

复杂气氛下痕量油雾的测量方法

马长李¹, 刘聪², 马瑞萍¹

(1.海军研究院, 北京 100161; 2.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究复杂气氛下痕量油雾的测量方法, 测量某船舱室空气中油雾的成分和浓度。**方法** 采用溶液富集法采集舱室空气中油雾, 采用气相色谱-质谱联用对油雾成分及含量进行准确测定。**结果** 某船舱室中油雾成分主要包括正十三烷、正十三烷酸、正十二烷, 油雾的质量浓度最高值在 2.5 mg/m^3 左右, 测量不确定度为 16.92%, 浓度符合舱室环境要求。**结论** 结合溶液富集法和气相色谱-质谱联用分析方法可以测定复杂气氛下痕量油雾成分和浓度。

关键词: 复杂气氛; 痕量油雾; 油雾成分; 油雾浓度

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.09.018

中图分类号: TJ07

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)09-0090-03

Method for Measuring Trace Oil Mist in Complex Atmosphere

MA Chang-li¹, LIU Cong², MA Rui-ping¹

(1. Naval Academy, Beijing 100161 China;

2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To study the method for measuring trace oil mist in complex atmosphere, and to measure the composition and concentration of oil mist in a ship cabin. **Methods** The oil mist in the cabin air was collected by solution enrichment method. The composition and content of oil mist were determined by gas chromatography-mass spectrometry. **Results** The oil mist in cabin included n-tridecane, tridecane acid, n-dodecane; the oil mist concentration was the highest at about 2.5 mg/m^3 , the measurement uncertainty was 16.92%, the concentration met the requirement on cabin environment. **Conclusion** The concentration and concentration of trace oil mist in complex atmosphere can be determined by gas chromatography and mass spectrometry combined with solution enrichment method.

KEY WORDS: complex atmosphere; trace oil mist; oil mist composition; oil mist concentration

油雾产生于存在油雾污染源且通风不良的车间、舱室、库房等封闭空间内, 成分主要包括各类常温下为液态或固态的烃类物质及其衍生物, 在空气中以气溶胶或颗粒物的形式存在。油雾不仅会降低空气洁净度, 还会附着于器件表面, 导致诸多问题或故障。如对于光学器件, 会致使光学玻璃变色、丧失透明度、性能下降, 或发生化学刻蚀; 对于非金属材料及构件, 可能因溶胀、老化导致其丧失抗拉强度、脆变; 对于电子器件, 可能造成其电性能下降, 引起电路系统、

控制系统中的仪表和传感器故障; 油雾沉积于装备表面, 还会增加表面吸湿、吸尘, 加速材料的腐蚀、老化, 严重时甚至引起运动件卡滞^[1-2]。

某船舱室属于典型的复杂气氛, 舱内油脂(液压油、润滑油、防锈油等)挥发、材料中溶剂释放均会产生一定的油雾, 油雾来源较为复杂。某船舱室中安装有较多的精密设备, 为保障舱内精密设备的长时间可靠运行, 有必要对油雾成分与浓度进行准确测量, 为油雾控制措施制定、舱内设备壳体及表面防油雾设

计提供依据。

1 测量原理

根据不同测量原理,以往常用的油雾浓度测量方法有重量分析法、荧光分光光度法、紫外分光光度法、红外分光光度法和偏振光法等。其中,重量法分辨率较低(受分析天平精度限制),而且容易受空气中尘粒及水汽干扰,适用于高浓度油雾环境下的测量。各类分光光度法均需要标准油样来绘制标准曲线,适用于存在单一油雾来源条件下的测量。偏振光法采用双光路检测系统,需要用法拉第旋光器进行补偿,并用称重分析法对系统进行标定,该法繁琐、费时、操作条件苛刻而不易掌握^[3-5]。某船舱室存在液压油、润滑油、防锈油、涂料挥发等多种油雾来源,属于典型的复杂气氛,可能存在油雾,但是总体浓度并不高,采用重量分析法未能有效分辨。为准确测定其油雾成分及含量,文中方法对化工、环保领域的先进分析手段进行集成、优化,参考CB 1171.6—1987中船舶设备环境油雾采样方法,采用溶液富集法采样^[6],采用质谱-色谱联用,对采集的油雾样品先后进行定性与定量分析。

