

应用热脱附技术监测职业暴露

职业暴露监测简介

职业卫生从其广义范畴讲,是对工作过程中出现的健康风险的识别、评估及控制,一名训练有素的卫生学家需要了解从健康安全法规到毒理学、危险品、物理因素、暴露评估以及暴露控制策略等一系列学科的知识。从某种程度上讲,职业卫生与所有工作场所均有关系,尽管在现实生活中更多应用于存在明显健康风险的环境。这些环境可从具有噪音危险的呼叫中心到处理大量不同毒性物质的化学机构。用于管理人体暴露在化学物质中的法规 and 实际尺度会因各个国家管理区域的不同而有所不同,在英国,采用由健康安全局 (HSE) 制定的危害健康物质控制 (COSHH) 法规 (<http://www.hse.gov.uk/coshh/>), 该法规建议使用有效、适当的职业卫生技术来评估雇员暴露在对健康有害物质中的数量。暴露监测在英国职业卫生的出现与演化过程中充当了重要角色,并已成为识别、评估及控制理念中“评估”阶段的关键元素。在对某一工作环境进行初始评估时,监测通常负有重大意义,它将提供量化证据以有助于开发安全的暴露控制策略。为演示是否已实现适当的暴露控制以及控制是否一直有效,可能需要重复进行后续监测。

作者

N. Plant and C. Keen
Health & Safety Laboratory
Analytical Sciences
Buxton, Derbyshire, SK17 9JN, UK

A. Tipler
PerkinElmer Life and
Analytical Sciences
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484 USA

实际上, 暴露监测通常指在工人的呼吸区安装有采样设备的个体采样, 以此估计测量期间内吸入暴露气体的平均值。对气体或蒸汽的采样可通过使用主动(抽吸)或被动(扩散)采样的方式来进行。除个体采样技术外, 也可以使用直读手持仪器或比色管来采样, 但这无法提供对吸入暴露气体的直接测量结果, 且必须谨慎使用。此类技术经常被缺乏经验者误用, 且可能在估计暴露数量时导致总体错误。在简单情况下, 经验丰富的职业卫生学家多半能够在无需监测的情况下评估暴露并估定风险。但通常情况下, 工人暴露取决于过程、暴露控制及人体因素间复杂的相互影响。监测会显示符合暴露限值所需的控制的适合性。监测也在暴露建模及流行病学中扮演一定的角色。

在英国, 使用直观评估替代监测已导致在工作场所中执行的暴露监测的数量明显下降。导致此情况的原因较多, 可能还包括这样一种观念, 即监测复杂、昂贵且耗时。经验丰富的职业卫生学家应能够判断出监测的益处是否胜过这些因素。英国 COSHH Essentials“控制带”方法的引入和发展提供了依赖于物质和过程的通用控制解决方案。如果正确使用并理解 COSHH Essentials 所介绍的暴露控制要求, 就可以采取适当的暴露控制措施。看起来似乎采用建议的控制手段就无需进行监测, 但工人与流程之间复杂的相互作用却意味着频繁执行这些措施是不现实的。任何暴露控制装置在安装之后都应接受验证, 而暴露监测为此提供了最佳基础。

2004 至 2005 年间, 一专家组全面审阅了英国职业暴露限制框架, 以建立每个数字限制值的证据基础并评估现有限值是否能够确实保护健康。这导致指定工作场所暴露限制的物质数量整体下降了约 100。其中大部分是继承自美国阈限值(TLV) 列表中在英国限制使用或未知应用的物质。尽管新证据表明在将来可能恢复为同一限值或不同限值, 但目前没有要替换这些已删除限值的最新规划。任何由欧盟职业暴露限值科学委员会(SCOEL)建议的新欧洲限值通常都会被欧盟成员国直接采用, 而不会进行任何更改。比较不同国家/地区的数字限值时,

至少要了解其订立的基本原理和文件资料。某些是基于卫生因素, 而另外一些则是源自最佳实践控制。在英国 COSHH 法规的最新版本中, 澄清了最佳实践的现有要求, 并通过引入八项原则将这些要求相互结合, 这样, 无论某物质是否具有职业暴露限值, 这些要求都将适用:

- 设计并操作流程及活动以最大限度减少发射、排放及传播危害健康的物质
- 在开发控制措施时考虑所有相关暴露途径 - 吸入、皮肤吸收及摄取
- 通过采取适当的健康风险控制措施来控制暴露
- 选择最有效、最可靠的控制方法将危害个人健康物质的泄露及传播降至最低水平
- 对于无法通过其它途径实现适当暴露控制的场所, 应与其它控制措施相结合提供适当的个人防护装备
- 定期检查并查看控制措施的各个方面, 以保证其持续有效性
- 让所有雇员了解并来自雇员所使用物质的危害和风险问题、如何使用开发的控制措施等问题对其进行培训, 最大限度地降低风险
- 确保引入的控制措施不会增加健康与安全的整体风险

在英国, 实施主体是健康安全实验室(HSL) (<http://www.hsl.gov.uk/>) 所支持的健康安全局(<http://www.hse.gov.uk/>), 它提供暴露监测及诸如风险评估方法、事件调查及常规安全研究等其它服务。HSL 拥有为大范围工作场所污染开发监测方法的历史, 在生成、校正和解释涉及各种行业的职业暴露的高质量数据方面具有丰富的经验。最主要的是 HSL 长期致力于热脱附方法及其应用, 以监测工作场所中的化学蒸汽。该方法通过自动分析所遵循的简单非介入式采样过程为 HSE/HSL 持续生成暴露信息。技术方面的最新进步目前已实现了商业应用, 大大增加了为空气中挥发性物质的复杂混合物生成可靠、精确定量的可信度。

