

工作场所空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮的 TWA 测定方法

梅 勇¹, 杨 磊¹, 袁 鹏², 马晓钟², 许 斌²

(1. 华中科技大学同济医学院公共卫生学院, 湖北 武汉 430030; 2. 东风汽车公司职业病防治研究所, 湖北 十堰 442000)

摘要: 目的 建立工作场所空气中脂肪族酮类化合物丙酮、丁酮、甲基异丁酮的时间加权平均浓度 (TWA) 气相色谱测定方法。方法 通过活性炭管采样, 溶剂解吸气相色谱法测定空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮。按照工作场所空气中毒物检测方法研制规范的要求进行实验研究, 并对其测定条件和气相色谱条件进行优化选择。结果 方法线性范围为丙酮 0.02~1.0 mg/ml, 丁酮 0.015~1.5 mg/ml, 甲基异丁酮 0.025~1.0 mg/ml。相关系数介于 0.9994~0.9998 之间。检出限为丙酮 20 μ g/ml, 丁酮 15 μ g/ml, 甲基异丁酮 25 μ g/ml。相对标准偏差在 3.8%~7.0% 之间。每 100 mg 活性炭对丙酮的穿透容量为 21.6 mg、丁酮 26.9 mg、甲基异丁酮 19.8 mg。样品在活性炭管中稳定至少可保存 7 d, 方法重现性好。结论 此方法的各项指标均达到了工作场所空气中毒物检测方法研制规范的要求, 适用于测定工作场所空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮的时间加权平均浓度。由此为 2002 年新颁布的《工作场所有害因素职业接触限值》(PC-TWA) 积累丙酮、丁酮、甲基异丁酮相配套的检验方法。

关键词: 空气有毒物质; 丙酮; 丁酮; 甲基异丁酮; TWA 浓度; 活性炭管; 溶剂解吸; 气相色谱

中图分类号: R122.1 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2004)06-0359-04

Study on detection of acetone, methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone for time weighted average concentration in workplace air

MEI Yong¹, YANG Lei¹, YUAN Peng², MA Xiao-zhong², XU Bin²

(1. Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China; 2. Institute of Occupational Medicine, Dongfeng Automobile Co., Shiyan 442000, China)

Abstract: **Objective** To study a gas chromatographic (GC) detecting methods of some ketones such as acetone, methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone in workplace air for establishing their TWA concentration in China. **Method** Acetone, methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone were sampled with charcoal tube, desorbed with carbon disulfide, then analyzed with GC. All the processes were based on the national guidelines for the determination of toxic substances in workplace air and the determination and chromatography conditions were optimized, too. **Result** The linear limits of the method were: acetone 0.02—1.0 mg/ml, methyl ethyl ketone 0.015—1.5 mg/ml, methyl isobutyl ketone 0.025—1.0 mg/ml; the correlation coefficients ranged from 0.9994 to 0.9998; the minimum detection limits were 20 μ g/ml, 15 μ g/ml and 25 μ g/ml, respectively. The coefficient of variation was 3.8%~7.0%. The breakthrough capacities of 100 mg charcoal for the ketones mentioned above were 21.6 mg, 26.9 mg and 19.8 mg, respectively. These ketones stored in charcoal could keep stability at least for seven days under normal conditions. **Conclusion** This method is corresponded to the Chinese national guidelines for determination of toxic substances in workplace air and it is appropriate for the determination of TWA concentration of ketones in workplace air, which offers a helpful detection technique to the newly issued national specification "Occupational exposure limits of hazardous substances in workplace".

Key words: Air toxic substance; Acetone; Methyl ethyl ketone; Methyl isobutyl ketone; TWA concentration; Activated charcoal tube; Dissolvent desorption; Gas chromatography

时间加权平均容许浓度 (permissible concentration-time weighted average, PC-TWA) 是在国外职业卫生标准中常用的容许接触限值 (permissible exposure limit, PELs)^[1], 是指以时间为权数规定的 8 h 工作日的平均容许浓度。时间加权平均浓度 (time weighted average,

TWA) 表示用个体采样或定点区域采样监测一个工作日 (8 h) 测得的有害因素的时间加权平均浓度, 是一个监测结果数据, 它用来判断工作场所有害因素是否符合职业接触限值 (occupational exposure limit, OEL) 中 PC-TWA。不能将 "TWA" 混同并取代 "PC-TWA" 作为 "时间加权平均容许浓度" 的英文缩写, 就好比不能将一块布料混同并取代一把尺子一样^[2]。我国职业卫生标准自上世纪 50 年代以来采用最高容

