

程序升温、程序升流双程序-气相色谱法测定 工作场所空气中12种挥发性有机物

肖庆锋, 秦文华

摘要:

[目的] 建立同时测定工作场所空气中12种挥发性有机物含量的气相色谱检测方法。

[方法] 目标物采用活性炭管同时吸附并用二硫化碳解吸。使用DB-FFAP毛细管柱,在程序升温单程序色谱分离的基础上,增加程序升流,双程序分离,提高色谱分离效率,使用氢火焰离子化检测器测定各目标物浓度。

[结果] 活性炭管同时采集工作场所空气中甲基环己烷、乙酸乙酯、丁酮、苯、丙烯酸乙酯、甲基异丁(基甲)酮、甲苯、乙苯、(对)二甲苯、(邻)二甲苯、苯乙烯和环己酮12种挥发性有机物,采样效率在95.3%~99.4%之间。样品在4℃冰箱内可稳定保存5d。精密度范围在0.30%~0.93%之间。在约6~560 μg/mL浓度范围,相关系数均大于0.999,检出限范围在0.012~0.058 μg/mL之间,解吸效率在95.8%~103.3%之间,准确度范围在2.1%~4.6%之间。

[结论] 该方法准确性好,灵敏度高。从单程序改为双程序分析后,由于色谱分离加快,分析效率提高了57%,适用于工作场所空气中12种挥发性有机物的同时测定。

关键词: 程序升温; 程序升流; 双程序; 气相色谱法; 工作场所; 挥发性有机物; 同时测定

引用: 肖庆锋, 秦文华. 程序升温、程序升流双程序-气相色谱法测定工作场所空气中12种挥发性有机物[J]. 环境与职业医学, 2018, 35(11): 1046-1050. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2018.18443

Determining 12 individual volatile organic compounds in workplace air by temperature and flow dual programmed gas chromatography XIAO Qing-feng, QIN Wen-hua (*Occupational and Environmental Analysis Center, Henan Provincial Institute of Occupational Health, Zhengzhou, Henan 450052, China*). Address correspondence to QIN Wen-hua, E-mail: qwh6668@163.com · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract:

[Objective] To establish a method for simultaneous determination of 12 individual volatile organic compounds in workplace air by gas chromatography.

[Methods] The target compounds were adsorbed by activated carbon tube and desorbed by carbon disulfide. On the basis of programmed temperature single-program chromatographic separation, this study additionally adopted programmed flow separation method by using DB-FFAP capillary column to improve chromatographic separation efficiency. Then, the individual compounds were measured with flame ionization detector.

[Results] The sampling efficiencies of 12 volatile organic compounds including methyl cyclohexane, ethyl acetate, butanone, benzene, ethyl acrylate, methyl isobutyl ketone, toluene, ethylbenzene, para-xylene, ortho-xylene, styrene, and cyclohexanone in the workplace air simultaneously collected by activated carbon tubes were between 95.3% and 99.4%. The samples could be stored in the refrigerator at 4℃ for 5 days. The precisions ranged from 0.30%-0.93%. The correlation coefficients were greater than 0.999 provided the target chemicals were in the range from 7 μg/mL to 500 μg/mL, with the detection limits of 0.012-0.058 μg/mL, desorption efficiencies of 95.8%-103.3%, and accuracies of 2.1%-4.6%.

[Conclusion] This method has a high accuracy and sensitivity. After changing from single program analysis to dual-program analysis, the analysis efficiency was increased by 57% due to the accelerated chromatographic separation, indicating that the method is applicable to simultaneous determination of 12 individual volatile organic compounds in the air of workplace.

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[作者简介] 肖庆锋(1977—),男,硕士,主管技师;研究方向:职业病危害因素检测与评价;E-mail: xqfun2008@163.com

[通信作者] 秦文华, E-mail: qwh6668@163.com

[作者单位] 河南省职业病防治研究院职业与环境检测中心,河南 郑州 450052

Keywords: programmed temperature; programmed flow; dual program; gas chromatography; workplace; volatile organic chemicals; simultaneous determination

Citation: XIAO Qing-feng, QIN Wen-hua. Determining 12 individual volatile organic compounds in workplace air by temperature and flow dual programed gas chromatography[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2018, 35(11): 1046-1050. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2018.18443