职业暴露监测技术

简单技术

使用诸如过滤器和吸附剂管等空气进样器是空气监测的通用方法。这种收集机制可能在进样器上出现沉积、吸附,甚至衍生等情况。进样器类型和分析技术完全依赖于要接受检查的分析物。在其最基本形态下,分析可能变得像计算石棉纤维数、重量测定(用于监测木制品灰尘)或改变试剂颜色一样简单。

复杂技术

对于复杂混合物或是生物监测(呼吸样品)的识别和定量,可能需要采用更加复杂的技术。监测空气中挥发性碳氢化合物时,在吸附剂管上对复杂化合物采样,然后进行热脱附分析是首选方法。该方法的关键是低温冷凝阶段,在这一阶段中将一级脱附步骤中释放的分析物重新收集到处于极低温度下的二级吸附床上。这使原本已广泛分布于采样管吸附床的分析物可以在冷却的捕集阱上形成很窄的带状分布,在这些分布位置,二级热脱附可在毛细管气相色谱仪(GC)色谱柱上“进样”分析物。分离情况取决于分析物的物理性质和所使用的色谱柱类型。尽管也可使用其它检测方法,但通常包括质谱仪(MS)、火焰离子化检测器(FID)或电子捕获检测器(ECD)。质谱仪的好处是可使用离子片段高灵敏度地分辨和量化共同洗脱出来的物质。与室温监测不同的是,在工作场所中所关注物质通常要么是以高于其它污染物的浓度存在,要么是没有明显的共同洗脱物质。在这些情况下,可能不需要使用质谱仪,首选的方法是使用火焰离子化检测器,它可在很广的动态范围内提供良好的线性和稳定响应,因此也易于校正和维护。

热脱附方法的回收率通常 > 95%,前提是假定分析物热稳定性良好,且使用了正确的分析条件。这是与溶剂脱附相比的一个优势,特别是对于活性碳上的极性化合物,(假定溶剂脱附不能完全回收,且在性能标准液中允许低至 75%)。溶剂脱附的另一个缺点是允许在实验室测试中建立符合 75% 准则,这对于湿度和浓度可能影响脱附效率的所有方法未必均有必要。此外,热脱附不需要有害的溶剂洗脱分析物,也不会造成溶剂峰掩盖目标分析物。通过最少的必要制备,显著减少了处理错误,并维护了较高的样品通量。

热脱附应用

应用的领域和范围

热脱附提供了快速、可靠地指示工作场所中空气蒸汽浓度的便利。该技术适用于被动(扩散)和主动(抽吸)采样。热脱附还可用于直接分析固体、颗粒或药签以及稀释的液体。

该方法建议对于不同范围的挥发性有机化合物(VOC)使用不同的吸附剂。例如, Tenax[®] 适用于从庚烷到癸烷的脂肪烃以及从甲苯到三甲基苯的芳烃化合物。它还适用于酯、甲酮、氯化的碳氢化合物、乙醇、类似挥发性的醚以及某些高沸点化合物。极易挥发的物质可使用诸如 Chromosorb[®] 106、Carboxens 或其它形态的活性碳等更强的吸附剂进行采样。如果已知其扩散吸收率且其热空白很小,也可使用这些指定吸附剂以外的其它吸附剂。

可用浓度范围的上限由吸附剂的吸附能力以及气相色谱仪的色谱柱和检测器的线性动态范围来设置。在这种情况下,管的吸附能力必须从分析物总数、进样器同时保留所有分析物的能力的角度进行考虑。在主动采样中,样品管保留分析物的能力表述为在分析物将分解并丢失时的保留量或安全进样量。可用范围的下限取决于检测器噪音及分析物空白溶液。该方法还要求在脱附之前进样器上残留最少量的水,因此当操作员在高湿度环境中使用亲水性吸附剂时必须格外小心。

挥发性有机化合物在 Tenax® 上的长期稳定性很好, 对于非极性烃最多可持续数年。VOC 在 Chromosorb® 106 或其它吸附剂上的稳定性则不像所记录的那样理想, 但通常可用于长达数周以存储测试为基础的情况。

方法

简介

本部分将概述要求的采样方法以及诸如流速和温度等常规仪器条件。英国卫生与安全实验室已在危险物质测定的系列方法 (MDHS) 中制定了具体方法。与热脱附尤为相关的是 MDHS 80 方法, 空气中的挥发性有机化合物 - 使用扩散固体吸附剂管、热脱附和气相色谱仪进行的实验室方法。MDHS 系列中发布的其它方法也与热脱附有关。包括 MDHS 53、63、72、88、89 和 96 方法, 访问 HSE 网站可查看这些方法, 网址为 http://www.hsl.gov.uk/publications/mdhs_list.htm。COSHH 法规要求可能暴露在对健康有害物质中的人员应被告知适当足够的信息、指示并接受培训。还包括一项要求, 即评估由于在涉及危害健康物质的工作中所产生的健康危害, 以及防止或控制暴露此类物质环境中。英国的雇主也因此必须确保在允许雇员执行该方法中所述的任何过程之前完全符合 COSHH 法规的要求。

