

检测工作场所空气中异佛尔酮的溶剂解吸气相色谱法的改进

沈朝烨, 温忆敏

摘要: [目的] 使用混合溶剂提高空气中异佛尔酮的溶剂解吸气相色谱测定法中的解吸效率。[方法] 活性炭管采样后, 10% (体积分数) 异丙醇-二硫化碳混合溶剂解吸, 聚乙二醇石英弹性毛细管柱 INNOWAX (30.0 m × 0.53 mm × 1.0 μm) 分离, 火焰离子化检测器检测, 保留时间定性、标准曲线外标法定量。[结果] 10% 异丙醇-二硫化碳混合溶剂解吸活性炭中异佛尔酮, 平均解吸效率为 92.6%。浓度分别为 10、60、150 mg/L 的异佛尔酮加标样品测定结果显示批内、批间相对标准偏差分别 < 5%、10%。异佛尔酮在 0.28~400 mg/L 呈线性关系, 回归方程 $\hat{y}=1.947x-0.904$, 相关系数 $r=1.0000$; 方法检出限为 0.084 mg/L。以 2.5 L 采样量计算, 异佛尔酮的最低检出浓度为 0.034 mg/m³, 最低定量浓度为 0.11 mg/m³。[结论] 采用 10% 异丙醇-二硫化碳混合溶剂为解吸剂, 其解吸效率高于仅使用二硫化碳 (< 70%)。该方法应用于工作场所空气中异佛尔酮的测定, 方法精密度、准确度良好, 解吸效率满足相关国家标准要求。

关键词: 异佛尔酮; 工作场所空气; 气相色谱法; 溶剂解吸

Improvement of Solvent Desorption Method Applied for Isophorone in Workplace Air by Gas Chromatography SHEN Chao-ye, WEN Yi-min (Hygiene Inspection Department, Shanghai Municipal Center for Diseases Control and Prevention, Shanghai 200336, China). Address correspondence to WEN Yi-min, E-mail: wenyimin@scdc.sh.cn • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To improve the desorption efficiency in the determination of isophorone in workplace air by gas chromatography using mixed solvent. [Methods] Air samples collected with charcoal tubes were desorbed with 10% isopropanol and carbon disulfide mixture, separated with capillary column INNOWAX (30.0 m × 0.53 mm × 1.0 μm), and detected with flame ion detector using retention time for qualification and external standard curve for quantitation of isopropanol. [Results] The 10% isopropanol and carbon disulfide mixture was applied for isophorone desorption, and the average desorption efficiency was 92.6%. The relative standard deviation of three isophorone spiked levels (10, 60, and 150 mg/L) was below 5% for intra assay or below 10% for inter assay. A good linearity was observed in the range of 0.28~400 mg/L with the regression equation $\hat{y}=1.947x-0.904$ and correlation coefficient $r=1.0000$. The limit of detection of the method was 0.084 mg/L. The minimum detectable concentration and the limit of quantitation of isophorone in solvent and air were 0.034 mg/m³ and 0.11 mg/m³ respectively based on sampling volume (2.5 L). [Conclusion] The method using 10% isopropanol and carbon disulfide mixture as desorption solvent for determination of isophorone in workplace air is of great precision and accuracy. Its desorption efficiency is higher than the method using carbon disulfide only (< 70%) and meets the requirements of relative standards.

Key Words: isophorone; workplace air; gas chromatography; solvent desorption

异佛尔酮(isophorone), CAS号: 78-59-1, 其化学结构是一个六元环状的 α 、 β -不饱和酮, 含有一个1, 2-碳氧羰基与3, 4-碳碳双键形成的1, 4-共轭体系, 是一种极性非质子性化合物, 25℃下偶极矩为3.96 D。常温下呈无色或水白色至黄色低挥发性液体, 带有薄荷香或樟脑样味。用作油漆、油墨、涂料、

树脂的溶剂及化学合成中间体等。我国GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》^[1]中规定的最高容许浓度(MAC)为30 mg/m³。我国GBZ/T 160.55—2007《工作场所空气有毒物质测定 脂肪族酮类化合物》^[2]和美国国家职业安全与健康研究院2508方法^[3]中, 均采用活性炭管采集-二硫化碳解吸的气相色谱测定方法, 作为工作场所空气中异佛尔酮的检测方法。而在日常应用中发现, 使用二硫化碳为解吸溶剂时, 活性炭管采集的异佛尔酮解吸效率< 70%。本研究在未改变原解吸溶剂二硫化碳的基础上, 添加异丙醇溶液以提高异佛尔酮的解吸效率,

