

工作场所空气中 9种酯类化合物的检测

张念华, 应英, 汤鋈, 冯靓, 沈向红, 宋国良

(浙江省疾病预防控制中心, 杭州 310051)

[摘要] 目的: 建立工作场所空气中 9种挥发性酯类化合物的 Tenax- TA 吸附采样、热脱附-气相色谱检测方法。方法: 用 Tenax- TA 吸附剂管按工作场所采样方法采集空气中挥发性酯类化合物, 经热脱附-气相色谱检测。结果: 9种酯类化合物检出限为 0.5 ng~2.6 ng, 最低检出浓度 0.0005 mg/m³~0.0026 mg/m³; (采样体积 1.0 L)。除乙酸乙烯酯相关系数为 0.9987, 其余 8种酯类化合物相关系数均大于 0.999, 9种挥发性酯类化合物在低浓度组热脱附效率为 93.8%~103.7%, RSDs 为 5.0%~7.5%; 高浓度组热脱附效率为 98.5%~106.7%, RSDs 为 1.1%~9.2%; 9种酯类化合物的穿透容量除乙酸乙酯和乙酸乙酯分别为 0.6 mg/0.9 mg 外, 其余均大于 1.0 mg。稳定性试验中, 9种酯类化合物在 15 d 内损失率为损失率小于 10%。结论: 该检测方法可用于工作场所空气中挥发性酯类化合物检测。

[关键词] 挥发性酯类化合物; 热脱附; 气相色谱; Tenax- TA 吸附剂

[中图分类号] R134

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)02-0293-03

Determination of 9 volatile esters compounds in workplace air

ZHANG Nian-Hua, YING Ying, TANG Jun, FENG Liang, SHEN Xiang-Hong, SONG Guo-Liang

(Zhejiang Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou 310051, China)

[Abstract] **Objective** To establish a method for determination of 9 volatile esters compounds in workplace air by thermal desorption/gas chromatography with flame ionization detector. **Methods** The workplace air was adsorbed by Tenax- TA thermal desorption tubes according to the sampling rules in workplace air. The 9 volatile esters compounds were desorbed by thermal desorption and determined by gas chromatography. **Results** The experimental results indicated that the detection limit of 9 volatile esters compounds were 0.5 ng~2.6 ng, the minimum detectable concentration were 0.0005 mg/m³~0.0026 mg/m³ (the air volume=1.0 L). Except for the correlation efficient of vinyl acetate was 0.9987, the other volatile esters compounds were above 0.999. The desorption efficiency of 9 volatile esters compounds were 93.8%~103.7%, and the relative standard deviation (RSD) were 5.0%~7.5% in low concentration group; the desorption efficiency of 9 volatile esters compounds were 98.5%~106.7%, and the relative standard deviation (RSD) were 1.1%~9.2% in high concentration group. The experimental results indicated that the breakthrough capacities of 9 volatile esters compounds were above 1.0 g except for vinyl acetate and ethyl acetate. The loss rates of 9 volatile esters compounds were below 10% in stability experiment, indicating that 9 volatile esters compounds stored in Tenax tubes were relatively stable. **Conclusion** It's a quick and accurate method and suitable to detect volatile esters compounds in workplace air.

[Key words] Volatile esters compounds; Thermal desorption; Gas chromatography; Tenax- TA sorbent

挥发性有机物是一类分子结构中含有至少一个氢原子和一个碳原子, 沸点在 50℃~260℃之间, 室温下饱和蒸气压超过 133.322 Pa 的易挥发性有机化合物, 目前已经鉴定出 300 多种, 大致可分为 8 类: 烷烃类、芳烃类、烯烃类、卤代烃类、酯类、醛类、酮类和其他^[1]。易通过呼吸道、消化道和皮肤吸收产生毒作用, 引起刺激及不适症状, 长期暴露可对人体产生致畸、致突变和致癌等作用^[2,3]。Tenax- TA 吸附-热脱附气相色谱法用于测定车间空气部分苯系物已有文献^[4,5]报道。而现有工作场所空气中有毒物质测定的国家标准方法大多采用活性炭、硅胶管进行采集, 未见用 Tenax- TA 吸附-热脱附气相色谱法测定工作场所空气中多组分酯类化合物测定的报

道。本实验方法具有可同时测定空气中多种酯类化合物, 检测灵敏度高; 采用热脱附技术, 减少溶剂污染; 吸附管可重复采样等优点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 带火焰离子化检测器气相色谱仪 (美国 Agilent 公司); UNIFY 全自动热脱附仪、液体标准配气装置、Tenax 不锈钢吸附管, 内含 Tenax- TA 吸附剂 300mg (英国 Markes 公司); 电子天平 (METTLER TOLEDO); XQC-15E 型大气采样器 (江苏建湖兴宇分析仪器厂, 流量范围 0 ml/min~500 ml/min); 10 μl 微量注射器。

