

# 不同吸附剂对全氟异丁烯(PFIB)防护性能的实验研究

张宪成 王文珠 彭双清 卞高

**摘要** 目的 全氟异丁烯(Perfluoroisobutylene, PFIB)为聚四氟乙烯等工业氟塑料热解气中主要致毒组分,为有效地防护因吸入该有毒气体所致急性肺损伤,本文开展了吸附剂对PFIB的防护研究。方法 用气相色谱法研究不同吸附剂对PFIB的防护效果,同时,设计制作动物吸入暴露系统。结果 无机吸附剂对PFIB无吸附作用,活性炭因种类不同,防护效果也有差别,试验的活性炭中以光华炭为最好。活性炭吸潮或浸水(超过65%)后将降低或完全失去防护PFIB的作用,当小鼠吸入尾气中含PFIB或其混合物时,动物出现严重肺损伤。经GC-MS分析,PFIB透过光华炭后主要分解为六氟异丁酸和氟化氢。结论 对活性炭作进一步研究,将有可能找出防护PFIB的有效方法。

**关键词** 全氟异丁烯 肺损伤 活性炭 吸附

**Studies on the protective effects of different adsorbents against perfluoroisobutylene** Zhang Xiancheng, Wang Wenzhu, Peng Shuangqing, et al. Department of Military Toxicology of Institute of Pharmacology and Toxicology, Academy of Military Medical Sciences. Beijing 100850

**Abstract Objective** In order to effectively protect the acute lung injury by inhalation of perfluoroisobutylene (PFIB), the major toxic element in the polymer fume produced by thermal decomposition of polytetrafluoroethylene in plastic industry. **Methods** An PFIB exposure system for laboratory animals was designed, and the protective effects of different adsorbents against PFIB were studied. **Results** The results showed that the inorganic adsorbents showed no any effect on absorbing PFIB, the activated carbons had good absorbing effect but quite differed each other in this aspect. Guanghua activated carbon was the best among them. Increased humidity will obviously decrease their capability of absorbing PFIB, a humidity over 65% will make them totally lose the absorbing capability. Serious damages in the lungs such as pulmonary edema were found in mice when inhaled the tail gas produced by PFIB penetrating through Guanghua activated carbon. Which was verified as a mixture of PFIB and its decomposed products such as hexafluoroisobutyric acid and hydrogen fluoride. **Conclusion** It is suggested that activated carbons especially Guanghua activated carbon may afford an effective and safe protect measure for human against PFIB inhalation.

**Key words** Perfluoroisobutylene (PFIB), Lung injury, Activated carbon, Absorption

氟塑料热解气为氟化工行业的主要职业性致病因素,其中所含氟烯烃类化合物因具有不饱和键、化学活性大,毒性尤为突出。而全氟异丁烯(Perfluoroisobutylene, PFIB)则是氟塑料裂解产物中毒性最大的一种单体<sup>[1,2]</sup>。PFIB属于亲肺性剧毒气体,其对肺脏毒性约为光气的10倍。鉴于目前吸入有毒气体所致急性肺损伤,仍缺乏特效治疗手段,其防护措施的研究就显得尤其重要<sup>[3]</sup>。本文探讨了不同吸附剂对PFIB的吸附性能,以寻找有效防护措施,现报告如下。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

PFIB(纯度98%,上海有机氟材料研究所提供),4A和5A分子筛(吉林德惠化工厂),层析硅胶和氧化铝(上海五四农场),活性白土(抚顺化工厂),

13X分子筛(大连催化剂厂),13X分子筛催化剂(自制),膨润土(江苏地质实验室),光华炭(北京光华木材厂),3、7号防毒活性炭(北京市劳动保护研究所),DX-09活性炭及银川炭(防化研究院一所提供)。

实验动物为上海种小白鼠,体重18~22g。

SQ-204型气相色谱仪(北京分析仪器厂)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 PFIB浓度的测定 实验采用GDX-101填充柱、FID检测器。柱温120℃,FID 170℃,氮气为载气,配制标准PFIB气样,在GC上进样分析,PFIB 0.02~0.1μg与峰面积呈直线关系,相关系数0.999。

1.2.2 吸附剂对PFIB的防护及残气毒性 自制动态吸附防护及动物中毒装置如图1所示。动力管(12)管径2cm,截面积3.1cm<sup>2</sup>,气流比速0.4L·min<sup>-1</sup>,PFIB 20mg·L<sup>-1</sup>。动力管中吸附剂层高4cm,活性炭作

吸附剂时用量为 5g。由三通阀 (11) 控制 PFIB 染毒空气进入检测管或动力管, 用 GC 跟踪分析检测管及动力管中 PFIB 浓度。毒剂浓度平衡稳定后, 打开吸附动力管, PFIB 染毒气体通过装有吸附剂的吸附动力管, 记录防护时间, 即开始吸附防护 PFIB 试验。GC 检测出透过吸附剂后的残气,  $\text{PFIB} \geq 0.01\mu\text{g}$  或 PFIB 的分解产物色谱峰  $\geq 3$  倍信噪比为毒剂穿透时间或吸附防护时间。