原则

为化合物或要采样的混合物选择适当的吸附剂 (可能需要多个管)。对于扩散采样, 采样速率必须已经过验证, 通常在标准大气中执行一级校正来验证。珀金埃尔默型扩散管上的采样速率值 (有效吸收速率) 可在 ISO 16017-2、ASTM D6196-03、MDHS 80 (UK HSE) 方法和通讯稿 *The Diffusive Monitor*, 8 (1996) 中查到。这四种发行物中的数据在很大程度上重叠, 因为它们来自同一来源。对于室温苯验证数据, 最佳来源为 EN 14662-4。

将扩散进样器暴露在空气中, 以测量一段时间。有机化合物蒸汽由于扩散而在管中下移, 并被收集到吸附剂上。也可以主动抽吸。所收集的蒸汽由于加热而脱附, 此时通过惰性载气将其传输到配有适当毛细管柱和火焰离子化检测器的气相色谱仪中。

吸附剂

有大量的吸附剂可用, 例如多孔聚合物、石墨化碳以及碳分子筛。下面列出了两种最常用的吸附剂。

- **Tenax®**: Tenax® 多孔聚合物吸附剂 (颗粒大小为 0.18-0.25 mm; 60-80 目), 使用之前在 250 °C 的惰性气体环境中加热来进行预处理。Tenax® 有多种型号, 包括 Tenax® TA 和 Tenax® GR (石墨化)。
- **Chromosorb®**: Chromosorb® 多孔聚合物吸附剂 (颗粒大小为 0.18-0.25 mm; 60-80 目), 使用之前先在 190 °C 的惰性气体环境中加热来进行预处理。Chromosorb® 有多种型号, 包括 Chromosorb® 102 和 106。Chromosorb® 106 可在 250 °C 条件下进行处理。

样品收集

通过使用扩散盖替换采样端的密封盖来选择和暴露相应的吸附剂管, 这必须进行适当的密封以确保正确的空气间隙以及连续的正确采样速率。不要移除非进样端的密封盖。当用于个体采样时, 该管应安装在工人的呼吸区内, 例如安装到翻领上。管的方向不会对采样产生明显的影响。当用于固定位置采样时, 要选择适当的采样位置。如果样品可能受到雨淋, 固定管时应将管的封闭端朝上, 以避免收集到雨水。采样阶段结束时, 请更换密封盖。样品空白溶液应使用与采样管相同的管, 并对它们执行除实际采样阶段以外与样品管相同处理过程来制备。

校准标准液

标准液通常在适当浓度的甲醇中制备，然后在氮气流下注射到相应的吸附剂中，使用氮气流是为了清除多余的甲醇，进而保留校正分析物。清除量将根据吸附剂类型的不同而有所不同，这是因为甲醇的保留量不同。在某些情况下，残留的甲醇可导致检测器中所记录响应出现变化，因此，至少要移除其总量的 99.9%。替代方法是使用通过标准大气法制备的标准液。也可以购买这些标准液（如有必要）。在这种情况下，主要优势是校正管与样品管的装载方式相同。

分析

吸附剂管置于兼容的热脱附仪器中。清除管中的空气以避免由于吸附剂或气相色谱填充物的热氧化而出现假色谱信号。然后对管进行加热，以置换传输到气相色谱仪中的有机蒸汽。脱附的样品占据若干毫升气体体积，通过使用辅助吸附剂和冷却的捕集阱可将其浓缩。

应选择脱附条件，以便于样品管中的脱附充分进行以及辅助捕集阱中不会出现样品丢失。表1中显示了PerkinElmer®TurboMatrix™ 650 ATD 热脱附仪在通过Tenax® TA 测定甲苯时所使用的典型参数。

可将多种毛细管柱用于碳氢化合物的分析，具体选择将主要取决于所存在的可能干扰色谱分析的化合物（如果有）。此处所报告的测试使用了具有厚薄膜（1 μm）BP-1 固定

相的50 m x 0.22 mm 熔硅色谱柱。气相色谱仪柱温箱的温度控制程序使用了 5 °C/分钟的速率使用温度从 50 °C 上升到250 °C。常见的备用选择是 60 m x 0.32 mm Vocol 色谱柱，其典型操作条件为 100 °C (0.5 分钟)；5 °C/分钟 180 °C (3.5 分钟)；2 °C/分钟 200 °C (2.5 分钟)；4 °C/分钟220 °C (2.5 分钟)。

定量

通过参照在甲醇中制备的校准标准液或通过标准大气法确定的已回收量可解释为质量或体积浓度。对于活性样品，该值表示浓度，通过除以样品体积得到。对于扩散样品，要求进样速率常量。

- 扩散气体样品中分析物的质量浓度

通过使用为稀释管标准液制备的校正图计算样品中有机蒸汽的重量（μg）。并计算空白溶液管中有机蒸汽的重量。则：

$$\text{空气中有机蒸汽的浓度 (mg m}^{-3}\text{)} = \frac{1000 (m - m_{\text{空白溶液}})}{U' \times t}$$
 其中

m = 样品管中的有机蒸汽重量（μg）

m_{空白溶液} = 空白溶液管中的有机蒸汽重量（μg）

U' = 吸收速率（ml 分钟⁻¹）

t = 暴露时间（分钟）

表 1. 仪器参数。

温度设置	(° C)	时间设置	(分钟)	分流速度	(ml/分钟)
阀	225	吹扫	1	进口分流	71
传输线	225	一级脱附	7	出口分流	30
一级脱附	250	捕集阱持续时间	2	脱附流量	21
捕集阱低温	-30	循环时间	35	色谱柱流量	1.2
二级脱附	300				
加热速率 (° C/秒)	99				
其它参数					
模式: 2 阶段脱附					
进样: 1					
恒定流速方法					

