

工作场所空气中乙基戊基甲酮的测定

黄淑莲* 阮小林 张子群 谢玉璇 张爱华

(广东省职业病防治院, 广州 510300)

摘 要 报道了空气中乙基戊基甲酮的气相色谱测定方法。空气样品用硅胶管采集, 甲醇解吸、NNOW AX 毛细管柱分离, 氢火焰离子化检测器 (FD) 检测。在本法的测定条件下, 乙基戊基甲酮在 5 ~ 1000 mg/L 浓度范围内有良好的线性响应, 相关系数 $r=0.99987$, 相对标准偏差 $RSD < 2.1\%$ 。本法检出限为 1 mg/L ($S/N \geq 3$); 最低检出浓度为 0.7 mg/m³ (采样体积 1.5 L)。用硅胶管采集空气中的乙基戊基甲酮, 采样效率为 99.6% ~ 99.9%, 甲醇的解吸效率为 97.1% ~ 98.2%, 乙基戊基甲酮在硅胶管中至少可稳定 7 d。本方法可满足工作场所空气中乙基戊基甲酮的短时间接触浓度和时间加权平均浓度的监测。

关键词 工作场所空气, 乙基戊基甲酮, 气相色谱

1 引言

乙基戊基甲酮 (octanone) 是一种无色、易挥发液体, 有奶酪的芳香气味, 为常用的化工原料和试剂, 特别是用于环氧树脂涂层、皮革抛光、香料及防腐行业等。职业卫生标准《GBZ 2-2002 工作场所所有有害因素职业接触限值》规定乙基戊基甲酮的短间接接触浓度为 195 mg/m³, 时间加权平均容许浓度为 130 mg/m³, 美国工业卫生学家委员会 (ACGIH) 也规定了明确的阈值^[1]。但是目前国内对工作场所空气中乙基戊基甲酮含量还缺少标准检测方法。Glen 等^[2]报道一种基于电化学传感器的电子鼻用于测定乙基戊基甲酮, 但是方法的检出限较高。本实验按《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》(WS/T 73-1996)^[3]的要求, 采用气相色谱法测定, 对色谱的分析条件、采样滤料、采样效率、解吸效率及样品稳定时间等进行了系统的研究, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

HP6890 型气相色谱仪 (Agilent 公司), 带自动进样器, 氢火焰离子化检测器 (FD), 化学工作站; N-NOV AX 毛细管柱 (JW 公司), 柱长 30 m, 内径 320 μ m; 前、后段分别装有 100 mg, 50 mg 0.9 ~ 0.45 mm 粒径的硅胶管 (江苏省建湖仪器仪表厂), 两端和中间分别用玻璃棉隔开和固定; Pocket pump 210-1002 型低流量空气采样器 (美国 SKC); DryCal DC-Lite 型采样器泵流量校准仪 (美国 DryCal DC-Lite 公司); 万分之一分析天平; 超声仪 (奥特赛恩斯仪器有限公司); MF-3B 液态有机气体配气装置 (江苏省建湖仪器仪表厂)。乙基戊基甲酮 (>99%), 乙基丁基甲酮 ($\geq 98.0\%$), 二硫化碳, 色谱纯 (>99.9%, 均为 Sigma-Aldrich 公司); 甲基戊基甲酮 (>98.0%) (东京化成工业株式会社); 甲醇, 色谱纯 (B&J 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制 准确称取 0.0500 g 乙基戊基甲酮标准, 置于 50 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释并定容至刻度, 浓度为 1000 mg/L。使用时取上述储备液用甲醇稀释成 5 ~ 1000 mg/L 的标准使用液。

2.2.2 气相色谱条件 进样口温度 150, 压力: 20.8 kPa, 分流比 10:1, 柱温 75 恒温, 保持 10 min; 柱流量: 1.0 mL/min, 氢气流量: 30 mL/min, 空气流量: 300 mL/min, 尾吹气: 30 mL/min, 检测器温度 280; 进样量 1 μ L。

2.2.3 样品采集 在采样地点打开硅胶管, 将 50 mg 硅胶管端连接经校正过流量的采样器进气口并垂

2006-07-11 收稿; 2006-12-30 接受

本文系广东省医学科研基金资助项目 (No. A2003066)

* E-mail: gzhuangshuliang@21cn.com

直固定好。短时间浓度 (STEL) 的采样: 以 100 mL/min 的采样速度采样 15 min; 时间加权平均浓度 (TWA) 的采样: 以 50 mL/min 的速度采样 8 h。采样后将硅胶管的两端用塑料帽密封好待用。