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2015.14447

[作者简介] 沈朝烨(1981—), 男, 学士, 主管技师; 研究方向: 职业卫生、理化检验; E-mail: shenchaoeye@scdc.sh.cn

[通信作者] 温忆敏, E-mail: wenyimin@scdc.sh.cn

[作者单位] 上海市疾病预防控制中心卫生检测室, 上海 200336

从而满足实际检测要求。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

GC 6890气相色谱仪(美国Agilent公司)带氢火焰离子化(FID)检测器; 100 mg/50 mg溶剂解吸型活性炭管(江苏盐城市科博电子仪器有限公司); 气密性注射器(1.0、10.0、100.0 μL, 1.0 mL; 美国Agilent公司)。异佛尔酮(纯度>97%, 美国FLUKA公司); 异丙醇(HPLC高效液相色谱级, 德国MERCK公司); 丙酮、异丁醇(高效液相色谱级, 德国CNW公司); 二硫化碳(无苯级, 德国CNW公司)。解吸液: 10%(体积分数, 余同)异丙醇-二硫化碳混合溶剂。

1.2 色谱条件

INNOWAX(聚乙二醇)色谱柱 30.0 m × 0.53 mm × 1.0 μm; 程序升温 100℃ 2 min~220℃ 2 min(15℃/min)。进样口温度 250℃; 进样方式: 分流进样(分流比 10:1)。载气高纯氮气; 载气流速 5.0 mL/min。检测器温度 250℃; 氢气流速 40.0 mL/min; 空气流速 450.0 mL/min。

1.3 标准曲线制备

在 10.0 mL 容量瓶中, 先加入少量解吸液, 置于电子天平(精度: 0.000 1 g)上较零值后, 再精确称取异佛尔酮标准品约 0.200 0 g, 添加解吸液至刻度。此溶液为浓度约 20.0 mg/mL 标准储备液。取一定量标准储备液, 用解吸液配成 0.0、4.0、10.0、40.0、100.0、200.0 和 400.0 mg/L 的标准工作溶液。按照“1.2”中色谱条件进行测定。将色谱峰面积对应异佛尔酮浓度绘制标准曲线, 并计算回归方程。

1.4 样品测定

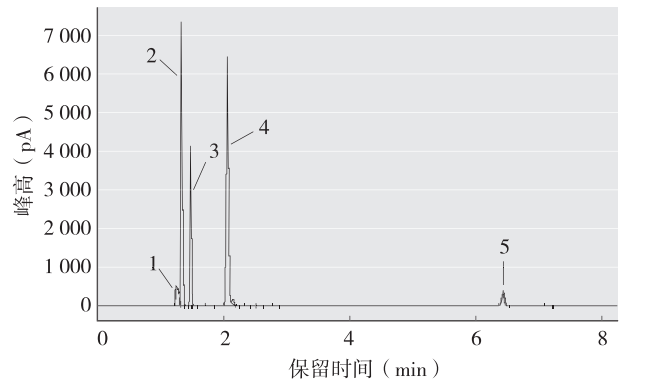
将采样后的活性炭管中的活性炭粒倒入 2 mL 样品瓶中, 加 1.0 mL 解吸液, 混匀后放置解吸 30 min, 按照“1.2”中色谱条件进行测定。由标准工作曲线计算解吸液中异佛尔酮的浓度。

2 结果

2.1 解吸溶剂的选择

2.1.1 极性溶剂的选择 本方法通过选取不同种类的极性溶剂, 包括极性非质子性溶剂丙酮, 极性质子性溶剂异丙醇、异丁醇, 按相同的体积比配制混合解吸溶剂, 比较各混合解吸溶剂适用性。此 3 种极性溶剂在毛细管柱 HP-INNOWAX 的色谱保留时间均 < 2.5 min, 且纯

度较高, 其本体与杂质在色谱分离过程中, 对异佛尔酮(保留时间 = 6.42 min)均无干扰(图 1)。



[注] 1: 二硫化碳, 1.24; 2: 丙酮, 1.32; 3: 异丙醇, 1.46; 4: 异丁醇, 2.06; 5: 异佛尔酮, 6.42。

图1 异佛尔酮解吸液溶剂组分的分离图

为避免干扰, 本实验中采用纯标准物质加标, 具体方法为: 使用气密性注射器吸取 1.0 μL 纯异佛尔酮溶液注射至空白活性炭管中部, 套上橡胶头后, 于 20~24℃ 保存 24 h 后, 使用不同溶剂解吸, 另在 1.0 mL 二硫化碳中直接添加 1.0 μL 纯异佛尔酮溶液, 根据所测定峰面积, 计算其相对回收率作为评价依据(表 1)。通过对不同混合溶剂的解吸液比较, 发现在二硫化碳溶剂中添加异丙醇, 能够有效地提高异佛尔酮的解吸效率。

表1 异佛尔酮解吸溶剂的选择(n=6)