要表述降低到特定温度的浓度和压力条件, 则:

$$C_{\text{校正}} = C \times \frac{101}{P} \times \frac{T}{298} \quad \text{其中:}$$

P 为所采样空气的实际压力, 单位为 kPa;

T 为所采样空气的实际温度, 单位为开尔文。

- 扩散气体样品中分析物的体积浓度

所采样空气中有有机蒸汽的浓度也可以用 ppm 表示。

$$\text{空气中有有机蒸汽} = \frac{1000 (m - m_{\text{空白溶液}})}{U \times t} \quad \text{其中}$$

U = 吸收速率 (ng ppm⁻¹ 分钟⁻¹)

ml 分钟⁻¹ 和 ng ppm⁻¹ 分钟⁻¹ 中的吸收速率通过以下等式相关联:

$$U' \text{ (ml min}^{-1}\text{)} = U \text{ (ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} \frac{24.5}{MW} \times \frac{T}{298} \times \frac{101}{P}$$

24.5 = 298 K 和 101 kPa 时的摩尔体积 (升)

MW = 挥发性有机化合物的分子量

T = 采样空气的温度 (单位: 开尔文)

P = 采样空气的压力 (单位: kPa)。

数据质量

质量控制

使用此方法时应采用相应级别的质量控制。通常, 完全的质量控制过程是验证新方法的一部分, 包括对一组6个或更多质量控制管进行分析。脱附效率经验证后应为100%, 并严格地检查校正结果以确保准确性。可确定质量控制管与预期结果的偏差, 最多不应超过4%, 否则应采取纠正措施。(注意, 实际应用时可采用其它通过/失败条件, 这取决于特定结果是否满足具体用途。) 在所有后续分析序列中, 应分析一或多个已知参照控制管, 如有可能, 还应监测仪器性能趋势。

WASP 熟练度测试计划

强烈建议分析人员参加外部质量保证计划, 例如由 HSL 管理的工作场所分析熟练度计划 (WASP)。有关该计划中所涵盖分析物的完整范围的信息, 可访问 <http://www.hsl.gov.uk/proficiency-testing/index.htm> 或向以下地址发送电子邮件: Proficiency.Testing@hsl.gov.uk。此计划受到 ISO 17025 鉴定机构的认可, 其中包括在工作场所的热脱附管上分析芳香烃。参与者将按照计划流程中所述的工作指数分成不同的级别。安装到环境范围中的热脱附管也可用于 WASP 补充计划 - EnACT (环境分析化学测试)。

扩散吸收速率

未在之前提及的源中列出的物质的近似值, 可通过使用 U_{ratio} 和 V_g 之间的经验关系得出。 U_{ratio} 是用有效吸收速率 U_{eff} 除以理论吸收速率 U_{th} 得到的, 而 V_g 是动态特定保留体积。VOC 在珀金埃尔默型进样器上的吸收速率不会受到周围空气流动的明显影响, 但前提是低于约 0.01 m s⁻¹ 的最小值。当环境温度升高时, 苯的吸收速率会略微降低, 总计约为 0.0008 ml 分钟⁻¹ (°C)⁻¹ 或 0.2% (°C)⁻¹。预期其它化合物在温度变化时吸收速率也会出现类似的变化。在 20 °C 时, 多孔聚合物的采样速率一般不会受到高达 95% RH 的湿度影响。不会受到以相似浓度同时存在的己烷、庚烷、癸烷和二甲苯, 不会明显影响接近工作场所暴露限值的多孔聚合物上甲苯的采样速率。

热脱附仪器

1982 年引入了第一台自动化热脱附仪器 - 珀金埃尔默 ATD50, 它专为支持工业卫生应用而设计。在过去的 25 年中, 尽管技术已经得到了显著提高, 但基本原理仍与以前相同。技术提高主要致力于允许热脱附仪器用于更广范围的用途, 例如环境监测、材料测试、司法工作以及建筑物测试。工业卫生仍是热脱附最重要的应用领域之一, 热脱附技术仍较其它技术具有显著优势。