2.2.4 标准曲线的绘制 取乙基戊基甲酮浓度为 5~1000 mg/L 的标准应用液, 按 2.2.2 的色谱条件自动进样 1 μ L, 每种浓度重复测定 3 次, 以乙基戊基甲酮的浓度对峰面积作图, 绘制标准曲线。

2.2.5 样品分析 打开硅胶管, 将前、后段的硅胶分别倒入进样小瓶, 准确加入 1.0 mL 甲醇, 超声解析 5 min, 取 1 μ L 上述样品溶液进样分析, 用保留时间定性, 峰面积定量, 求得乙基戊基甲酮的浓度。

3 结果与讨论

3.1 分离条件的优化

研究了在不同色谱柱、柱温、进样口温度、柱流速等色谱条件下, 乙基戊基甲酮标准的色谱行为。实验发现, 随着柱温的升高, 乙基戊基甲酮保留时间减少。但是, 当柱温升高至 100 $^{\circ}$ C 时, 乙基戊基甲酮的峰位于溶剂甲醇的尾峰上, 难以达到基线分离。实验结果表明, 选用 NNOWAX 毛细管柱, 在进样口温度 150 $^{\circ}$ C, 保持柱温 75 $^{\circ}$ C, 柱流速 1.0 mL/min, 检测器温度 280 $^{\circ}$ C 时, 乙基戊基甲酮出峰时间及峰形最佳, 该条件既保证了分析速度, 又保证有足够的分离度和对称的峰形。乙基丁基甲酮等同系物在该色谱条件下能够完全分离, 标准色谱分离图和实际空气样品色谱图分别见图 1。

3.2 方法的线性范围、最低检出浓度及精密度实验

按 2.2 条件, 进系列标准浓度分析。在本实验条件下, 乙基戊基甲酮浓度在 5~1000 mg/L 的范围内有良好的线性关系。线性方程为 $Y = 1.14272X$, 回归系数 $r = 0.99987$; 检出限为 1 mg/L ($S/N = 3$), 采样体积为 1.5 L 时, 乙基戊基甲酮最低检测浓度为 0.7 mg/m³。取浓度为 100、600、1000 mg/L 的乙基戊基甲酮标准溶液, 每种浓度重复测定 6 次, 相对标准偏差分别为 2.1%、0.83% 和 0.78%。

3.3 采样滤料及洗脱效率实验

乙基戊基甲酮为易挥发液体, 常温下以蒸汽状态存在于空气中。活性炭管和硅胶管对空气中以蒸汽状态存在的物质具有良好的吸附效率。采用 MF-3B 型液态有机气体配气装置, 将乙基戊基甲酮标准溶液分别加入到活性炭管和硅胶管中, 盖紧橡胶密封帽, 室温下放置过夜使其平衡。打开采样管, 将活性炭和硅胶介质倒入进样小瓶, 用甲醇、二硫化碳分别解吸活性炭和硅胶介质, 按上述分析条件进行测定。结果表明, 活性炭管中的乙基戊基甲酮解吸效率差, 验证了椰子壳炭对极性有机蒸汽尤其是酮类化合物的吸附作用差^[4]的结果。实验证明, 硅胶对乙基戊基甲酮具有良好的吸附能力, 采样用甲醇解吸, 解吸效率大于 97.1%, 结果见表 1。实验选择硅胶管作为采样的滤料。

于 3 组硅胶管中加入一定量的乙基戊基甲酮标准溶液, 每组 6 支。测得乙基戊基甲酮 3 种不同浓度的解吸效率见表 1。

由表 1 可见, 乙基戊基甲酮含量为 100、600 和 1000 μ g 时 ($n = 6$), 解吸效率分别为 97.1%、97.7% 和 97.8%, 说明甲醇对吸附在硅胶管中的乙基戊基甲酮解吸效率良好。

3.4 采样效率及样品稳定性实验

将已知量的乙基戊基甲酮标准溶液通过微量注射器注入 MF-3B 型液态有机气体配气装置。装置

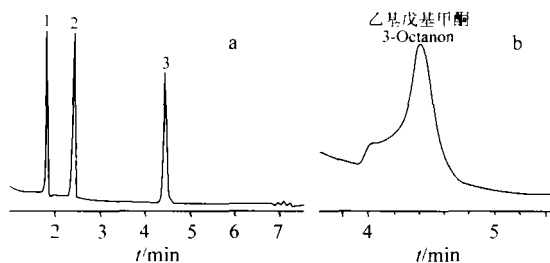


图 1 乙基戊基甲酮标样 (a) 和乙基戊基甲酮空气样品 (b) 色谱分离图

Fig 1 Gas chromatogram of standard 3-octanone (a) and 3-octanone in air sample (b)