精密电子企业中,手机壳生产线和手机芯片装配生产线的工人需要在目视距离内进行手工作业。由于每个大型厂房里多个工艺并行,在密闭空间内现场工人会同时接触十余种挥发性有机物。此类生产线在国内多个地区设厂,涉及工人数量庞大,需要常年监测工作场所空气中职业病危害因素的浓度。

这些化学物质中,具有工作场所空气中化学物质容许浓度的包括甲基环己烷、乙酸乙酯、丁酮、苯、丙烯酸乙酯、甲基异丁(基甲)酮、甲苯、乙苯、(对)二甲苯、(邻)二甲苯、苯乙烯和环己酮这12种物质^[1],因此在年度定期检测过程中,需要针对这些物质进行全面的现场采样、实验室分析及结果评价。

我国现行国家职业卫生标准仅针对不同类别的化学物颁布了工作场所空气中有毒物质测定方法,分类完成前述12种有机物的检测耗时较长。本研究在国家标准^[2-9]基础上,通过优化标准系列溶液的配制方法,从而减少溶剂的用量,简化配制过程;从采用程序升温单程序色谱分离,改为程序升温、程序升流双程序色谱分离,大大缩短了一针进样、同时检测12种目标物的色谱分离时间,保证在样品稳定期内完成检测。

1 材料与方法

1.1 仪器

7890B气相色谱仪(Agilent Technologies,美国),火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID, Agilent Technologies,美国),配有自动进样器。强极性毛细管色谱柱:硝基对苯二酸改性的聚乙二醇(30 m × 250 μm × 0.25 μm, Agilent Technologies,美国)。

QC-1S型大气采样器、QC-4S防爆型大气采样器(北京市劳动保护科学研究所,中国)。采样管:GH-1型活性炭管(前段100 mg,后段50 mg,南通金南玻仪五金厂,中国)。

1.2 试剂

乙酸乙酯、丁酮、苯、甲苯、(对)二甲苯、(邻)二甲苯(上海试剂一厂,中国),乙苯(国药集团化学试剂有限公司,中国),丙烯酸乙酯、甲基环己烷(阿

拉丁试剂,中国),甲基异丁(基甲)酮(北京化工试剂厂,中国),苯乙烯(天津市永大化学试剂有限公司,中国),环己酮、二硫化碳(CS₂)(天津市科密欧化学试剂有限公司,中国),均为色谱纯。

标准应用液配制:在室温约20℃下,取1个1.5 mL安捷伦进样瓶,用移液管加入1.0 mL CS₂,加盖密封后,用微量注射器依次注入10.0 μL甲基环己烷(0.770 0 g/mL)、乙酸乙酯(0.902 0 g/mL)、丁酮(0.805 0 g/mL)、苯(0.878 7 g/mL)、丙烯酸乙酯(0.940 5 g/mL)、甲基异丁(基甲)酮(0.799 0 g/mL)、甲苯(0.866 9 g/mL)、乙苯(0.867 0 g/mL)、(对)二甲苯(0.861 1 g/mL)、(邻)二甲苯(0.880 2 g/mL)、苯乙烯(0.906 0 g/mL)和环己酮(0.947 0 g/mL),配置成标准应用液,根据标准物质的比重,各物质浓度分别为:686 1、805 4、718 8、784 6、838 0、699 1、774 0、774 1、768 8、785 9、808 9、845 5 μg/mL的标准应用液。

1.3 样品采集及保存

在采样点,打开活性炭管两端,以200 mL/min的流量采集空气样品15 min。采样完成后,立即封闭活性炭两端,置清洁容器内运输和保存,样品置4℃冰箱内保存。现场空白样采集除不连接采集器采集空气外,其余操作同前。根据样品稳定性结果,确定保存时间。现场样品在稳定期内完成检测。

1.4 测定方法

1.4.1 标准曲线的绘制 取5个1.5 mL进样瓶,用移液管分别准确加入1.0 mL CS₂,加盖密封后,用微量注射器依次注入5.0、10.0、15.0、20.0和25.0 μL标准应用液配制标准系列,自动进样器进样1.0 μL,测定标准溶液浓度,每个浓度重复测定4次。工作站软件将根据12种化合物的保留时间及浓度系列绘制标准曲线。