收稿日期: 2004-04-23; 修回日期: 2004-06-14

基金项目: 卫生标准课题资助 (3-99-751)

作者简介: 梅勇 (1966—), 男, 湖北鄂西人, 硕士, 研究方向: 职业环境监测。

许浓度 (maximum allowable concentration, MAC), 根据其短时间、大流量采样技术, 它是一种瞬时浓度。TWA 能更好地反映接触水平, 克服了忽视工人工作活动而单独考虑工作场所空气中有毒物质浓度的缺陷, 尤其适用于工人在工作期间流动性较大的行业。对工人在 8 h 工作期间仅有部分时间接触有害物质的行业, 如果仍采用 MAC 来反映工人的实际接触水平, 显然会夸大其接触水平, 也不利于其进一步研究暴露-健康效应关系。因此, 我国于 2002 年 4 月将《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79) 修订为两个标准^[3]: 即《工业企业设计卫生标准》(GBZ1-2002) 和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ2-2002)。后者重点规定了有害因素的接触限值, 新标准的重要变动在于提出了化学因素的职业接触限值分为 PC-TWA、MAC 和短时间接触容许浓度 (permissible concentration-short term exposure limit, PC-STEL) 三类具体限值^[3], 且 PC-TWA 实际上成为我国卫生标准的主体性限值。我国过去 50 年来一直采用的都是与 MAC 相应的监测方法和检测手段, MAC 的采样器材、采样方法不能满足 8 h TWA 的采样要求。目前我国 TWA 检测方法和检测手段还处于起步阶段, 检测方法研究相对滞后, 随着 GBZ2-2002 的颁布, 现阶段必须加快研究和建立与 PC-TWA 相配套的检测方法, 用现有的仪器和实验条件寻求适合我国职业接触限值 (PC-TWA) 的分析方法, 具有重要的现实意义。

脂肪族酮类化合物是无色易挥发的液体, 作为有机溶剂广泛用于纤维、涂料、制药、化妆品和合成橡胶工业。对人的眼、鼻、咽喉有刺激作用, 长期接触可致皮炎^[4]。我国已制定了丙酮的接触限值^[3] PC-TWA 为 300 mg/m³, 丁酮为 300 mg/m³, 未制定甲基异丁酮的接触限值。美国制定的甲基异丁酮 PC-TWA 为 50 ppm。本文研制了空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮的 TWA 浓度气相色谱测定方法。

1 材料和方法

1.1 原理

空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮用活性炭管采集, 二硫化碳解吸后进样, 经色谱柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 以峰面积定量。

1.2 仪器

活性炭管: 溶剂解吸型, 管长 80 mm, 内径 4.0 mm, 外径 6.0 mm, 前段装 100 mg 活性炭, 后段装 50 mg 活性炭 (江苏省建湖县电子仪器二厂提供)。空气采样器: TWA-300 型低流量空气采样器 (江苏省建湖县电子

仪器仪表厂生产), 流量范围 20~50 ml/min。比色管 5.0 ml。容量瓶 10 ml。微量注射器: 10 μ l、5 μ l、1 μ l。气相色谱仪: GC-14C 型, 日本产; 氢焰离子化检测器。仪器操作条件: 色谱柱 2 m $\times$ 4 mm, 不锈钢柱; FFAP: 6201 担体=10:100。柱温 90 $^{\circ}$ C, 汽化室和检测室温度 180 $^{\circ}$ C, 载气 (氮气) 流量 30 ml/min。N2000 数据工作站: 浙江大学智能工程研究所提供。

1.3 试剂

二硫化碳: 色谱鉴定无干扰杂峰。标准溶液: 于 3 支 10 ml 容量瓶中, 各加约 5 ml 二硫化碳, 准确称量后, 用微量注射器分别加入 10 μ l 丙酮、丁酮、甲基异丁酮, 再分别准确称量, 用二硫化碳稀释至刻度, 分别由两次称量之差计算出其浓度, 为标准溶液。

1.4 采样

样品采集: 在采样点, 打开活性炭管两端, 以 50 ml/min 流量采集 1~8 h 空气样品。采样时根据现场待测物浓度和活性炭管的穿透容量估算采样时间, 在每支活性炭管穿透前更换炭管, 以保证采集到整个工作班 (8 h) 的样品, 测定 TWA 浓度。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置于清洁容器内运输和保存。