1.2 9种酯类物质标准溶液配制

称取乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、乙酸丁酯、丙烯酸丁酯、乙酸正戊

[基金项目] 浙江省卫生厅资助项目 (2007B031)

[作者简介] 张念华 (1979-), 男, 主管技师, 主要从事卫生检验工作。

酯(上海化学试剂采购供应五连化工厂)依次为 112.0 mg、112.8 mg、200.0 mg、80.0 mg、80.0 mg、94.4 mg、83.0 mg、92.0 mg、84.0 mg 至含少量甲醇的 10 mL 容量瓶中,再用甲醇定容;则乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、乙酸丁酯、丙烯酸丁酯、乙酸正戊酯溶液浓度分别为 11.20 mg/mL、11.28 mg/mL、20.00 mg/mL、8.00 mg/mL、8.00 mg/mL、9.44 mg/mL、8.30 mg/mL、9.20 mg/mL、8.40 mg/mL。4℃ 冰箱保存备用。

1.3 方法

1.3.1 样品采集 吸附管的老化: Tenax 不锈钢吸附管,在 300℃ 条件下老化 30 min 后,取出,立即用铜帽封闭,低温保存备用。在工作场所采样,打开经老化的 Tenax 吸附管的防护帽,连接采样器,垂直放置采样管,以 50 mL/min 的流速采集 20 min,采样后立即在两端套上铜帽,送实验室分析。同时做空白对照。

1.3.2 分析步骤

1.3.2.1 将采集好工作场所空气的吸附管,按照自动进样器的要求,加热段向右,放置在自动热脱附托盘上。进行脱附和析。

1.3.2.2 标准曲线的绘制 取 6 支经老化的 Tenax 不锈钢吸附管,用 10 μ L 微量注射器分别吸取 1 μ L、2 μ L、4 μ L、6 μ L、8 μ L、10 μ L 标准使用溶液,经液体标准配气装置进入吸附管中,制成标准系列。经热脱附-气相色谱分析,通过保留时间定性,以含量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.3.2.3 色谱条件 色谱柱: HPVOC (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.8 μ m);柱温: 初始温度 50℃,保持 4 min 以 4℃/min 升温至 200℃,保持 5 min;检测器温度: 250℃;载气: 99.999% 高纯氮气;载气流量: 1.0 mL/min;氢气流量 40.0 mL/min;空气流量 400.0 mL/min;尾吹 25 mL/min;进样量 1.0 μ L。

1.3.2.4 热脱附条件 分流比 1.6:1,吸附管脱附温度 280℃,10 min;冷阱脱附温度: 300℃,3 min;传输管温度 140℃。

1.4 计算

空气样品中各挥发性烃类物质组分的浓度,按下列式计算:

$$C_i = \frac{m_i}{V} \times \frac{1}{1000}$$

式中: C_i —所采空气样品中 i 组分的浓度, mg/m³;

m_i —被测样品中 i 组分的含量, ng

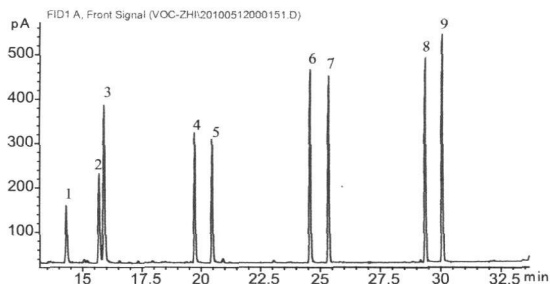
V —空气采样体积, L。

2 结果与讨论

2.1 在该色谱条件下,9 种酯类化合物经热脱附、气相色谱分离,结果如图 1 所示。9 种酯类化合物用色谱柱 HPVOC (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.8 μ m) 初始温度 50℃,保持 4 min 以 4℃/min 升温至 200℃,保持 5 min 的色谱条件下;能够完全分离。

2.2 标准曲线绘制和检出限

对不同浓度的 9 种挥发性酯类化合物标准吸附管进行标准曲线绘制,9 种酯类的在 0 ng~1000 ng 范围内有线性关系。结果见表 1。其中乙酸乙烯酯相关系数 0.9987,其余 8 种酯类化合物的相关系数均大于 0.999;乙酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、乙酸丁酯、丙烯酸丁酯、乙酸正戊酯检出限分别为 1.9 ng、1.6 ng、0.9 ng、0.9 ng、0.7 ng、0.7 ng、0.7 ng、0.5 ng,最低检出浓度为 0.0005 mg/m³ ~ 0.0026 mg/m³ (采样体积 1.0 L)。