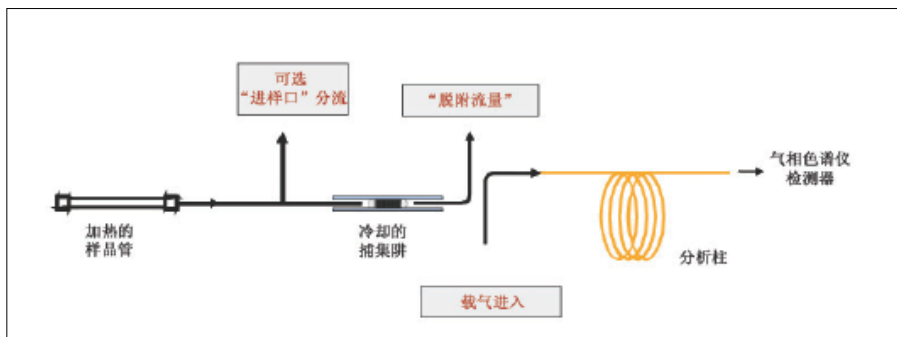


图 1.2 阶段热脱附分析的第一步。

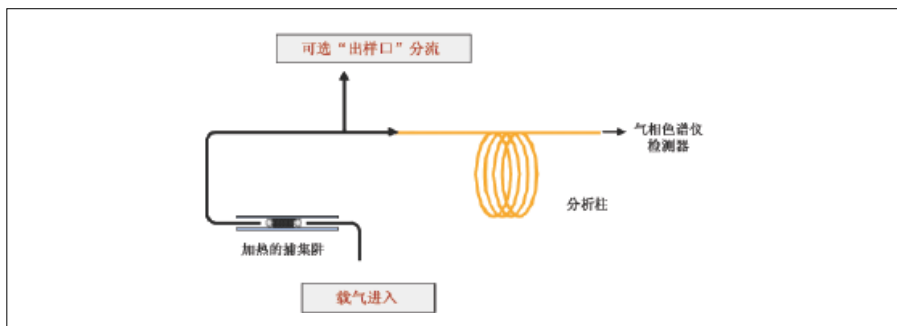


图 2.2 阶段热脱附分析的第二步。

术语“热脱附”通常指二级热脱附技术。第 1 步涉及加热样品管及使用载气流将气化分析物运送到通常已冷却的小吸附剂捕集阱中。该捕集阱收集并聚集分析物。在第 2 步中，将捕集阱迅速加热，随后载气将脱附的分析物以窄带的形式运送到气相色谱仪中以供分离、定性和定量。图 1 和图 2 介绍了典型级热脱附分析的主要步骤。

工业卫生学家主要担心的一个问题是样品管仅提供单一结果。如果仪器出现任何问题，则结果将完全丢失。

为此，现代化仪器已新增了大量功能以提高可靠性和为用户提供有关分析完整性的更详细信息。珀金埃尔默 TurboMatrix 650 ATD 就是一个很好的例子，它经过多年开发能够帮助实验室获得更理想、更可靠的数据。以下几节介绍某些特性以及这些对于工业卫生学家的潜在益处。

全面的泄漏测试

系统中的任何气体泄漏都代表样品的潜在损失以及对分析结果的相应影响。为确保系统无泄漏，每个管和管路系统在每次分析前都会自动进行泄漏测试。只有当确定系统无泄漏时，才会继续进行分析。因此，只有系统完全无泄漏才会对重要和独有的样品进行分析。

电子气路控制 (PPC)

电子气路控制的出现不仅简化了仪器的设置和使用方式，还增加了始终监控压力和流速的功能。因此，如果系统中有任何的泄漏、堵塞或者其它任何气路故障，将自动对系统进行检测并将保存剩余的样品。

样品重新收集

现在已经开发出了新技术，可以将原始样品的一小部分返回到最初或新的样品管中。这解决了工业卫生学家的一个主要担忧，因为现在可以对相同的试管样品进行二次（深入）分析。

样品管阻抗测试

通过测量整个吸附剂床中的压力降，可以在分析时自动确定每个样品管和捕集阱的填充物完整性。填充物的任何移动、破碎、压缩或损失都能够通过指定载气流速的压力降的变化来检测。此功能允许用户在正常分析条件下对样品管的状态进行质量控制检查，并且评估其是否适合继续使用。

有关这些功能和其它功能的详细信息，请访问以下技术资料，网址为 www.perkinelmer.com/gclibrary：

- TurboMatrix 650 ATD 热脱附仪样品重新收集
- TurboMatrix 650 ATD 热脱附仪的样品管和捕集阱阻抗测试

TurboMatrix 650 ATD 热脱附仪验证

简介

仪器制造商珀金埃尔默已与 HSL 进行了接洽, 并且要求其对新到的 TurboMatrix 650 ATD 进行试用和客户接受测试。此装置和配有火焰离子检测器 (FID) 的 Clarus® 气相色谱仪(GC) 以及计算和软件附件, 均由珀金埃尔默提供。HSL 和珀金埃尔默达成了测试协议来探索此仪器的新功能。以下标题简要说明了最相关的领域。简单地说, 一般功能包括出口分流处样品的再回收、样品管阻抗监控、分流控制、恒定色谱柱流及其它多种节省时间(如死时间调节) 的功能。测试通过一般样品分析的实时使用和特殊测试练习执行。HSL 和珀金埃尔默之间建立了有价值互动关系, 不断推出改进和建议, 加速了高效和有效的热脱附系统的开发。此装置目前是 HSL 通过热脱附进行常规烃分析的主要系统。其它热脱附系统也具有重新收集样品流出物的功能。主要差别在于 TurboMatrix 650 ATD 仅重获二级脱附流路而不是一级和二级脱附流路, 而且 TurboMatrix 650 ATD 还能够测量在 HSL 报告 OMS-2002-15 中已标识为重点关注的样品管和捕集阱阻抗。

2 级脱附期间的再现性

分析的再现性使用标准大气系统通过制备相同负荷的样品管进行测试。本例中按照 WASP Round 72 规定, 用纳克级的 BTmX 和微克级的 BTo/m/pX 装入几套预先清洁过的 Tenax® TA 吸附剂样品管中, 然后用单一流和二次分流模式依次进行分析, 但不启用样品再回收功能。表 2 和表 3 中显示了结果(用火焰离子化检测器测定)。

结果表明虽然苯的结果在此范围之外, 但两种装载的样品的重现性通常在 1 到 2% RSD 之间。但是要指出的是, 这个再现性不仅表达了分析的不确定性, 而且还有样品加载这一步骤, 因此, 单纯因仪器导致的不确定性较小。