1.4.2 色谱工作条件 进样口温度:240℃,柱温:初始温度35℃,保持6.0 min,以5℃/min的速率升温至81℃;载气流速(氮气):初始流速8.0 mL/min,保持1.7 min,以100 mL/min²的速率降至0.5 mL/min,保持1.2 min,再以100 mL/min²的速率升至10.0 mL/min; FID检测器:温度300℃。

1.4.3 样品前处理和测定 将采过样的固体吸附剂倒

入溶剂解吸瓶中,各加入 1.0 mL CS₂,旋紧瓶盖,振荡 1 min,解吸 30 min,解吸液待测定。若浓度超过测定范围,用 CS₂ 稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

将样品编入序列,仪器自动进样,按照设定的工作条件进行色谱分离和检测,并计算解吸液中各物质的浓度。

1.4.4 数据计算 空气中各物质浓度见计算公式: $C=cv/V_0D$, C : 空气中各物质的质量-体积浓度, mg/m^3 ; v : 解吸液体积, mL ; c : 解吸液中各物质的质量-体积浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V_0 : 标准采样体积, L ; D : 各物质解吸效率均值。

2 结果

2.1 采样效率

在 20℃ 恒温实验室,采用静态配气法,用注射器将一定体积的 12 种化合物滴入已知容积的玻璃箱中,待完全挥发为气体后,使用活性炭管以 200 mL/min 的速度分别采集约含 1 倍的苯时间加权平均容许浓度(permissible concentration-time weighted average, PC-TWA, $6 \text{ mg}/\text{m}^3$)^[1]的混合有机气体样品,浓度见表 1。分别测定活性炭管前、后段目标物浓度,计算前段中目标物浓度占总量的百分数,得到采样效率。结果表明,12 种目标物采样效率均大于 95%^[10]。

表 1 12 种目标物的配气浓度和采样效率

目标化合物名称	配气浓度 (mg/m^3)	采样效率 (%)
甲基环己烷	6.121	98.2
乙酸乙酯	6.415	97.7
丁酮	5.725	95.7
苯	6.249	99.3
丙烯酸乙酯	6.674	97.5
甲基异丁(基甲)酮	5.568	96.4
甲苯	6.165	98.6
乙苯	6.165	96.7
(对)二甲苯	6.123	99.4
(邻)二甲苯	6.259	97.7
苯乙烯	6.442	99.2
环己酮	6.734	95.3

2.2 活性炭管的解吸效率

通过样品解吸效率试验,验证本检测方法的准确度、精密度,得出每种化合物的解吸效率。打开空白活性炭管,用微量注射器注入 9.0 μL 的标准应用液,密封吸附剂管,放置过夜,制成检测加标回收率所需样品。每个含量制作 6 支,检测后计算 12 种化合物各

自解吸效率;同时,根据 6 次平行测定的结果,计算出相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。12 种目标检测物解吸效率最低为 95.8%,平均解吸效率均 $\geq 90\%$;精密度范围在 1.9%~4.1% 之间,均 $\leq 7\%$,符合国家标准对解吸效率和精密度的要求^[10];而且本方法的准确性、重现性良好,详见表 2。

表 2 活性炭管中 12 种化合物的解吸效率与 RSD ($n=6$)

目标化合物名称	标准应用液加入量 (μL)	含量 (μg)	解吸效率 (%)	RSD (%)
甲基环己烷	9.0	61.75	96.2~98.4	3.4
乙酸乙酯	9.0	72.49	98.0~99.3	2.1
丁酮	9.0	64.69	95.8~97.6	3.4
苯	9.0	70.61	100.3~102.0	3.2
丙烯酸乙酯	9.0	75.42	97.6~100.2	4.6
甲基异丁(基甲)酮	9.0	62.92	96.8~98.2	2.4
甲苯	9.0	69.66	101.2~103.2	3.6
乙苯	9.0	69.67	100.7~103.3	4.6
(对)二甲苯	9.0	69.19	100.7~103.2	4.1
(邻)二甲苯	9.0	70.73	101.4~103.0	2.9
苯乙烯	9.0	72.80	101.2~103.2	3.6
环己酮	9.0	76.10	98.5~100.4	3.5

