

洗煤厂浮选剂中化学毒物的定性定量分析

孟成名, 余善法, 程广超

摘要: [目的] 识别洗煤厂浮选剂中存在的职业病危害因素, 为职业病危害因素评价、检测提供依据。[方法] 用活性炭管采集作业场所空气, 采用气相色谱-质谱定性、气相色谱定量方法相结合, 对某洗煤车间末儿煤浮选工段巡检工接触的化学毒物进行定性、定量检测。[结果] 经气相色谱-质谱定性, 该工段使用的浮选剂主要成分有2-溴庚烷、顺式3-甲基2-戊烯、2, 4-己二烯、苯、1, 1, 3, 3-四甲基丙二烯、4-甲基-1, 4-己二烯、4, 4-二甲基环戊烯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、1-甲基-2-异丙基苯、(R)-(+)-柠檬烯等。经气相色谱定量检测, 该车间苯、甲苯、乙苯、2, 4-己二烯、4, 4-二甲基环戊烯的时间加权平均(TWA)浓度分别为6.5、10.8、2.3、13.7、14.0 mg/m³, 短时间接触容许(STEL)浓度最大值分别为16.0、36.0、9.0、16.9、17.2 mg/m³。[结论] 该洗煤车间末儿煤浮选工段巡检工接触的主要化学毒物有苯、甲苯、乙苯、2, 4-己二烯、4, 4-二甲基环戊烯和二甲苯等。和国家标准相比较, 巡检工接触苯的TWA浓度超标, STEL浓度超过国家标准1.6倍, 甲苯、乙苯、邻二甲苯不超标。

关键词: 洗煤厂; 职业病; 危害因素; 定性分析; 定量分析

Qualitative and Quantitative Analysis on Toxic Chemicals in Flotation Agents Used in Coal Washeries

MENG Cheng-ming, YU Shan-fa, CHENG Guang-chao (Testing Center, Henan Provincial Institute of Occupational Health, Henan 450052, China) · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To identify occupational hazardous substances in flotation agents used by coal washeries, and to provide basis for measure and evaluation of occupational hazards. [Methods] Air samples from working environment were collected using active carbon tube. The chemical toxicants in flotation agents were detected by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography for qualitative and quantitative analysis. [Results] The main chemicals detected in the flotation agents were 2-bromoheptane, *cis*-3-methyl-2-pentene, 2, 4-hexadiene, benzene, 1, 1, 3, 3-tetramethyl-propadiene, 4-methyl-1, 4-hexadiene, 4, 4-dimethylcyclopentene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, 1-methyl-2-isopropyl-benzene, and (R)-(+)-limonene. The time-weighted average (TWA) concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, 2, 4-hexadiene, and 4, 4-dimethylcyclopentene were 6.5, 10.8, 2.3, 13.7, and 14.0 mg/m³, respectively. The corresponding maximum short-term exposure limit (STEL) concentrations were 16.0, 36.0, 9.0, 16.9, and 17.2 mg/m³, respectively. [Conclusion] The major chemicals exposed by the inspection workers in the coal flotation section include benzene, toluene, ethylbenzene, 2, 4-hexadiene, 4, 4-dimethylcyclopentene, and xylene. The TWA concentration of benzene exceeds the national standard, and the STEL concentration of benzene is 1.6 times that of the national standard, but concentrations of toluene, ethylbenzene, and o-xylene meet the national standards.