解吸溶剂	峰面积均值(pA·s)	相对回收率(%)
异佛尔酮标准溶液	1 817.48	—
活性炭管中异佛尔酮解吸溶剂		
2% 异丙醇-二硫化碳	1 365.76	75.15
2% 丙酮-二硫化碳	1 279.64	70.41
2% 异丁醇-二硫化碳	1 216.47	66.93
二硫化碳	693.03	38.13

2.1.2 异丙醇-二硫化碳混合溶剂的配制 室温条件下异丙醇与二硫化碳可任意比例混合, 当混合溶剂中水分含量过高时, 会产生非均相的乳白色混悬液。混合溶剂的含水量与异丙醇的体积比正相关, 实验表明 10% 异丙醇-二硫化碳混合溶剂的含水量 ≤ 0.5%。日常配制异丙醇-二硫化碳混合溶剂时, 应选取高纯度试剂, 避免水分对混合溶剂的干扰。

2.1.3 异丙醇-二硫化碳混合溶剂比例的选择 为考察解吸液异丙醇-二硫化碳混合溶剂比例对活性炭管中异佛尔酮的解吸效率的影响。取 72 根空白活性炭管, 分 3 组, 每组 24 支。使用 1.0、10 μL 气密性注射器,

分别加入0.5、3.0、7.5 μL的20 mg/mL异佛尔酮标准储备液,配制成进样浓度分别为10、60、150 mg/L的加标样品,立即用塑料帽套紧管口,室温平衡24 h后,分别用二硫化碳及不同比例的混合溶剂分别解吸6支

炭管,测定其峰面积,计算解吸效率,结果见表2。使用10%异丙醇-二硫化碳混合溶剂,作为活性炭管中异佛尔酮的解吸液,平均解吸效率达92.6%,为最佳混合溶剂比例的选择。

表2 不同体积分数异丙醇-二硫化碳混合溶剂比例的选择(n=6)

异佛尔酮加标浓度 (mg/L)	解吸溶剂	峰面积(pA·s)						峰面积均值 (pA·s)	平均解吸效率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
10	二硫化碳	5.49	5.67	5.25	5.32	6.12	5.62	5.58	33.3
	2%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	15.07	15.51	14.02	15.68	16.12	15.32	15.29	83.2
	5%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	15.12	15.95	16.55	15.42	14.89	15.30	15.54	84.5
	10%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	16.51	16.44	15.50	16.44	15.56	16.51	16.16	87.7
60	二硫化碳	30.70	34.13	34.95	30.50	31.12	33.10	32.42	28.5
	2%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	84.86	84.91	89.79	83.40	81.09	85.23	84.88	73.4
	5%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	102.13	98.63	99.67	102.58	98.14	101.42	100.43	86.7
	10%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	108.30	106.08	109.78	108.67	108.21	107.81	108.14	93.3
150	二硫化碳	76.96	86.73	85.26	79.57	80.16	82.37	81.84	28.3
	2%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	218.94	213.54	198.49	214.51	223.43	228.11	216.17	74.4
	5%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	242.29	246.40	246.70	228.66	252.32	249.71	244.35	84.0
	10%异丙醇-二硫化碳混合溶剂	284.16	278.64	291.25	282.05	282.05	270.26	281.40	96.7

2.2 色谱柱条件的选择

2.2.1 色谱柱的选择 本方法采用大口径INNOWAX(聚乙二醇)柱替代FFAP(硝基对苯二酸改性的聚乙二醇)柱,同样适用于极性化合物的分离,实验结果表明,异佛尔酮的峰形对称,色谱分离效果良好,不拖尾。

2.2.2 程序升温的选择 由于选用了混合解吸溶剂,为避免混合溶剂中可能存在的干扰物质在色谱分离条件下对异佛尔酮的干扰,本方法改变标准方法中160℃恒温的色谱条件,将初始柱温降为100℃,保持2 min,解吸液中二硫化碳及异丙醇等低沸点物质出峰后,再按15℃/min升温至220℃,此过程中异佛尔酮保留时间约为6.4 min,与工作场所空气中可能存在的其他干扰物质均分离良好(图1)。

2.3 方法的线性范围及检出限

异佛尔酮浓度在0.28~400 mg/L范围内呈线性关系,回归方程为 $\hat{y}=1.947x-0.904$,相关系数 $r=1.0000$ 。本方法中以浓度为0.40 mg/L的异佛尔酮标准溶液重复进样10次,其峰面积的3倍标准差对应的浓度值为检出限0.084 mg/L,10倍标准差为定量下限0.28 mg/L,异佛尔酮的最低检出浓度为0.034 mg/m³,最低定量浓度为0.11 mg/m³(以采集2.5 L空气样品计)。