2 测量方法

2.1 主要仪器与试剂

测量所用的仪器和试剂主要有:大气采样器(TH-100型,双通道采样,流量0~1.5L/min,武汉天虹仪表有限公司)、吸收液(色谱纯四氯化碳,天津市光复精细化工研究所)、标准物质(正十四烷,国家标准物质中心)、气相色谱-质谱仪(安捷伦6890N-5975c型(EI离子源双曲面四级杆检测器))。

2.2 测量步骤

1) 采样。在某船舱室选取了5个典型部位,连续两年每季度每个部位采集4次,测量覆盖了停泊状态、航行状态、维护状态。采用双通道大气采样器,每侧串联3支U型多孔玻板吸收管,每支吸收管内注入15 mL色谱纯四氯化碳作为吸收液,以0.5 L/min的流量连续采样60 min,吸收舱室空气中油雾成分。

2) 样品处理。样品采集后低温(0~5℃)保存,一周内进行分析。

3) 油雾成分测定。采用气相色谱-质谱仪,利用NIST 2005和NBS化合物物质谱库,根据质谱谱图中的特征峰分析油雾成分^[7]。

4) 油雾浓度测定。由于复杂气氛中标准油样不易确定,采用内标法对油雾浓度进行测定。标定物质可根据碳数接近,且与油雾成分不反应、无影响的原

则进行确定^[8-9]。

内标校正因子法测得油雾(烷烃)百分含量为:

$$\omega = (f_i A_0 / A) \times 100\%$$

式中: A_0 为样品液中单位进样量时油雾(烷烃)峰积分面积百分比; A 为样品液中单位进样量时所有组分峰的积分总面积; f_i 为标准物质校正因子。

油雾浓度为:

$$c = 1.595 \omega \cdot V / V_0$$

式中: c 为油雾浓度,mg/m³; ω 为样品油雾百分含量; V 为样品溶液总体积(将串联的三支吸收管样品溶液合并,定容至50 mL进行分析); V_0 为大气采样体积,该次测量为30 L。

在双通道平行样品测量值差异小于本方法相对扩展不确定度的情况下,取二者平均值作为测量结果。在差异大于扩展不确定度的情况下,比较邻近区域数据,剔除相对偏离值。

2.3 GC-MS 分析条件

GC-MS分析条件:色谱柱为HP-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为He(>99.999%);载气流速1.2 mL/min;进样口温度250℃;进样体积为1 μL;进样方式为非脉冲不分流;色谱柱升温程序为50℃保持1 min,以30℃/min升至200℃(保持1 min),再以8℃/min升至280℃(保持3 min)。溶剂延迟时间为5 min,后运行温度为285℃。

3 结果及讨论

3.1 油雾成分

油雾样品的质谱分析如图1所示。舱室内不同测量点位测得的油雾成分存在差异,总体而言,主要包括正十三烷、正十三烷酸、正十二烷、正十一烷等,这些成分是液压油、润滑油脂中易挥发的常见组分。测定油雾成分后,对油雾浓度定量分析所需的内标物进行选取。根据碳数接近,与油雾成分不反应、无影响的原则,确定以正十四烷标准物质作为内标物^[10]。

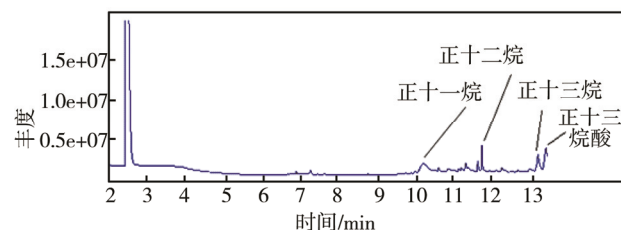


图1 油雾样品成分GC-MS分离谱

3.2 油雾含量

某船舱室5个典型区域两年8个季度测得的油雾

浓度均值、标准偏差及最高值如图2所示。各区域油雾浓度测量均值非常接近,均在 $1.3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 之间。各区域不同季节测量值的标准偏差在 $0.3 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$,季节对油雾浓度存在影响。夏季测量结果最高,单次最高测量值为 2.52 mg/m^3 。不同运行状态下油雾浓度存在一定差异,总体而言,维护状态因空调关闭,油雾浓度略高,各点测量值在 $1.7 \sim 2.0 \text{ mg/m}^3$ 之间。对照舱室环境条件要求,舱室油雾浓度量值较规定的上限值低一个数量级。