1. 乙酸乙烯酯、2 乙酸乙酯、3. 丙烯酸甲酯、4 丙烯酸乙酯、5 甲基丙烯酸甲酯、6 丙烯酸丙酯、7. 乙酸丁酯、8 丙烯酸丁酯、9 乙酸正戊酯

图 1 9 种酯类物质色谱图

表 1 9 种酯类物质相关系数和检出限

色谱峰	化合物	回归方程	相关系数	检出限	线性范围	最低检出浓度
1	乙酸乙烯酯	$y = 1.6085x - 59.556$	0.9987	2.6	0~1000	0.0026
2	乙酸乙酯	$y = 2.3789x - 73.128$	0.9995	1.9	0~1000	0.0019
3	丙烯酸甲酯	$y = 2.4379x - 114.76$	0.9991	1.6	0~1000	0.0016
4	丙烯酸乙酯	$y = 3.8943x - 29.006$	0.9994	0.9	0~1000	0.0009
5	甲基丙烯酸甲酯	$y = 3.6353x - 1.4816$	0.9995	0.9	0~2000	0.0009
6	丙烯酸丙酯	$y = 4.5717x + 19.406$	0.9996	0.7	0~1000	0.0007
7	乙酸丁酯	$y = 5.0572x - 6.8979$	0.9997	0.7	0~1000	0.0007
8	丙烯酸丁酯	$y = 5.0200x - 13.668$	0.9996	0.7	0~1000	0.0007
9	乙酸正戊酯	$y = 6.1014x + 22.788$	0.9994	0.5	0~1000	0.0005

2.3 热脱附效率和稳定性试验

热脱附效率试验: 6 支 Tenax 吸附管经老化后用 10 μ L 微量注射器通过配气装置(高纯氮气流量: 80 mL/min),将标准使用溶液分高低两个浓度组富集到 Tenax 吸附管中。脱附效率见表 2、表 3,在低浓度组,9 种挥发性酯类化合物的热脱附效率为 93.8%~103.7%, RSD_s 在 5.0%~7.5%;高浓度组 9 种挥发性酯类化合物的热脱附效率为 98.5%~106.7%, RSD_s 在 1.1%~9.2%;说明在该试验条件下,吸附到 Tenax 吸附管中 9 种挥发性酯类化合物能够完全脱附。

表 2 低浓度组 9 种酯类化合物的脱附效率和稳定性

色谱峰	脱附率 (%)	RSD (%) $n = 6$	15 d 内的测量值 (ng)						
			1	3	5	7	11	13	15
1	99.8	5.0	106.6	115.8	110.3	99.1	91.7	108.2	102.1
2	99.2	5.1	119.0	111.7	127.6	101.5	113.7	129.3	112.6
3	98.1	5.6	109.4	110.2	110.5	101.4	109.9	108.4	106.2
4	96.4	6.1	105.3	104.2	104.6	95.9	106.2	104.7	99.9
5	93.8	6.7	106.6	104.5	106.4	97.1	106.2	105.7	101.0
6	94.1	7.5	108.9	106.0	103.4	101.1	103.3	109.1	102.1
7	95.9	6.1	102.7	105.0	99.9	93.9	101.9	101.2	96.5
8	95.8	5.9	101.3	98.4	98.1	91.7	100.1	99.0	94.7
9	95.9	5.7	103.1	98.9	97.5	91.8	99.5	99.9	95.8

表 3 高浓度组 9种酯类化合物的脱附效率和稳定性

色谱峰	脱附率 (%)	RSD (%) n= 6	15 d内的测量值 (ng)						
			1	3	5	7	11	13	15
1	102.4	9.2	92.1	110.5	96.8	109.5	106.7	97.1	110.3
2	98.5	8.6	107.0	100.4	96.5	104.4	102.6	99.9	104.6
3	106.4	8.4	103.2	107.2	103.2	111.6	108.8	114.8	111.5
4	104.6	4.9	105.7	103.9	102.9	109.6	106.7	107.2	108.0
5	104.7	6.3	103.2	102.9	101.8	107.4	105.7	114.4	107.6
6	103.1	3.7	106.9	102.6	101.1	106.2	102.7	105.5	107.5
7	101.6	2.1	109.2	100.3	100.9	103.5	102.5	102.7	103.5
8	100.3	1.1	111.2	98.9	100.0	101.5	100.4	100.9	101.4
9	102.2	6.0	109.9	98.5	100.0	100.8	99.9	115.9	101.4

稳定性实验: 12支 Tenax吸附管经老化后用 10 μ l 微量注射器通过配气装置 (高纯氮气流量: 80 ml/min), 将标准使用溶液富集到吸附管, 密封后 4℃冰箱中贮存。每隔 1 d、3 d、7 d、11 d、13 d、15 d 分别取 2支吸附管进行热脱附分析其含量。结果见表 3、表 4。实验结果表明, 9种挥发性酯类化合物在 Tenax 吸附管中, 冰箱放置 15 d 在 Tenax 吸附管中化合物含量稳定, 损失率在 10% 以内。说明在 Tenax 吸附管中, 挥发性酯类化合物在密闭和低温条件下贮存相对稳定, 其中乙酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、乙酸丁酯、丙烯酸丁酯、乙酸正戊酯在 Tenax 吸附管可以贮存 15 d。