2.3 样品精密度及稳定性

用微量注射器将 5.0 μL 标准应用液注入空白活性炭管中配制 24 个样品,12 种化合物在活性炭管中的精密度及稳定性检测结果见表 3。

表 3 活性炭管中 12 种化合物测定的精密度及稳定性结果

目标化合物名称	标准应用液加入量 (μL)	含量 (μg)	检测时间 (d)				RSD* (%)
			1	3	5	7	
甲基环己烷	5.0	34.31	33.48	33.65	33.35	28.61	0.46
乙酸乙酯	5.0	40.27	39.87	39.63	39.71	39.63	0.31
丁酮	5.0	35.94	34.79	34.97	34.68	29.36	0.42
苯	5.0	39.23	39.74	39.93	39.38	39.54	0.70
丙烯酸乙酯	5.0	41.90	41.77	41.56	41.36	41.44	0.50
甲基异丁(基甲)酮	5.0	34.96	34.26	34.19	33.91	25.94	0.54
甲苯	5.0	38.70	39.63	39.90	39.28	39.24	0.78
乙苯	5.0	38.71	39.60	39.91	39.17	39.13	0.93
(对)二甲苯	5.0	38.44	39.09	39.36	38.98	38.78	0.50
(邻)二甲苯	5.0	38.29	40.32	40.12	40.08	39.69	0.31
苯乙烯	5.0	40.44	41.42	41.21	41.01	41.13	0.49
环己酮	5.0	42.28	42.02	41.90	41.77	41.81	0.30

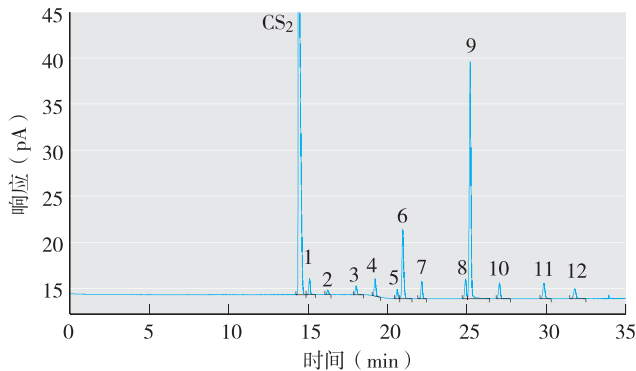
[注]*: 5 d 检测结果相对标准偏差值。

由于不具备 -20℃ 保存条件,因而置于冰箱 4℃ 储藏室保存。于 1、3、5、7 d 分别测定 6 个样品(表中为每天检测结果均值),结果表明,存放 7 d,样品

中甲基环己烷、丁酮和甲基异丁(基甲)酮含量的下降率>10%,因而样品在冰箱4℃储藏室只可稳定保存5d。精密度范围在0.72%~1.65%之间,均≤10%,符合国家标准对精密度的要求^[10]。

2.4 程序升温单程序色谱分离

设置程序升温程序,保证12种物质都能分离,参数优化后分析时间缩短,色谱分离图见图1。



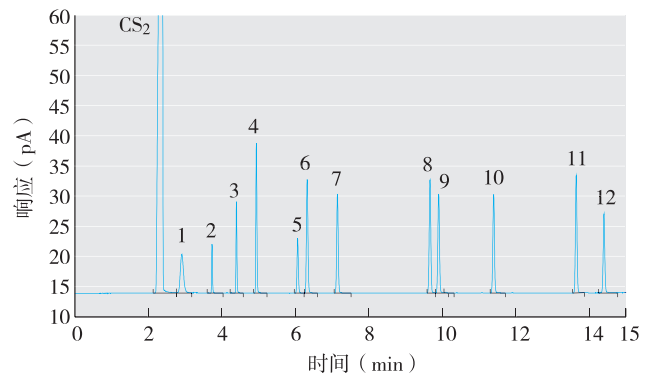
[注]CS₂(溶剂),14.399min;1:甲基环己烷,15.084min;2:乙酸乙酯,16.239min;3:丁酮,18.020min;4:苯,19.209min;5:丙烯酸乙酯,20.599min;6:甲基异丁(基甲)酮,20.954min;7:甲苯,22.148min;8:乙苯,24.904min;9:(对)二甲苯,25.194min;10:(邻)二甲苯,27.037min;11:苯乙烯,28.838min;12:环己酮,31.776min。