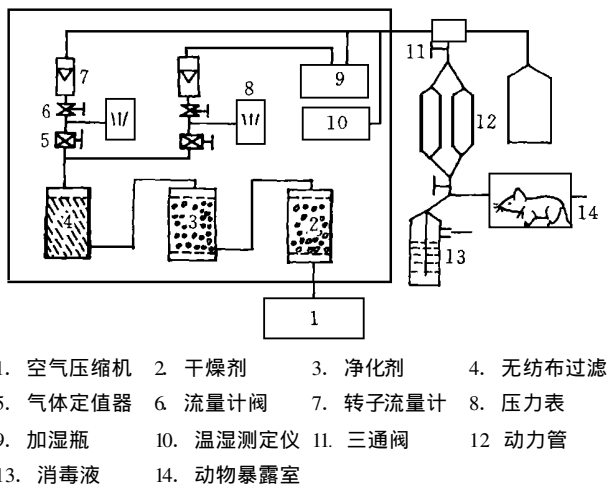


图 1 吸附防护实验装置示意图

观察残气对小鼠的毒性时, 将残气通入小鼠全身吸入暴露室 (14), 使动物吸入残气不同时间, 观察小鼠吸入残气后 72h 内存活情况。然后对小鼠进行解剖和一般毒理学观察, 分析动物肺脏是否肺出血或积水等肺损伤情况。

**1.2.3 光华炭吸附 PFIB 后残气的鉴定** 用 GC 跟踪检测光华炭吸附 PFIB 后的残气<sup>[4]</sup>, PFIB 原形的色谱保留时间 ( $t$ ) 为 2.15min, 其分解产物  $t$  为 3.58min。GC 检测到残气中分解产物的色谱峰时, 停止吸附实验, 立即取出该活性炭样品, 用冷却的氯仿 (5~10℃) 洗脱样品, 该洗脱液作 GC-MS 分离检定。同时作空白活性炭洗脱液分析对照。经氯仿洗脱的活性炭样品再用水 5ml 洗脱并过滤, 用茜素络合酮比色法检测水相中氟离子<sup>[5]</sup>。

## 2 结果

### 2.1 无机吸附剂对 PFIB 的吸附性能

4A 分子筛、活性白土、5A 分子筛、层析硅胶、13X 分子筛和膨润土吸附 PFIB 能力均差, PFIB 在 1min 之内即穿透吸附层, 其穿透氧化铝和 13X 分子筛催化剂的时间分别为 6min 和 8min ( $n=2$ ), 仍不足以有效防护 PFIB 的致伤性。

### 2.2 活性炭对 PFIB 的吸附性能

不同种类活性炭对 PFIB 的吸附性能差异性较大, 以光华炭对 PFIB 的吸附能力最强, 其对 PFIB 的有效防护时间接近 5h, 为 DX-09 炭的 1.8 倍、银川炭的 1.2 倍。经 GC 跟踪检测, PFIB 透过光华炭层后的尾气中, PFIB 的色谱峰 ( $t$  为 2.15min) 消失, 而只检出 PFIB 的分解产物 ( $t$  为 3.58min), 提示 PFIB 在活性炭上发生了化学变化。光华炭呈现出对 PFIB 较强的吸附力, 经长时间的吸附后, GC 才检测到 PFIB 原形, 表明此时活性炭已完全失去对 PFIB 的防护作用 (表 1)。

表 1 不同活性炭对 PFIB 的有效防护时间

| 活性炭     | PFIB 浓度<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 透过分解产物的时间<br>(min) | 透过 PFIB 时间<br>(min) |
|---------|--|--------------------|---------------------|
| 7 号防毒炭  | 20.4   | 5                  | 5                   |
| 3 号防毒炭  | 20.2   | 30                 | > 30                |
| DX-09 炭 | 20.8   | 165 *              | 220                 |
| 银川炭     | 20.3   | 245                | 250                 |
| 光华炭     | 20.6   | 295                | > 295               |

$n=2$ , \* $n=5$

活性炭的含水量或潮湿程度将直接影响其对 PFIB 的吸附性能。与干燥活性炭相比, 吸潮活性炭对 PFIB 的吸附性能明显下降, 有效防护时间缩短; 浸水后的活性炭, 当吸水率 > 65% 时, 即完全失去吸附 PFIB 的能力 (表 2)。

表 2 不同含水量活性炭对 PFIB 的有效防护时间

| 活性炭     | 干炭            | 吸潮炭        |               | 浸水炭        |               |
|---------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
|         | 防护时间<br>(min) | 吸水率<br>(%) | 防护时间<br>(min) | 吸水率<br>(%) | 防护时间<br>(min) |
| DX-09 炭 | 165           | 12         | 85            | 74         | < 1           |
| 银川炭     | 245           | 17         | 82.5          | 65         | < 1           |
| 光华炭     | 295           | 19         | 103           | 81         | < 1           |