1. 乙基丁基甲酮 (3-heptanone); 2. 甲基戊基甲酮 (2-heptanone); 3. 乙基戊基甲酮 (3-octanone)。

表 1 解吸效率试验 ($n = 6$)

Table 1 Results of desorption efficiency ($n = 6$)

加入量 Added (μ g)	解吸量 Found (μ g)	平均解吸效率 Average recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
100	97.1	97.1	2.1
600	586.3	97.7	0.83
1000	978.2	97.8	0.74

的气体出口连接硅胶管,以 100 mL /m in 的采样速度采样 15 m in。按分析步骤测定前段和后段硅胶中乙基戊基甲酮的浓度,并计算硅胶管的采样效率。结果证明,乙基戊基甲酮浓度为 100 ~ 900 mg/m³,后段硅胶中乙基戊基甲酮浓度均低于 0. 7 mg/m³,前段硅胶采样管的采样效率为 99. 6% ~ 99. 9%。因此,硅胶管适合采集空气中的乙基戊基甲酮。

表 2 样品稳定性实验 (n = 6)
Table 2 Results of stability test (n = 6)

当天 The first day	第三天 The third day		第七天 The seventh day	
结果 (μg) Results	结果 (μg) Results	保存效率 (%) Efficiency of stability	结果 (μg) Results	保存效率 (%) Efficiency of stability
97. 7	97. 7	100	96. 8	99. 1
295. 8	295. 6	99. 9	294. 8	99. 7
885. 4	884. 9	99. 9	883. 2	99. 8

通过 MF-3B 型液态有机气体配气装置,将 3 种不同浓度的已知量标准溶液加入硅胶管中,用塑料帽密封好硅胶管的两端。在室温下 (20 ~ 22 ,相对湿度 RH 为 55% ~ 68%) 保存。分别于当天、第三天和第七天各取 6 支测定乙基戊基甲酮的含量,以当天结果为 100%,计算存放不同天数样品的保存效率。结果见表 2。由表 2 可知,样品于室温下保存 7 d,保存效率 > 99. 1%,表明乙基戊基甲酮在硅胶管中比较稳定,样品放置 7 d 没有明显损失。

References

1 American Conference of Governmental Industrial Hygienists *Threshold Limit Values (TLVs) Chemical Substances and Physical Agents Biological Exposure Indices for 1998*. Cincinnati, OH: ACGIH, **1998**: 32

2 Rains G C, Utley S L, Lewis W J. *Biotechnol Procr* , **2006**, 22: 2 ~ 8

3 Xu Bohong (徐伯洪), Yan Huifang (闫惠芳). *Methods for Monitoring Hazardous Substances in the Air of Workplace* (工作场所有害物质监测方法). Beijing (北京): Chinese People Public Security Press (中国人民公安大学出版社), **2003**: 398 ~ 402

4 Harper M, Michelle L K, Robert J. *Appl Occup Environ Hyg* April , **1993**, 8 (4): 303 ~ 307

Determination of 3-Octanone in Occupational Atmospheres

Huang Shu-Lian*, Ruan Xiao-Lin, Zhang Zhi-Qun, Xie Yu-Xuan, Zhang Ai-Hua
(Guangdong Prevention and Treatment Center for Occupational Diseases, Guangzhou 510300)

Abstract A gas chromatographic method for the determination of 3-octanone in occupational atmospheres was developed. Air samples were collected in silica gel solid sorbent tube and 3-octanone was eluted with 1 mL methanol and determined by fused silica capillary gas chromatography with FD detection directly. The new method shows good linearity in the range of 5 - 1000 mg/L ($r=0.99987$) with $RSD < 2.1\%$. The detection limit was estimated to be 1 mg/L ($S/N = 3$, injection volume: 1 μ L, split 10:1) and with a limit of quantification of 0.7 mg/m³ per 1.5 L of air. The recoveries from silica gel tube were the range of 97.1% - 98.2% and the efficiency of sampling was 99.6% - 99.9%. 3-octanone in silica gel tube could be kept at least 7 days without significant loss. The method could be used to determine 3-octanone in occupational atmospheres.

Keywords Occupational atmospheres, 3-octanone, gas chromatography

(Received 11 July 2006; accepted 30 December 2006)