强的紫外吸收, 可适用紫外或 DAD 检测器 (254 nm)。同时其具有荧光基团, 亦可适用选择性较高的 FLD 检测器 (发射波长为 370 nm , 激发波长为 240 nm)。2 种检测器均可用于异氰酸酯类化合物多参数的定性和定量检测。

2.2 采集效率的影响因素

滤膜可有效采集蒸气态样品, 对大气尘混合样品和部分气溶胶态样品等粒径 $> 10 \mu\text{m}$ 的异氰酸酯, 因不能被完全衍生, 容易由于脱落或其本身的高活性而发生损失, 影响采集效率。因此采样后的滤膜需要立即浸泡在洗脱液中。气态样品的湿度会影响玻璃纤维滤膜对异氰酸酯衍生物的保留能力, 随湿润空气体积的增加, 异氰酸酯衍生物的损失随之增加^[13]。

2.3 干扰的减少

任何可在玻璃纤维滤膜上采集, 且可与 1-2PP 发生反应或参与异氰酸酯的竞争反应的化合物, 都应被视为干扰物, 会影响色谱分析结果。空气中造成正向和反向偏差的潜在干扰物有醛、胺、醇、羧酸类等。DAD 检测器的光谱图结果可增强定性的准确性, 减少干扰物的假阳性影响; DAD 和 FLD 检测器串联使用, 可进一步提高方法对复杂基质样品测定的可行性和分辨能力。

2.4 标准曲线

取异氰酸酯 1-2PP 衍生物的混合标准溶液, 用乙腈分别稀释为质量浓度为 0.01, 0.05, 0.20, 1.00, 2.50, 5.00 mg/L (以异氰酸酯计) 的标准系列。按照上述色谱条件进行测试, 以响应值对浓度做线性回归, 结果见表 1。由表 1 可见, 每种化合物校准曲线的相关系数 $\geq 0.999\ 9$, 具有较好的线性关系。

表 1 异氰酸酯 1-2PP 衍生物的保留时间和校准曲线^①

| 检测器 | 化合物 | 保留时间/ min | 线性回归方程 | 相关系数 |
|-----|---------|--------------------|---------------------|---------|
| DAD | 2,6-TDI | 3.233 | $y = 249.2x - 1.03$ | 0.999 9 |
| | HDI | 3.732 | $y = 184.4x - 1.00$ | 0.999 9 |
| | 2,4-TDI | 4.533 | $y = 337.5x - 1.46$ | 0.999 9 |
| | MDI | 8.434 | $y = 379.4x - 0.51$ | 0.999 9 |
| FLD | 2,6-TDI | 3.264 | $y = 121.7x + 0.16$ | 0.999 9 |
| | HDI | 3.764 | $y = 52.7x - 0.24$ | 0.999 9 |
| | 2,4-TDI | 4.565 | $y = 126.8x - 0.06$ | 0.999 9 |
| | MDI | 8.465 | $y = 88.4x + 0.62$ | 0.999 9 |

①线性范围为 0.01 ~ 5.00 mg/L 。

2.5 方法检出限

取适量的4种异氰酸酯未衍生的混合标准溶液滴于涂渍1-2PP的玻璃纤维滤膜上,重复测试7次。当采样体积为15.0 L时,样品质量浓度为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (以异氰酸酯计)。计算其测定结果的检出限(MDL),结果见表2。

表2 检出限和测定下限($n=7$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| 参数 | 检测器 | 4种异氰酸酯未衍生化合物 | | | |
|---------------|-----|--------------|-----|---------|-----|
| | | 2,6-TDI | HDI | 2,4-TDI | MDI |
| 方法 MDL | DAD | 1.0 | 0.8 | 1.0 | 0.8 |
| | FLD | 0.8 | 0.8 | 1.0 | 0.8 |
| 方法测定下限 | DAD | 4.0 | 3.2 | 4.0 | 3.2 |
| | FLD | 3.2 | 3.2 | 4.0 | 3.2 |
| OSHA 全程 MDL | | 1.6 | 1.3 | 2.0 | 0.8 |
| NIOSH 8 h-TWA | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