表 2. 在低负荷时的再现性。			
WASP Round 72 - 环境负荷			
(n = 10)	苯 (ng)	甲苯 (ng)	间二甲苯 (ng)
第1组干均值	225.03	120.07	153.54
% RSD	1.29	1.11	1.32
第2组干均值	113.04	141.34	110.40
% RSD	4.18	2.12	1.92
第3组干均值	116.41	73.49	45.06
% RSD	1.29	1.14	1.11
第4组干均值	149.99	95.18	58.33
% RSD	1.94	2.69	1.60

表 3. 在高负荷时的再现性。			
WASP Round 72 – 职业负荷			
(n = 10)	苯 (µg)	甲苯 (µg)	邻/间/对二甲苯 (µg)
第1组干均值	1.51	12.53	20.80
% RSD	1.46	1.42	1.53
第2组干均值	22.51	77.44	145.54
% RSD	3.10	1.47	1.18
第3组干均值	7.99	61.53	49.14
% RSD	1.03	1.74	2.62
第4组干均值	1.77	38.93	34.72
% RSD	0.95	1.53	1.81

脱附和再回收的再现性

TurboMatrix 650 ATD 有一个将样品回收到与原始样品相同的样品管的选项。这在减少所需要的样品管方面(以及因此而产生的花费和维护) 特别有用, 而且这也降低了因新样品管引入假信号或污染的可能性。后一点考量在进行环境强制分析的情况下具有重要意义。样品再回收功能的再现性是将标准大气下的 BTX 在低微克级范围内装载到 16 根装有 Tenax® 吸附剂的样品管中来测试的。当 TurboMatrix 650 ATD 被设定在 Desorb-Recollect-Same 模式时的重要分析数据的再现性, 以及后续再收集样品管脱附的再现性, 其结果如表 4 (第 9 页) 所示。样品总共被重新收集了 3 次, 每种分析物共给出 4 组数据集。按照理论计算, 分流再回收可达到 97.6%, 而有 2.4% 进入色谱柱内。为做到此点, 进样口分流值设为零, 以便所有样品保留在冷捕集阱中, 然后开启出样口分流到毛细柱和样品管中。

第一次脱附范围回收率的精度为 3.1 到 3.5% (取决于分析物)。通常在 TurboMatrix 650 ATD 仪器以 二级热脱附使用时, 其再现性可达到 1%-2%, 而在这里质量有所降低我们假定是因为使用了再回收功能, 但是还不十分清楚为何如此。

相对于初次脱附, 第一次收集的样品管再分析的回收率是 96.3% 到 97.1%, 这点与期望数值一致。以后的两次脱附不同程度地保持着此种状况, 显示出良好的一致性。

第一次再分析的再现性可与初始脱附运行相媲美, 但以后其再现性的质量开始变差。最明显的是苯, 从初始的 3.1% 下降到第四次脱附的 8.9%。可以确信这一点是因为在测试时, 苯被再回收到了仍旧是温热的样品管中, 可能没有被有效地保留。通过将加热捕集阱开始再收集样品前的冷却周期增加到 5 分钟, 这个潜在问题已被仪器制造商解决。这就显著地改进了苯的再回收。

表 4. 脱附和再回收的再现性。			
(n = 16)	苯	甲苯	二甲苯
第 1 次脱附	1.000	1.000	1.000
平均回收率	3.1	3.2	3.4
% RSD			
第 2 次脱附 (相对于第 1 次脱附)再收集-同一根管			
平均回收率	0.970	0.971	0.963
% RSD	3.8	2.4	3.5
第 3 次脱附 (相对于第 1 次脱附)再收集-同一根管			
平均回收率	0.983	0.998	0.995
% RSD	8.2	5.2	5.0
第 4 次脱附 (相对于第 1 次脱附)再收集-同一根管			
平均回收率	0.976	0.972	0.976
% RSD	8.9	4.5	4.9

回收率的测试

在本次测试中, 使用同一根样品管和一根新的样品管来收集样品, 然后比较再收集的样品的回收率。样品的负荷水平是在 100-μg 范围, 期望的回收率是 97.6%。TurboMatrix 650 ATD 具有一个选项, 能够将样品回收到与原始样品所在的同一根管中 (如前所述), 也能将样品回收到一根全新的管中 (该管装载到样品管转盘的特定位置)。依据仪器内部物理管路和阀门操作的性质, 这两个过程稍有不同, 并可能会导致性能上的略微差异。此外, 新的样品管相比之下肯定会温度较低, 无需冷却。显而易见, 由于现在可以使用不同类型的吸附剂进行再收集, 因此再回收到新样品管上的能力假定此样品管是新的、正确选择过的管。在某些情况下可以选用强或弱吸附剂来帮助去除不需要的分析物。

表 5 是分析 BTX 装载到 Tenax® TA 管中, 再回收保留到同一根管 (一根新的 Tenax® 管) 和一根空气毒物管进行脱附和分析的再回收数据。如同预期, 各种情况下的初始脱附的再现性是相似的。然而在检查再运行和再收集的样品管的再现性时, 再收集到新管中的苯的数据质量有显著改进。这是因为测试时, 在 Desorb-Recollect-Same 模式中冷却周期仍然设定得过短, 由于样品管太热无法进行有效的再收集。