空白对照试验: 现场打开活性炭管, 但不抽取空气, 带回实验室, 与样品同时分析, 作为空白对照。

1.5 分析步骤

1.5.1 样品处理 将采过样的前、后段活性炭分别放入比色管中, 各加入 1.0 ml 二硫化碳, 塞紧管塞, 振摇 1 min, 置 37 $^{\circ}$ C 恒温箱, 解吸 30 min 以上。解吸液供测定。

1.5.2 标准曲线的绘制 用二硫化碳稀释标准溶液成表 1 所列标准系列, 参照仪器操作条件, 将气相色谱仪调节至最佳状态, 分别进样 1.0 μ l, 测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰面积均值分别对丙酮、丁酮、甲基异丁酮浓度 (μ g/ml) 绘制标准曲线或回归曲线。

表 1 丙酮、丁酮、甲基异丁酮标准系列 μ g/ml

管号	0	1	2	3	4
丙酮	0.0	200	400	600	800
丁酮	0.0	200	400	600	800
甲基异丁酮	0.0	200	400	600	800

1.5.3 样品测定 用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照的解吸液; 测得的样品峰高或峰面积减去空白对照的峰高或峰面积, 由标准曲线或回归曲线得丙酮、丁酮、甲基异丁酮浓度 (μ g/ml)。

1.6 计算

按下式计算空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮浓度,

$$C=\frac{(C_1+C_2)\times V}{V_0\times D}$$

式中: V ——解吸液的体积, ml; V_0 ——换算成标准状况下的采样体积, L; D ——解吸效率, %; C ——空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮的浓度, mg/ m^3 ; C_1 、 C_2 ——分别为测得的前后段解吸液中丙酮、丁酮、甲基异丁酮浓度, $\mu\text{g/ml}$.

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

选择通用柱 FFAP 柱作为应用柱, 对柱温、检测器的温度、汽化室的温度、载气流量等因素进行对比实验, 选择最佳条件。当柱温为 90 $^{\circ}\text{C}$ 、汽化室和检测室温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 、载气流量为 30 ml/min 时, 对丙酮、丁酮、甲基异丁酮分离较好, 结果见图 1。

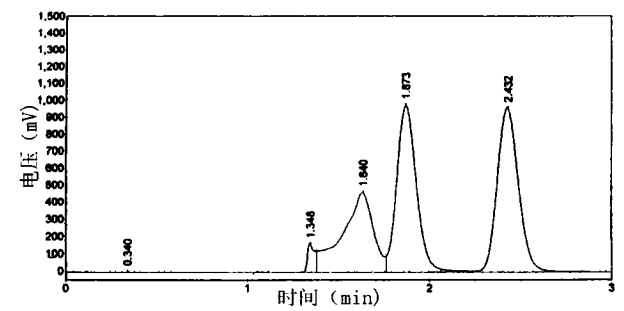


图 1 二硫化碳解吸丙酮、丁酮、甲基异丁酮色谱图

2.2 方法的线性范围及检出限^[5,6]

丙酮测定范围在 0.02~1.0 mg/ml、丁酮为 0.015~1.5 mg/ml、甲基异丁酮为 0.025~1.0 mg/ml 之间呈线性关系, 峰面积均值 (μV) 对标准液浓度 ($\mu\text{g/ml}$) 回归, 其方程分别为丙酮 $y_1=3\,676\,x_1+8\,831.2$, $r_1=0.999\,8$, 丁酮 $y_2=4\,231.3\,x_2+6\,421.0$, $r_2=0.999\,6$, 甲基异丁酮 $y_3=4\,325.6\,x_3+7\,340.4$, $r_3=0.999\,4$ 。本方法检出限 (相当于 3 倍噪声的含量) 分别为丙酮 20 $\mu\text{g/ml}$, 丁酮 15 $\mu\text{g/ml}$, 甲基异丁酮 25 $\mu\text{g/ml}$ 。在采样 2 L 的条件下, 方法最低检出浓度为丙酮 10 mg/ m^3 、丁酮 8.5 mg/ m^3 、甲基异丁酮 12.5 mg/ m^3 。