2.4 方法的精密度和准确度实验

取54根空白活性炭管,按“2.1.3”中方法配制成进样浓度分别为10、60、150 mg/L的加标样品各18个。于室温下保存,分别于当天、第3天和第5天测定,批内、批间相对标准偏差分别为3.9%、4.2%、

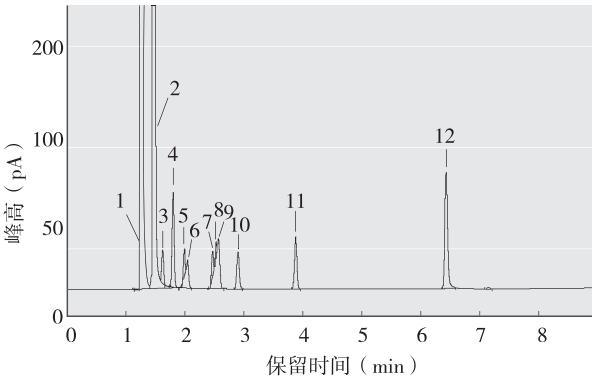
2.7%及8.6%、4.7%、3.5%,方法重现性良好。

2.5 稳定性实验

取72根空白活性炭管。按“2.1.3”中方法配制成进样浓度分别为10、60、150 mg/L的加标样品各24个,于室温下保存,分别于当天,第3、5、7、10、14天,各解吸测定4个样品并取平均值,以加入当天的测定值为准,计算下降率。结果显示,室温条件下保存的低浓度样品中异佛尔酮第10天测定平均值,下降率为9.41%<10%。因此,方法采集样品中异佛尔酮至少可在室温下可保存10 d。

2.6 干扰实验

本法将可能与异佛尔酮共同存在的挥发性有机物进行了分离。由图2可见,分离效果很好,互不干扰。



[注]1: 二硫化碳, 1.24; 2: 异丙醇, 1.46; 3: 苯, 1.61; 4: 甲基异丁基甲酮, 1.79; 5: 甲苯, 1.98; 6: 乙酸丁酯, 2.03; 7: 乙苯, 2.46; 8: 对二甲苯, 2.52; 9: 间二甲苯, 2.56; 10: 邻二甲苯, 2.89; 11: 环己酮, 3.87; 12: 异佛尔酮, 6.42。

图2 异佛尔酮共存物的分离图

3 讨论

在对异佛尔酮检测方法 GBZ/T 160.55—2007《工作场所空气有毒物质测定 脂肪族酮类化合物》^[2]的实际应用中发现,以非极性溶剂二硫化碳为解吸溶剂,对活性炭管采集的异佛尔酮解吸效率<70%,尹江伟等^[4]等采用与异佛尔酮结构类似的,可由同种前体化合物4-甲基-3-戊烯-2-酮,加氢制备而成的极性溶剂甲基异丁基甲酮替代二硫化碳作为解吸溶剂,将活性炭管中异佛尔酮的解吸效率提高至80%以上。然而,二硫化碳作为活性炭管采样的最常用解吸溶剂,广泛应用于工作场所空气中有害物质监测的相关标准方法中,也是异佛尔酮检测方法中的推荐解吸溶剂^[2-3]。本方法参考 GBZ/T 160.48—2007《工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物》^[5]解吸溶剂的选择原理,选用在二硫化碳溶剂中添加极性溶剂的方法,改善活性炭管中异佛尔酮的解吸效率。

本研究通过选择10%异丙醇-二硫化碳混合溶剂,作为活性炭管中异佛尔酮的解吸液,解决了二硫化碳解吸液解吸效率偏低的问题,解吸效率达到87%以上,平均解吸效率为92.6%,方法的线性、精密度、解吸效率、检出限等指标均满足 GBZ/T 210.4—2008《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》^[6]要求,可应用于工作场所空气

中异佛尔酮的测定。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1—2007 工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.55—2007 工作场所空气有毒物质测定 脂肪族酮类化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [3] NIOSH. Isophorone: method 2508 [EB/OL]. (1994-08-15) <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2508.pdf>.
- [4] 尹江伟, 李行方, 吴礼康, 等. 气相色谱法测定工作场所空气中异佛尔酮样品解吸方法改进[J]. 中国职业医学, 2013, 40(2): 167-168.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.48—2007 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 210.4—2008 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[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2009.

(收稿日期: 2014-06-25)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 王晓宇; 校对: 张晶)

【告知栏】

本刊声明

近来,本刊陆续收到作者反映,有多家网站冒用本刊名义收稿并收取高额审稿费。对此,本刊郑重声明如下:我们从未委托任何机构或个人征文,本刊唯一投稿方式是通过登录《环境与职业医学》主页 <http://jeom.scdc.sh.cn:8081>,望广大作者特别小心,谨防受骗。

《环境与职业医学》编辑部