表 5. 甲苯回收到新管或同一根管的回收率。			
(n = 10)	苯	甲苯	二甲苯
脱附后再收集到新 Tenax®			
RSD	1.000	1.000	1.000
	2.4%	0.8%	3.4%
回收率 RSD	0.991	0.947	0.980
	3.4%	0.7%	4.4%
脱附后再收集到新空气毒物管			
RSD	1.000	1.000	1.000
	2.8%	1.1%	1.4%
回收率 RSD	0.913	0.952	0.938
	2.3%	3.4%	4.0%
脱附后再收集到同一根 Tenax®			
RSD	1.000	1.000	1.000
	2.4%	2.5%	2.4%
回收率 RSD	0.728	0.977	0.952
	19.7%	3.5%	3.1%

沸点范围 - 回收率

我们利用再现性数据随着分析物挥发度而变化的关系测试了再收集系统的性能。将含有 9 种分析物（正己烷、三氯乙烯、甲基环己烷、乙酸正丁酯、氯苯、间/对一二甲苯、对乙基甲苯、1,3,5-三甲基苯和柠檬烯）约 200ng 的标准大气载入到 Chromosorb® 106 样品管中进行分析，然后再回收到同一根管和一根新的 Chromosorb® 106 和 Tenax® 管中。预期回收率为 50%，除柠檬烯之外其余都显示出非常好的结果。柠檬烯的数据被认为是受到了干扰峰的影响。表 6 中显示了这些测试结果。

阻抗测试

HSL 在 OMS-2002-15 报告中提出了这样一个问题：吸附床的阻抗不同时在低压下会引起分流流量的变化，尽管脱附效率（回收率）可达 100%，是否仍有必要对标准液和样品采用同一种吸附剂。在此篇报告中，HSL 的意见是，进行定量分析时，在脱附阶段或毛细柱进样口的系统压力点，从一根管到另一根管的背压差不应超过 1%。因此，当系统在低压下（例如，8-10psi）运行时，报告建议分析人员既应该避免使用不同流量阻力的混合型吸附剂，也要注意控制系统的阻抗。TurboMatrix 650 ATD 通过严格规定压力提供了一个解决方案。众所周知，当吸附剂管在现场重复使用并重复用于分析后，它们的流动特性会发生变

化。TurboMatrix 650 ATD 提供了一个可能性，可以将所有管存储在 HSL 并在以后作为质量管理体系的一部分来重新评估这些管，并实际测量和记录其阻抗。图 3 给出样品管阻抗变化的一个实例，而图 4 显示了对一个未受控系统采样流量的影响。

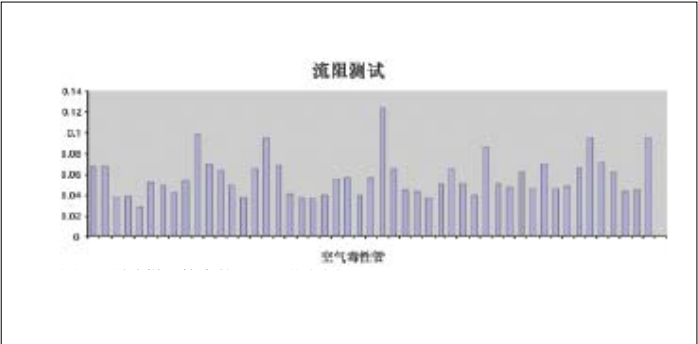


图 3. 所选样品管中的不同阻抗范围

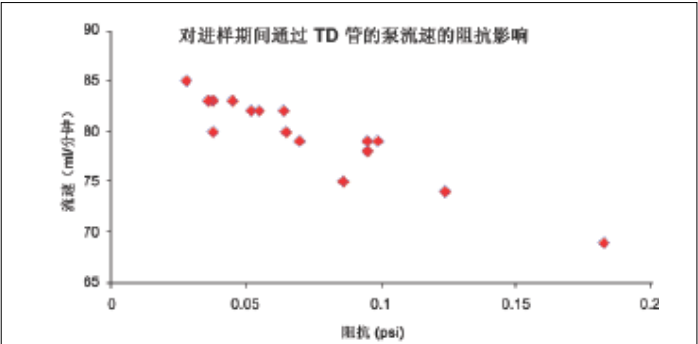


图 4. 样品管阻抗对活动采样流量的影响

表 6. 不同挥发性的分析物回收到新管或同一根管的回收率。

	正己烷	三氯乙烯	甲基环己烷	乙酸正丁酯	氯苯	间/对一二甲苯	对乙基甲苯	135-三甲基苯	柠檬烯
C-106 到新 Tenax	53.2%	47.3%	47.5%	55.0%	50.9%	51.6%	50.3%	51.7%	54.3%
	51.3%	49.5%	47.2%	49.8%	48.8%	52.4%	52.0%	53.5%	50.7%
	51.5%	44.6%	45.1%	44.1%	47.1%	47.8%	48.1%	49.7%	51.5%
C-106 到新 C-106	51.9%	53.0%	44.6%	55.9%	49.0%	52.5%	52.2%	49.6%	55.0%
	48.8%	丢失	50.0%	43.1%	48.2%	49.5%	51.9%	49.0%	51.0%
	52.8%	51.6%	52.7%	47.3%	49.4%	52.3%	49.1%	45.5%	63.8%
C-106 到同一根 C-106	46.3%	49.4%	47.5%	50.5%	50.6%	50.6%	50.2%	48.9%	50.8%
	57.8%	48.9%	50.5%	45.9%	51.2%	丢失	54.4%	50.6%	61.1%
	54.8%	45.6%	51.6%	44.4%	49.7%	50.6%	53.7%	50.3%	63.7%
	52.4%	52.9%	48.3%	45.0%	48.0%	48.8%	49.8%	48.0%	61.4%