Key Words: coal washery; occupational disease; hazardous factor; qualitative analysis; quantitative analysis

在洗煤厂作业场所职业病危害因素的识别中, 人们往往关注煤尘、噪声、震动、电离辐射、毒物等^[1-3]这些职业病危害因素, 以及毒物中一氧化碳(CO)、二氧化氮(NO₂)、二氧化硫(SO₂)、硫化氢(H₂S)等的检测, 而很少有人提到有关洗煤生产工艺中使用的浮选剂的成分以及工人接触情况等。本研究拟在某大型洗煤厂末儿煤浮选工段运用气相色谱-质谱联用仪器对作业场所空气进行定性检测, 最后用气相色谱定量测定, 以识别洗煤厂作业场所空气中存在的职业病危害因素。

洗煤厂的生产工艺主要有原煤经皮带运送至破碎机, 经滚

轴筛后, 碎煤(直径在5 mm左右)经皮带运输至洗煤车间, 在浮选池中加入浮选剂进行浮选, 选出优级煤、中煤等。浮选剂包括捕授剂、发泡剂、磁铁粉等成分。根据调查和与现场作业工人的谈话得知, 这些物质在作业场所空气中散发出刺鼻、难闻的味道, 部分工人出现过头晕、失眠、神经衰弱、皮肤过敏等现象。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 气相色谱-质谱联用仪 Clarius 500型(美国 PerkinElmer 公司), 带有自动进样器, pssi 进样口, 5 μL 自动进样器, 进样量: 0.5~5.0 μL, EI 电离源。

1.1.2 气相色谱仪器 Clarius 500型(美国 PerkinElmer 公司),

[作者简介] 孟成名(1982—), 男, 硕士, 检验技师; 研究方向: 职业病危害因素检测与评价; E-mail: hnmem@163.com

[作者单位] 河南省职业病防治研究院检测中心, 河南 450052

带有自动进样器, pssi 进样口, 5 μL 自动进样器, SE30 毛细色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.5 μm), FID 检测器。

1.1.3 采样仪器 大气采样仪(江苏建湖县电子仪器仪表厂), 流量 0.02~0.50 L/min。

1.1.4 试剂 苯、甲苯、邻二甲苯、乙苯、二硫化碳均为色谱纯, 放于冰箱冷藏室, 活性炭管 100 mg/50 mg。

1.2 气相色谱-质谱实验条件

气相色谱-质谱联用仪采用 5MS 色谱柱 (50 m × 0.25 mm × 0.5 μm), 溶剂延迟时间 2.0 min; 扫描时间 0.2 s, 扫描间隔 0.1 s, 电子能量为 70 eV; 离子源温度 240 ℃, 传输线温度均为 250 ℃; 扫描范围 10~500 m/z。倍增电压 322 V。载气为高纯氮气, 流速 0.4 mL/min, 分流比为 25:1。柱箱升温程序为初始温度 35 ℃, 保持 20 min, 以 5 ℃/min 的升温速率升温至 180 ℃, 汽化室温度 250 ℃^[4]。

1.3 现场样品的采集及样品的处理

本实验选取某洗煤车间 4 楼的磁选剂回收机旁、5 楼浮选池旁、6 楼浮选剂储罐室等地, 用大气采样器采集作业场所空气 15 min, 流量为 100 mL/min, 采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置于清洁容器内运输和保存。样品处理, 将已采样的活性炭管中的前、后段活性炭分别倒入样品解吸瓶中, 加入 1.0 mL 二硫化碳 (CS₂), 盖上瓶盖, 解吸 30 min, 振摇 1 min, 解吸液供测定。若浓度超过测定范围, 可分别用二硫化碳 (CS₂) 稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

2 结果

2.1 某洗煤车间作业场所空气中有机物定性分析

对采样后的活性炭管解析后进行定性检测分析, 总离子流色谱图如图 1 所示。图 1 中丰度相对较高的色谱峰主要有 12 个, 其余多数为水峰, 经过标准谱图库的检索及人工解析, 12 种物质如表 1 所示。