2.3 方法的精密度实验

用丙酮、丁酮、甲基异丁酮标准液配制 3 种不同浓度的溶液, 取 1 μl 进样, 分别在 3~5 d 内重复测定 6 次, 结果见表 2。

表 2 方法的精密度实验

待测物	浓度 ($\mu\text{g/ml}$)			相对标准偏差
丙酮	200	400	600	3.8%~5.1%
	200	400	600	4.1%~5.7%
	200	400	600	4.0%~7.0%

由表 2 可见, 3 种浓度测定结果的重现性较好, 相对标准偏差控制在 10% 以内, 符合《工作场所空气中毒物检测方法研制规范》^[9] 的要求。

2.4 活性炭管对丙酮、丁酮、甲基异丁酮的穿透容量^[6,7]

在实验室毒气柜中模拟现场, 在脱脂棉上加 1~5 ml 丙酮、丁酮、甲基异丁酮, 用多台采样器同时采样, 分别于 2、4、6、8、10 h 取下活性炭管, 分别测定其前、后段含量, 当后段待测物量大于前段 5% 时, 每 100 mg 活性炭对丙酮的穿透容量为 21.6 mg, 丁酮为 26.9 mg, 甲基异丁酮为 19.8 mg, 穿透容量大于文献报道值^[6,8]。若丙酮、丁酮、甲基异丁酮按职业接触限值 (PC-TWA) 左右浓度同时存在 (分别为 300 mg/ m^3 , 300 mg/ m^3 , 50 mg/ m^3), 以 50 ml/min 流量采样, 估算活性炭管可采集 22 h。实际现场有湿度差异、干扰物存在, 实验表明, 当空气中待测物浓度为 48.5~217.6 mg/ m^3 时 (表 5), 6 h 更换一次活性炭管未见穿透。

2.5 丙酮、丁酮、甲基异丁酮的解吸效率试验

取 18 支活性炭吸附剂管, 分 3 组, 每组 6 支, 分别加入丙酮、丁酮、甲基异丁酮各 1 μl 、2 μl 、3 μl , 放置过夜, 用 1 ml 二硫化碳解吸, 测定每支炭管的待测物含量, 结果见表 3。

表 3 丙酮、丁酮、甲基异丁酮解吸效率实验

待测物	加入量 (mg)	测定次数	平均测定量 (mg)	平均解吸效率 (%)	相对标准偏差 (%)
丙酮	1.0	6	0.8290	82.9	4.2
	2.0	6	1.726	86.3	2.8
	3.0	6	2.673	89.1	2.5
丁酮	1.0	6	0.9020	90.2	4.0
	2.0	6	1.860	93.0	3.4
	3.0	6	2.829	94.2	2.0
甲基异丁酮	1.0	6	0.8641	86.4	5.7
	2.0	6	1.810	90.5	4.0
	3.0	6	2.781	92.7	2.6

在本方法条件下, 待测物的解吸效率在 82.9%~93.0% 之间, 符合规范的要求。

2.6 丙酮、丁酮、甲基异丁酮在活性炭管中的稳定时间

取 24 支活性炭管, 每管加入 2 μl 丙酮、丁酮、甲基异丁酮, 室温放置, 分别在当天、第 3 天、第 5 天、第 7 天各测定 6 支炭管, 分别计算损失率, 见表 4。

表 4 丙酮、丁酮、甲基异丁酮稳定时间试验

待测物	放置时间	样本数	加入量 (mg)	平均测得量 (mg)	损失率 (%)
丙酮	当天	6	1.5796	1.5433	-2.3
	第 3 天	6	1.5796	1.5559	-1.5
	第 5 天	6	1.5796	1.5369	-2.7
	第 7 天	6	1.5796	1.5069	-4.6
丁酮	当天	6	1.6122	1.5799	-2.0
	第 3 天	6	1.6122	1.5525	-3.7
	第 5 天	6	1.6122	1.5348	-4.8
	第 7 天	6	1.6122	1.5203	-5.7
甲基异丁酮	当天	6	1.5956	1.5732	-1.4
	第 3 天	6	1.5956	1.5589	-2.3
	第 5 天	6	1.5956	1.5142	-5.1
	第 7 天	6	1.5956	1.5206	-4.7