使用早期型号热脱附仪产生的流量阻力(阻抗)的困扰,现已由 TurboMatrix 650 ATD 系统克服了。用约 20 μ g 的苯吸附在不同阻抗的样品管以连续方式进行分析,可以证明这一点。图 5 中显示了此类测试的结果,表明了流路阻力的变化不会影响回收率。

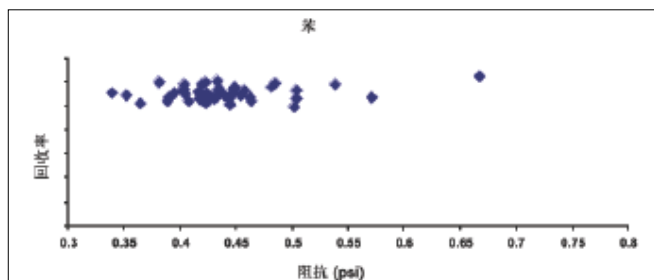


图 5. 样品管阻抗对苯回收率的影响。

当气相色谱仪运行时进行调试以节省时间

在气相色谱仪运行时的“死时间”对样品管进行调节,然后准备好供重新使用 - 这种模式经过测试证明是有价值和有用的功能。这一模式能够使样品管充分利用等待气相色谱仪运行、降温冷却和再平衡的这段时间执行调节步骤。

保留时间精度测试

在各种系统配置和不同样品管负荷范围下,通过多次运行来确定保留时间的一致性。

实际样品

在几个月试用期内,使用了大量客户的实际样品对该系统进行了测试,并未出现任何差错。系统显示出的自身稳定性和可靠性远超先前型号的热脱附仪。

结论

脱附和再回收的再现性

采用二级脱附模式时,分析的再现性非常优秀,仅在分流再回收时稍有降低。HSL 对再回收机制提出的改进建议已增加了其效率,使系统成为极其有用的工具。

回收率

样品管的再运行和再收集的回收率在期望的数值之内,测试阶段仪器供应商对它的改进提高了数据采集的一致性和质量。

沸点范围 - 回收率

在分析宽范围的分析物时, TurboMatrix 650 ATD 在性能上表现出了良好的一致性。

阻抗测试

TurboMatrix 650 ATD 现在可以补偿整个流路中阻力的改变,从而提供更好的分流流量和校正再现性。因此,该系统没有必要使用与样品管相同的吸附剂进行校正。

总结

TurboMatrix 650 ATD 系统、软件以及相应的气相色谱仪 (Clarus GC) 能使分析人员快速地装载样品管和设置 TD 序列的多重方法,来测定各种不同类型的样品,它们运行可靠而且不需要用户随后又去输入分流比或者温度变化。在超过1500 次的进样运行中,仅有一次漏气故障,但没有漏掉的样品管,显示出该系统具有极大的可靠性和极低的故障率。TD 序列的运行多数能够达到预期要求,并能正确无误地找到和载入方法。正如早期的型号一样,它具有便于用户使用的直观的软件,方法编辑和序列生成简便。在仪器转盘上装载/卸载样品管简单方便,如果需要,标记夹仍然可以夹在样品管上面(尽管 HSL 宁愿选择移除夹头,以预防可能发生的绞结)。

如同其它的 TD 系统一样,现在有机会可以将分析物再收集到同一根样品管或者一根新样品管中,通过改进的方法用不同的检测器再进行分析,或者用于储藏。最后一点对于法定程序的质量和痕量要求极其重要。压力平衡系统调整样品和系统方面阻抗的变化,在分析质量方面提供较大的安全性。最后,使用调节功能,现在能够优化系统的可用时间。

参考文献

M.D. Wright, N.T. Plant and K. Gostlow, The effect of flow resistance on the recovery of volatile compounds from thermal desorption tubes, *HSL Report OMS/2002/15*, 2002。

Health and Safety Executive, Methods for the Determination of Hazardous Substances, *Analytical quality in workplace air*, MDHS 71, 1991。

Health and Safety Executive, Methods for the Determination of Hazardous Substances, *Volatile Organic Compounds in Air – Laboratory method using solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography*, MDHS 80, 1995。

COSHH Essentials: Easy steps to control chemicals. *Control of Substances Hazardous to Health Regulations*, HSG193 (Second Edition), HSE Books 2003 (<http://www.coshh-essentials.org.uk>)。

Workplace air quality – Sampling and analysis of volatile organic compounds in ambient air, indoor air and workplace air by sorbent tube/thermal desorption /capillary gas chromatography – Part 2: Diffusive sampling, (ISO 16017-2:2003)。

American Society for Testing and Materials, Standard Practice for Selection of Sorbents, Sampling, and Thermal Desorption Analysis of Volatile Organic Compounds in Air, *ASTM D6196-03*, 2003。

Air Quality – Determination of benzene in ambient air by the capillary gas chromatography method – part 4: diffusive sampling and thermal desorption, (EN 14662-4)。

Diffusive uptake rates on PerkinElmer sorbent tubes, *The Diffusive Monitor*, 8, 1996。

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号
邮编：201203
电话：800 820 5046 或 021-38769510
传真：021-50791316
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。