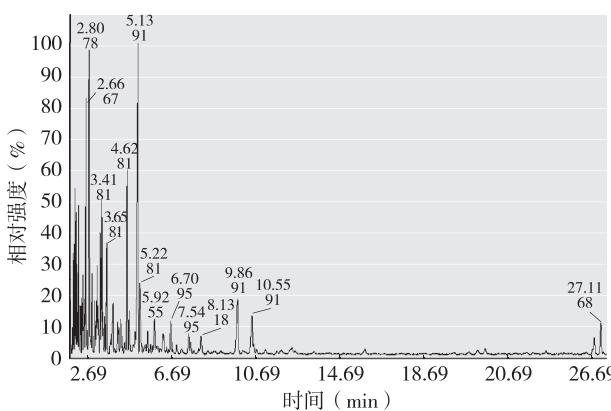


图 1 洗煤厂浮选车间作业场所空气总离子流色谱图

表 1 洗煤车间作业场所空气中有机物定性分析结果

序号	保留时间 (min)	主要定性离子	化合物	匹配度
1	2.13	27, 29, 41, 43, 56, 57	2-溴庚烷	89.2
2	2.30	27, 28, 39, 41, 56, 69, 84,	顺式 3-甲基 2-戊烯	98.8
3	2.60	41, 67, 81, 82	2, 4-己二烯	93.2
4	2.80	50, 51, 52, 77, 78, 79	苯	87.4

续表 1

序号	保留时间 (min)	主要定性离子	化合物	匹配度
5	3.41	27, 39, 41, 53, 55, 67, 79, 81, 96, 97	1, 1, 3, 3-四甲基丙二烯	90.6
6	3.65	27, 39, 41, 53, 55, 67, 79, 81, 96, 97	4-甲基-1, 4-己二烯	95.6
7	4.62	39, 40, 53, 79, 81, 95, 96, 97	4, 4-二甲基环戊烯	96.0
8	5.13	39, 65, 89, 91, 92, 93	甲苯	96.6
9	9.86	39, 51, 65, 77, 91, 92, 106	乙苯	98.0
10	10.55	39, 51, 77, 91, 105, 106, 107	邻二甲苯	96.2
11	26.82	41, 77, 91, 117, 119, 134, 135	1-甲基-2-异丙基苯	92.1
12	27.13	39, 41, 51, 53, 55, 65, 67, 68, 77, 79, 81, 92, 93, 94, 107, 121, 136	(R)-(+)-柠檬烯	96.5

2.2 部分物质的特征离子片段

图 2A 中丰度最高的离子片段为 67, 其次为 82、81, 经过标准谱库的检索、匹配, 最终定性为 2, 4-己二烯, 其匹配度为 93.2, 图 2B 中丰度较高的特征离子片段有 81、69、41、56、39、96、98 等, 经过标准谱库的检索和人工分析, 最终定性为 1, 1, 3, 3-四甲基丙二烯, 图 2C 中丰度最高的离子片段为 81, 其次为 96、79、39、67 等, 经分析最终定性为 4, 4-二甲基环戊烯, 其匹配度达到了 96.0, 图 2D 中丰度最高的离子片段为 91, 其次为 92、39、66 等, 和甲苯的标准谱图相比, 其匹配度达到了 96.6, 定性为甲苯。

2.3 气相色谱定量分析

通过峰的丰度综合比较, 最后选择了苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯等物质进行定量分析。色谱柱 SE30 进行分离, 结果表明, SE30 色谱柱分离效果最好, 各峰形对称, 响应值高, 载气 N₂, 流量 1.0 mL/min, 柱温箱温度 65 ℃, 检测器温度选择 300 ℃, 汽化室温度选择 250 ℃。