2.4 穿透试验

取 12支经老化的 Tenax 吸附管, 每 2支吸附管为一组, 前、后管串联, 用微量注射器通过配气装置 (高纯氮气流量: 80 ml/min) 将不同体积的标准使用溶液气化后与 Tenax 吸附接触, 使标准溶液中酯类化合物富集到 Tenax 吸附管, 参照定义^[6]进行测定, 计算其穿透容量, 即后管的含量/总加入量 $\geq$ 5% 时所对应的含量。结果如表 5 所示, 乙酸乙酯、乙酸乙酯 Tenax 吸附管的穿透容量分别为 0.6 mg、0.9 mg, 其余 7种酯类化合物的穿透容量分别大于 1.0 mg。最先穿透的酯类化合物在 Tenax 吸附剂上的吸附能力相对较弱。

表 5 9种挥发性酯类化合物的穿透容量

化合物	穿透容量 (mg)
乙酸乙酯	0.6
乙酸乙酯	0.9
其他酯类	> 1.0

2.5 干扰物分析

用文献^[7]中 54种挥发性烃类物质 20 ng、40 ng、60 ng、100 ng 与 9种挥发性酯类化合物标准使用溶液 5 μ l 加入 Tenax 吸附管中, 按 GBZ/T 210.4-2008《职业卫生标准制定指南》进行干扰试验。结果 40 ng 1, 2-二氯乙烯 (顺式) 对丙烯酸甲酯、60 ng 1, 2-二氯丙烷对甲基丙烯酸甲酯、40 ng 苯乙烯对

乙酸正戊酯测定偏差均大于 $\pm 10\%$, 说明存在干扰。如果工作场所空气中有以上物质共存, 应采用其他方法进行测定。

2.6 样品分析

在储存试剂的仓库, 用本法采集空气样品进行测定, 结果见图 2 所示。该样品中检测到的酯类化合物有乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、丙烯酸甲酯, 其中丙烯酸甲酯 0.27 mg/m³ 浓度最高; 其次为乙酸乙酯 0.03 mg/m³、乙酸乙酯 0.04 mg/m³。

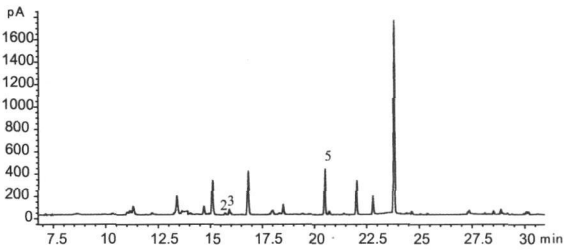


图 2 工作场所空气样品的色谱图

3 结论

用热脱附-气相色谱联用技术测定工作场所中挥发性酯类化合物, 其方法快速, 且线性范围宽, 相关系数、重现性、稳定性好, 检出限低、灵敏度高, 适用于工作场所空气中多组分挥发性酯类化合物的快速检测。采用热脱附技术替代传统的溶剂解吸方法, 不再使用二硫化碳有机溶剂, 保护环境和检验人员的身体健康。

[参考文献]

[1] 肖芸, 张幸. 室内挥发性有机化合物污染所致的生物学效应[J]. 中国预防医学杂志, 2007, 8(4): 496-497.

[2] Wieslander G, Norä dk D, Björnsson E, *et al*. Asthma and the indoor environment: the significance of an emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces[J]. Int Arch Occup Environ Health 1997, 69(2): 115-124.

[3] Gérin M, Simiatycki J, Désy M, *et al*. Associations between several sites of cancer and occupational exposure to benzene, toluene, xylene and styrene: results of a case-control study in Montreal[J]. Am J Ind Med, 1998, 34(2): 144-156.

[4] Volden J, Thomassen Y, Grønbekk T, *et al*. Stability of workroom air volatile organic compounds on solid adsorbents for thermal desorption gas chromatography[J]. Analytica Chimica Acta 2005, 530(2): 263-271.

[5] Hallen RA, Rosenberg E, Grasserbauer M. Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile organic compounds in workplace air[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 809(1/2): 47-63.

[6] US Environmental Protection Agency. Compendium of method for Toxic Organic Air Pollutants[M]. Cincinnati: second edition 1999: 1-49.

[7] 张念华, 宋国良, 沈向红, 等. 工作场所空气中 54 种挥发性有机物的检测[J]. 分析化学, 2010, 38(3): 362-366.

(收稿日期: 2010-10-26)