由表 4 可见, 待测物在炭管中至少可保存 7 d, 损失率在 1.5%~5.7% 之间。

2.7 采样效率试验

在实验室毒气柜中模拟现场, 加入适量丙酮、丁酮、甲基异丁酮, 用溶剂解吸型活性炭管分别以 200 ml/min 和 30 ml/min 的流速采样, 按分析步骤测定前后两段活性炭管中丙酮、丁酮、甲基异丁酮浓度, 并计算活性炭管的采样效率, 见表 5。结果表明, 当空气中待测物浓度在 48.5~217.6 mg/m³ 时, 活性炭的采样效率为 99.81%~100%, 均符合规范要求。

2.8 现场应用

用本法对某方向盘厂生产场所内的 3 个不同作业点进行了定点 TWA 监测, 8 h TWA 浓度范围分别为: 丙酮 64.5~83.1 mg/m³, 丁酮 17.3~19.2 mg/m³, 甲

基异丁酮未检出, 测得的结果与现场实际情况相符。

表 5 丙酮、丁酮、甲基异丁酮的采样效率

采样流速 (ml/min)	采样时间 (min)	待测物	前段浓度 (mg/m ³)	后段浓度 (mg/m ³)	采样效率 (%)
30	480	丙酮	48.5	0	100
		丁酮	74.3	0	100
		甲基异丁酮	69.7	0	100
200	20	丙酮	217.6	0.24	99.84
		丁酮	179.7	0.30	99.84
		甲基异丁酮	193.3	0.35	99.81

3 小结

本文研制的用活性炭管采集空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮, 样品经二硫化碳解吸, 经 FFAP 柱分离气相色谱测定, 其检出限、线性范围、精密性、采样效率、解吸效率、穿透容量、样品保存稳定性等检测性能指标均符合工作场所空气中毒物检测方法的研制规范要求, 可作为工作场所空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮的时间加权平均浓度 (TWA) 检测方法应用。

参考文献:

[1] 杨磊, 易桂林. 我国劳动卫生标准接触限值的研究进展和问题 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2003, 21 (4): 317-319.
[2] 庞应发, 刚葆琪. 关于卫生标准编写中一些问题的商榷 [J]. 工业卫生与职业病, 2002, 28 (1): 50-51.
[3] GBZ 2-2002, 工作场所有害因素职业接触限值 [S].
[4] 夏元洵. 化学物质毒性全书 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991. 369-394.
[5] NIOSH Manual of analytical methods [M/CD]. Fourth Edition. 1994. METHOD 1300.
[6] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003. 197-199, 398-402.
[7] 于秀兰, 李王杰, 王应欣. 一种测定固体吸附剂穿透容量的简便方法 [J]. 工业卫生与职业病, 1989, 15 (6): 369-370.
[8] 陈卫, 刘桂华. 工作场所空气中丁酮的热解吸气相色谱测定方法 [J]. 劳动医学, 2001, 18 (1): 45-46.

(上接第 349 页)

损伤中的应用研究 [J]. 海军医学杂志, 2003, 24 (2): 184-186.
[5] 顾勤明, 汪雪生, 徐燕英. γ-射线对淋巴细胞 DNA 的损伤 [J]. 职业与健康, 2003 19(10): 3-5.
[6] 洪承蛟, 童建, 王静, 等. 碱性单细胞凝胶电泳检测辐射诱发的外周血淋巴细胞 DNA 损伤 [J]. 中华放射医学与防护杂志, 2001, 21 (1): 28-29.
[7] Ikushima T, Antomi H, Morise J, et al. Radioadaptive response: efficient repair of radiation induced DNA damage in adapted cells [J]. Mutat Res. 1996, (2): 193-198.
[8] McCurdy D, Tail Q, Frias S, et al. Delayed repair of DNA damage by ionizing radiation in cells from patients with juvenile systemic lupus

erythematous and rheumatoid arthritis [J]. Radiat Res. 1997, (1): 48-54.
[9] Lankinen MH, VIL POIM, VIL PO JA, et al. UV and gamma irradiation induced DNA single strand breaks and their repair in human blood granulocytes and lymphocytes [J]. Mutat Res. 1996, (1-2): 31-38.
[10] Betti C, Davini T, Giannesi L, et al. Microgel electrophoresis assay (comet test) and SCE analysis in human lymphocytes from 100 normal subjects [J]. Mutat Res. 1994, 307: 323-333.
[11] 范雪云, 李全开, 姚三巧, 等. 射线对人体淋巴细胞 DNA 损伤效应的研究 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2002, 20 (6): 306-307.