由表2可见,方法检出限为 $0.8 \sim 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$,测定下限为 $3.2 \sim 4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。与美国职业安全与健康监察局的工作场所环境空气中异氰酸酯全程

检出限(OSHA 全程 MDL)和美国国家职业安全卫生研究所的8 h 加权平均浓度检出限(NIOSH 8 h-TWA)相比^[13-14],本方法建立的检出限完全可以满足环境空气中异氰酸酯类化合物的检测。

2.6 精密度和准确度

因异氰酸酯类化合物性质极不稳定且具有毒性,很难得到稳定可控的气样测试环境,故使用4种异氰酸酯未衍生化合物的混合标液,在1-2PP浸渍滤膜上进行吸附和实际衍生化实验,以检验方法的精密度和准确度,并进一步评估衍生化环节可能造成的误差影响。分别在1-2PP浸渍滤膜上加入 $0.25, 1.0$ 和 $2.5 \mu\text{g}$ 的4种异氰酸酯未衍生化合物标准溶液,各平行测定6次。4种异氰酸酯类化合物经DAD和FLD检测器所获得的加标回收率和相对标准偏差见表3。由表3可见,DAD检测器的相对标准偏差为 $2.1\% \sim 6.8\%$,加标回收率为 $85.8\% \sim 98.7\%$;FLD检测器的相对标准偏差为 $0.7\% \sim 5.6\%$,加标回收率为 $85.3\% \sim 101\%$ 。表明本方法精密度和准确度均良好。

表3 异氰酸酯的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

| 化合物 | DAD 检测器 | | FLD 检测器 | | % |
|---------|-----------|---------|-----------|---------|---|
| | 加标回收率 | 相对标准偏差 | 加标回收率 | 相对标准偏差 | |
| 2,6-TDI | 89.7~96.8 | 2.9~6.6 | 85.3~97.9 | 1.5~5.6 | |
| HDI | 92.5~98.7 | 2.1~5.6 | 87.5~101 | 1.2~4.9 | |
| 2,4-TDI | 87.8~97.5 | 2.1~6.8 | 91.4~99.2 | 0.7~5.2 | |
| MDI | 85.8~94.5 | 2.3~6.4 | 89.5~94.1 | 0.9~5.1 | |

3 结语

依据异氰酸酯类化合物的理化性质及反应特性,建立了空气中的2,4-TDI、2,6-TDI、HDI和MDI 4种异氰酸酯类化合物的监测分析方法。结果表明,这4种化合物在质量浓度为 $0.01 \sim 5.00 \text{ mg}/\text{L}$ 的范围内,标准曲线线性关系良好,相关系数达 0.9999 。按采集空气样品 15.0 L 计算,方法检出限为 $0.8 \sim 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$,测定下限为 $3.2 \sim 4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。相对标准偏差为 $0.7\% \sim 6.8\%$;加标回收率为 $85.3\% \sim 101\%$,吸附和衍生化效率理想。该方法可同时测定空气中的多种异氰酸酯类化合物,采样简便,反应快速、稳定,线性范围广,检出限较低,精密度和准确度均能满足检测要求,是空气中该类化合物检测的可靠方法。

[参考文献]

- [1] 赵田甜,席绍峰,李慧勇,等.高效液相色谱/荧光检测法同时测定合成革中的6种异氰酸酯[J].分析试验室,2014,33(7):835-838.
- [2] 刘保峰,封琳敏,张明,等.甲苯二异氰酸酯毒性及其对职业接触人群健康影响研究进展[J].中国职业医学,2016,43(1):101-104.
- [3] 刘保峰,赵欣,张明,等.甲苯二异氰酸酯对作业工人健康影响的调查[J].中华劳动卫生职业病杂志,2014,32(8):588-590.
- [4] 刘玉海,赵辉,李国平,等.异氰酸酯[M].北京:化学工业出版社,2004:195-207.
- [5] 修光利,吴应,宋钊,等.加强挥发性有机物全过程控制,推动涂料、油墨及胶粘剂工业可持续发展——《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》(GB 37824—2019)解读[J].环境监控与预警,2020,12(1):9-15.

(下转第66页)