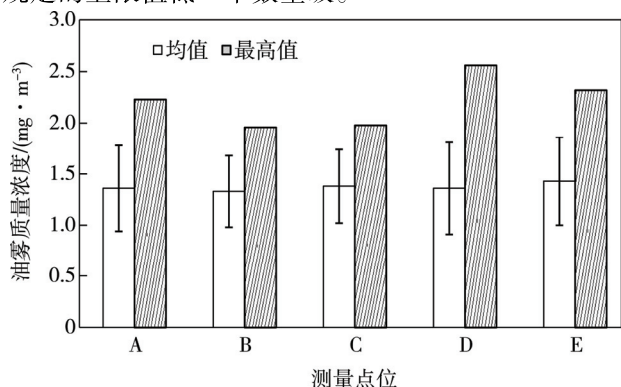


图2 油雾浓度分布

3.3 测量结果的不确定度

对本测量方法引入的各类不确定度分量进行分析、计算,结果见表1。

表1 不确定度计算

描述	相对标准 不确定度 $u_r/\%$
气体采样器的不确定度	1.00
样品配制引入的不确定度	0.005 77
校正因子 f_i 的不确定度(11次重复实验)	8.23
测定峰面积比 A_0/A 的不确定度(20次重复实验,见表2),包含标准溶液引入的不确定度	1.67

经合成计算^[9],该方法油雾浓度测量结果的相对扩展不确定度为16.92%。该不确定度不会造成测量结果的数量级变化。因此,考虑不确定度的影响,舱室油雾浓度依然符合环境要求。

3.4 检出限

用四氯化碳将正十四烷标准物质依次逐级稀释,配制为0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的单标溶

液,定容后利用GC-MS进行分析。以噪声的3倍峰高计算出气相色谱的检出限约为 $0.4 \mu\text{g/mL}$ ^[10]。经计算,该方法对空气中油雾浓度检出限为 0.67 mg/m^3 ,实现了对复杂气氛下痕量油雾的测量。

4 结论

1) 针对舰船舱室等复杂气氛下痕量油雾测量,可结合溶液富集法采样和气相色谱-质谱联用分析方法,先进行定性分析,再选择合适的内标物质,进行定量分析计算油雾浓度。该方法快速、经济、简便、灵敏度高,适用于复杂气氛下痕量油雾的测量。

2) 某船舱室中油雾主要包括正十三烷、正十三烷酸、正十二烷、正十一烷等液压、润滑油脂中易挥发的常见组分,各区域油雾浓度处于同一水平,测量均值在 $1.3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 之间,测量最高值 2.52 mg/m^3 ,较规定的上限值低一个数量级。

参考文献:

- [1] 王春健,马亮,吴刚,等.基于灰色理论的发射筒油雾浓度预测方法[J].探测与控制学报,2011,33(2):15-18.
- [2] Def Stan 00-35, Environmental Handbook for Defence Materiel[S].
- [3] 姚科伟,屠伟斌,贺玲敏,等.红外分光光度法测定工作场所空气中矿物油雾浓度[J].化学分析计量,2012,21(5):70-73.
- [4] 余斌,王昭.基于光散射法油雾探测器的设计[J].光学与光电技术,2009,7(1):33-36.
- [5] 王海江,张荣山,刘骅.柴油机曲轴箱油雾探测装置研制[J].柴油机,2009,31(1):33-36.
- [6] CB 1171.6—1987,船舶设备环境测量方法油雾[S].
- [7] 陈洁,宋启泽.有机波谱分析[M].北京:北京理工大学出版社,2008:203-205.
- [8] 刘明仁,杨学雨,王力,等.气相色谱质谱—内标法检测油漆中苯系物[J].环境科学与技术,2011,34(11):135-138.
- [9] JJF 1059.1—2012,测量不确定度评定与表示[S].
- [10] 周建钟,王学利,曹华茹,等.气相色谱法测定油漆稀释剂中的苯系物[J].环境科学与技术,2007,30(1):19-21.