图1 采用程序升温单程序12种有机物的色谱分离图

采用单程序方法时,为了能分开低沸点物质,将柱温箱初温设置为35℃(该色谱柱最低温度40℃),保持6min,程序升温速率5℃/min,终温95℃,保持时间8min;载气气流0.5mL/min。从图1中可以看出,由于柱温箱初温过低,造成CS₂(溶剂)在14.399min才出峰,低速率程序升温,才能保证12种挥发性有机物逐个分离,最后一种物质环己酮出峰在31.776min,加上柱温箱降温、平衡时间,接近35min的色谱分离时间,无法在稳定期完成所有样品检测。

2.5 程序升温、程序升流双程序色谱分离

在程序升温的基础上,设置程序升流程序。色谱条件为进样口温度:240℃,进样量:1.0μL,分流比:20:1;柱温:初始温度35℃,保持6.0min,以5℃/min的速率升温至81℃;载气流速(氮气):初始流速:8.0mL/min,保持1.7min,以100mL/min²的速率降至0.5mL/min,保持1.2min,再以100mL/min²的速率升至10.0mL/min;FID检测器:温度300℃;氢气流量:30mL/min,空气流量:300mL/min。色谱分离图见图2。



[注]CS₂(溶剂),2.377min;1:甲基环己烷,2.917min;2:乙酸乙酯,3.738min;3:丁酮,4.402min;4:苯,4.944min;5:丙烯酸乙酯,6.066min;6:甲基异丁(基甲)酮,6.326min;7:甲苯,7.149min;8:乙苯,9.666min;9:(对)二甲苯,9.901min;10:(邻)二甲苯,11.397min;11:苯乙烯,13.643min;12:环己酮,14.397min。

图2 采用程序升温、程序升流双程序12种有机物的色谱分离图

从图2中可以看出,高初始流速下,CS₂保留时间为2.377min,比采用程序升温单程序色谱分离的结果减少了约12min;之后1.2min采用低流速,使甲基环己烷得以分离;在3.070min时重新采用高最终流速,使剩余物质的分离时间比2.4减少了约5min;整个过程比2.4分析程序减少了17.379min。

将12种物质混合标准溶液放入自动进样器,运行测定,以质量-体积浓度(μg/mL)为横坐标、以峰面积为纵坐标绘制标准曲线,以3倍信噪比(signal/noise, S/N)确定检出限,结果见表4。12种目标物检出限较低,线性关系良好,相关系数r均符合国家标准要求(均≥0.999)^[10]。

表4 12种化合物物线性方程、相关系数、线性范围及检出限

目标物	线性方程	线性相关系数	线性范围(μg/mL)	检出限(μg/mL)
甲基环己烷	$y=0.30104x+0.23314$	0.9994	6.86~512.30	0.023
乙酸乙酯	$y=0.086853x+0.069839$	0.9999	7.18~536.93	0.018
丁酮	$y=0.20420x+0.23810$	0.9994	6.41~479.20	0.058
苯	$y=0.37221x+0.46848$	0.9995	7.00~523.07	0.031
丙烯酸乙酯	$y=0.16706x+0.24304$	0.9995	7.48~558.67	0.042
甲基异丁(基甲)酮	$y=0.44983x+0.48561$	0.9996	6.24~466.07	0.032
甲苯	$y=0.45982x+0.34210$	0.9995	6.90~516.00	0.042
乙苯	$y=0.42470x+0.41315$	0.9996	6.90~516.07	0.016
(对)二甲苯	$y=0.37842x+0.45551$	0.9995	6.86~512.53	0.012
(邻)二甲苯	$y=0.37517x+0.34946$	0.9995	7.01~523.93	0.028
苯乙烯	$y=0.41318x+0.37968$	0.9996	7.22~539.27	0.049
环己酮	$y=0.27070x+0.28428$	0.9994	7.54~563.67	0.033

2.6 现场样品测定

在前言所述生产线,进行职业病危害因素检测,检测点包括不同栋别、层数的数十条生产线的调漆

室、上胶和固化工艺的点胶机、二次点胶线、手工点胶线、手工补胶线、喷胶机、预涂线和烤炉等处,使用活性炭管采样427个。现场样品有机物浓度较低,分离效果较好,现场某阳性样品的色谱分离结果显示,空气中丙烯酸乙酯、(邻)二甲苯和环己酮出峰时间分别为6.035、11.454、14.556 min,浓度分别为4.14、0.18、1.88 mg/m³,其他9种物质均未检出。