2.4 标准曲线的绘制

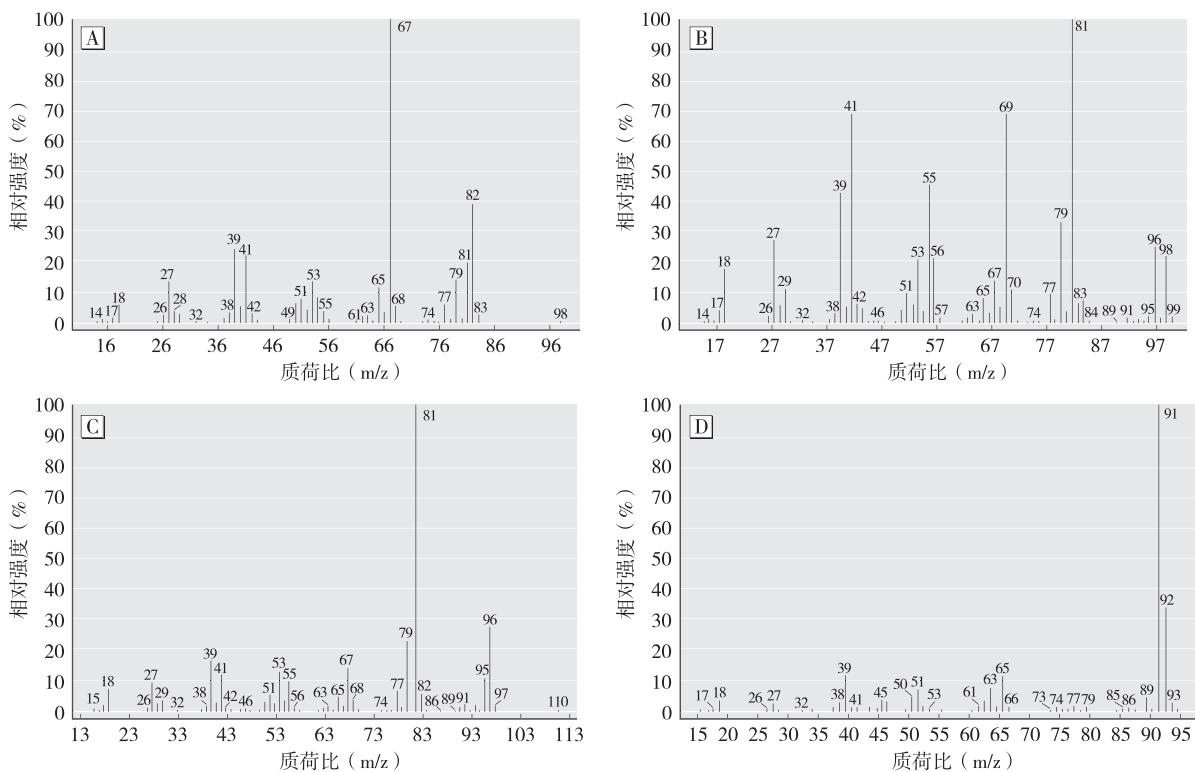
标准储备溶液配置: 取一个 10 mL 容量瓶, 先加入部分二硫化碳 (CS₂), 然后分别加入 10 μL 的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯的标准曲线浓度范围分别为 4.4~87.9、4.3~86.7、4.3~86.7、4.4~88.0 μg/mL, 加 CS₂ 定容至 10 mL, 摆匀, 临用前再次稀释 10 倍。

2.5 检测方法的线性系数和检出限

按 2.4 所选定的检测分析条件, 分别对各标准溶液系列平行测定 3 次, 绘制峰面积对浓度的标准曲线。各物质的回归线性方程为: 苯 $y = 1795.6x - 2463.9$, 线性系数 0.9996, 检出限 0.1 μg/mL; 甲苯 $y = 1979.1x - 1729.3$, 线性系数 0.9998, 检出限 0.9 μg/mL; 乙苯 $y = 2226.7x - 2217.4$, 线性系数 0.9986, 检出限 1.1 μg/mL; 邻二甲苯 $y = 2356.7x - 3164.7$, 线性系数 0.9997, 检出限 1.4 μg/mL。

2.6 定量检测结果

采用外标法对苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯等物质进行定量分析, 结果表明, 某洗煤车间巡检工接触空气中苯的时间加权平均 (TWA) 浓度为 6.5 mg/m³, 甲苯的 TWA 浓度为 10.8 mg/m³, 乙苯的 TWA 浓度为 2.3 mg/m³。该车间巡检工在值班室开会、休息时间为 90 min, 车间巡检 390 min, 包括振动弧形筛 90 min,