3 讨论

该生产项目最近2年的定期检测结果中,绝大部分挥发性有机物未检出,少量物质有检出但浓度值非常低,检测结果中高浓度或超标的几乎没有。本方法不需要考虑同时采集12种化学物质时吸附剂的穿透容量问题,并仅适用于低浓度水平12种目标物的采样。

本文参照工作场所空气中有毒物质测定的国家标准^[2-9],采用相同吸附剂、相同解吸溶剂的样品采集、处理方法,一次性完成12种目标物的采集和处理,节省了现场采样时间,保证现场采集样品的时效性。优化标准溶液配制过程和气相色谱分离检测方法,在保证样品准确度的情况下,加快了实验室标准系列的制作,提高了样品测定效率,保证能在样品稳定期内测定完毕^[10]。

结合本研究中的实验室条件,探索了样品在4℃条件下保存的稳定性。采用活性炭管富集目标物,置清洁容器内运输和保存,样品在实验室冰箱冷藏室放置,5d内目标物稳定性较好,实验结果为该类样品的保存提供了参考依据。

国家标准方法中采用称重法配制储备液然后逐级稀释为应用液,本实验采用直接注射法配制标准溶液,简化了标准溶液配制操作。国家标准中标准溶液配制时,先将部分溶剂加入容量瓶,称重,然后用移液管将物质纯品滴入其中,再次称重,最后溶剂定容,配制标准储备液,临用前稀释成标准应用液,再配制标准系列。本实验中将一定量溶剂加入小瓶,加盖,用微量注射器将目标物纯品注入其中,配制成标准应用液,然后配制标准系列。减少逐级稀释操作,节省溶剂。

由于本研究中现场采集样品较多,共有400多个。样品中目标物为沸点较低、蒸汽压较大的有机化合物,因此选择最常见的强极性FFAP柱。在程序升温的单程序色谱分离的基础上,使用程序升温、程序升流双程序色谱分离^[11]:首先将初始流速设高,缩短初期空白时间;在溶剂和低沸点物质即将流出前,降

低流速,使其缓慢逐个分离出来;然后再次调高流量,加速中高沸点物质流出,节省每个样品的检测时间,优化测定12种化学物质的检测方法。在满足12种化合物充分分离的前提下,使得分析时间从原来近35 min缩短到15 min,分析效率提高了57%,保证能够在5d的样品稳定期内检测全部样品。

用活性炭同时富集工作场所空气中12种化合物,采用气相色谱仪-程序升温、程序升流双程序分离法测定,避免了多次重复采样和测定,简化操作。实验结果表明,该方法灵敏度高,准确性好,可实现12种有机物质的同时测定。

参考文献

- [1] 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[S].北京:人民卫生出版社,2007.
- [2] 工作场所空气有毒物质测定 第65部分:环己烷和甲基环己烷:GBZ/T 300.65—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [3] 工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物:GBZ/T 160.63—2007[S].北京:人民卫生出版社,2007.
- [4] 工作场所空气有毒物质测定 第103部分:丙酮、丁酮和甲基异丁基甲酮:GBZ/T 300.103—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [5] 工作场所空气有毒物质测定 第66部分:苯、甲苯、二甲苯和乙苯:GBZ/T 300.66—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [6] 工作场所空气有毒物质测定 第127部分:丙烯酸酯类:GBZ/T 300.127—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [7] 工作场所空气有毒物质测定 第103部分:丙酮、丁酮和甲基异丁基甲酮:GBZ/T 300.103—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [8] 工作场所空气有毒物质测定 第68部分:苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯:GBZ/T 300.68—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [9] 工作场所空气有毒物质测定脂环酮和芳香族酮类化合物:GBZ/T 160.56—2004[S].北京:人民卫生出版社,2004.
- [10] 职业卫生标准制定指南 第4部分:工作场所空气中化学物质测定方法:GBZ/T 210.4—2008[S].北京:人民卫生出版社,2008.
- [11] 安捷伦科技公司.安捷伦气相色谱柱选择指南[EB/OL]. [2012-07-02]. <http://wenku.baidu.com/view/3b1aa795daef5ef7ba0d3cf5.html?from=search>.

(收稿日期:2018-07-06;录用日期:2018-09-28)

(英文编辑:汪源;编辑:陈姣;校对:陈非儿)