[注]A: (2.60 min) 2, 4-己二烯; B: (3.41 min) 1, 1, 3, 3-四甲基丙二烯; C: (4.62 min) 4, 4-二甲基环戊烯; D: (5.13 min) 甲苯。

图2 特征离子片段图

一次浮选机80 min, 二次浮选机80 min, 浮选剂储罐间50 min, 磁选剂回收机90 min。如果以甲苯峰面积为基准, 接触2, 4-己二烯的TWA浓度为13.7 mg/m³, 4, 4-二甲基环戊烯的TWA浓度为14.0 mg/m³, 具体数据如表2所示。《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素》(GBZ 2.1—2007)中规定: 苯短时间接触容许浓度(PC-STEL)为10 mg/m³, 时间加权平均容许浓度(PC-TWA)为6 mg/m³; 甲苯PC-STEL为100 mg/m³, PC-TWA为50 mg/m³; 乙苯PC-STEL为150 mg/m³, PC-TWA为100 mg/m³; 二甲苯PC-STEL为100 mg/m³, PC-TWA为50 mg/m³, 分析可知, 该洗煤车间巡检工接触苯的TWA和STEL均超过职业接触限值。

表2 洗煤车间末煤浮选工段巡检工接触化学毒物定量分析结果(mg/m³)

化学物质	TWA浓度	STEL浓度范围	几何平均值
苯	6.5	14~16	15.0
甲苯	10.8	16~36	24.2
乙苯	2.3	5~9	6.5
2-溴庚烷	4.4	5.4	—
顺式3-甲基2-戊烯	4.5	5.5	—
2, 4-己二烯	13.7	16.9	—
四甲基丙二烯	11.0	13.5	—
4-甲基-1, 4-己二烯	8.3	10.2	—
4, 4-二甲基环戊烯	14.0	17.2	—
1-甲基-2-异丙基苯	3.0	3.7	—

3 讨论

本研究查清了洗煤厂浮选剂中的主要成分, 并发现在该作业场所空气中存在大量的苯, 浮选池西0.5 m处STEL浓度达到16.0 mg/m³, 为国家标准限值的1.6倍, 甲苯STEL浓度达到36.0 mg/m³, 磁选剂回收机东0.5 m处乙苯STEL浓度达到

9.0 mg/m³。此外, 浮选车间作业场所空气中还存在2-溴庚烷、顺式3-甲基2-戊烯、2, 4-己二烯、1, 1, 3, 3-四甲基丙二烯、4-甲基-1, 4-己二烯、4, 4-二甲基环戊烯、1-甲基-2-异丙基苯等物质, 由于这些物质没有国家标准检测方法, 在《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素》中没有限值, 故而以甲苯为基准进行计算分析。

在洗煤厂应加强对存在浮选剂工作场所的防护, 加强该作业场所工人的防护意识, 定期开展职业卫生教育学习, 同时还要加强个人防护用品、防毒口罩的佩戴和定期更换。在今后开展类似建设项目的检测评价工作中应增加这些职业病危害因素的识别, 从源头控制和消除职业病危害。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1]商惠珍, 杨薇, 刘文丽.某大型洗煤厂粉尘危害现状及防护对策[J].职业与健康, 2011, 27(4): 384-387.
- [2]李桂荣.某洗煤厂职业病危害及关键控制点分析[J].江苏卫生保健, 2011, 13(6): 19, 31.
- [3]刘树峰.噪声对洗煤厂工人听力的影响和控制措施[J].疾病监测与控制, 2010, 4(12): 663-664.
- [4]王玉军, 邢志贤, 张秀芳, 等.便携式气象色谱-质谱连用仪现场测定畜禽粪便堆肥中挥发性有机物[J].分析化学, 2012, 40(6): 899-903.
- [5]曲丽萍, 孙东芳.某洗煤厂职业病危害因素分析[J].宁夏医学杂志, 2011, 33(12): 1246-1247.

(收稿日期: 2012-12-14)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 张晶; 校对: 何蓉)