$n=2$

### 2.3 残气的毒性

动物吸入吸附动力管后的残气, 因动力管中吸附剂不同, 吸附防护毒剂的时间也不同, 故动物吸入毒性有很大差别, 如动物吸入 13X 分子筛等无机吸附剂防护后的残气 10min, 因 PFIB 原形可透过吸附动力管, 2h 后即出现中毒症状, 如呼吸困难、口鼻有液体分泌物, 最后死于肺水肿; 动物吸入 7 号防毒炭吸附后含 PFIB 的残气 5min 和含分解产物的残气 (GC 跟踪检测) 5min, 动物全部死亡; 动物吸入 3 号防毒炭吸附后只含分解产物 ( $t$  为 3.58min) 的残气, 动

物中毒症状轻, 部分动物死亡, 提示残气中的分解产物仍有致肺损伤作用; 动物吸入光华炭层吸附后的残气 (GC 未检出 PFIB 或分解产物) 约 4. 5h, 未见动物

中毒症状, 动物全部存活, 解剖肺未见异常, 说明光华炭可以有效地防护小鼠吸入 PFIB 中毒 (表 3)。

表 3 PFIB 透过吸附层后尾气对小白鼠的毒性

| 吸附剂     | 动物吸入尾气时间 (min) |         |         | 动物活存数<br>(活/总数) | 肺检查      |
|---------|----------------|---------|---------|-----------------|----------|
|         | PFIB           | 分解产物    | 无色谱查出物  |                 |          |
| 13X 分子筛 | 10             |         |         | 0/5             | 肺积水出血    |
| 硅胶      | 10             |         |         | 0/5             | 肺积水出血    |
| 膨润土     | 10             |         |         | 0/5             | 肺积水出血    |
| 活性白土    | 10             |         |         | 0/5             | 肺积水出血    |
| 4A 分子筛  | 10             |         |         | 0/5             | 肺积水出血    |
| 5A 分子筛  | 10             |         |         | 0/5             | 肺积水出血    |
| 7 号防毒炭  | 5              | 5       |         | 0/5             | 肺积水出血    |
| 3 号防毒炭  |                | 30~35   |         | 2/4             | 肺小面积积水出血 |
| DX-09 炭 |                | 130~135 |         | 4/4             | 正常       |
| 光华炭     |                |         | 270~290 | 4/4             | 肺积水出血    |

2 4 光华炭吸附 PFIB 后残气成分的分析

由于 PFIB 经活性炭吸附后, PFIB 原形色谱峰消失, GC 只检出了生成的新组分; 提取制备吸附在活性炭上的分解产物, 按照吸附 PFIB 后残气的检定方法制备样品, 用 GC-MS 检测氯仿提取物, 用茜素络合酮比色法定性检测氟离子, 同时作空白活性炭洗脱液对照实验。

GC 检测到残气中分解产物和吸附在光华炭上的氯仿提取物的色谱保留时间 ( $t$  为 3. 58min) 是一致的; GC-MS 检测到氯仿提取物中分解产物的分子离子峰为 196, 特征碎片离子  $m/e$  69 (100) 为  $CF^+$ ,  $m/e$  179 为分子离子峰减 OH 峰 (GC-MS 图谱略), 该分子离子峰与六氟异丁酸的分子量相同, 用茜素络合酮定性检测水相洗脱液中的氟离子, 结果呈阳性。由以上结果推测, PFIB 在光华炭上主要分解为六氟异丁酸和  $HF$ 。

3 讨论

吸附防护 PFIB 的结果显示, 无机吸附剂不能防护 PFIB, 其原形很快透过吸附层被 GC 检出。几种活性炭吸附效果优于无机吸附剂, 可能是活性炭比无机吸附剂的比表面积大所致。吸潮后的活性炭将直接影响活性炭防护 PFIB 的效果, 可能是水分子覆盖了活性炭表面, 使吸附作用降低。

PFIB 透过光华炭后, 其原形消失, GC 检出了它的分解产物色谱峰 ( $t$  为 3. 58min), 经分离制备, 用 GC-MS 和茜素络合酮法定性试验, 检测到它的主要分解产物为六氟异丁酸和  $HF$ , 说明活性炭不仅是对 PFIB 物理吸附, 并且可使 PFIB 发生化学变化。与李

维刚教授报道的结果基本一致<sup>[6, 7]</sup>, 即 PFIB 在活性炭上易发生分解反应, 首先生成六氟异丁酸和  $HF$ , 但他们使用碱性活性炭作吸附剂, 该分解产物生成了相应的盐, 故色谱未直接测出六氟异丁酸, 只检测到它的脱羧产物  $CO_2$ 。

PFIB 穿透光华炭后的主要成分为六氟异丁酸和氟化氢<sup>[6, 7]</sup>, 与穿透其他活性炭所观察到的实验结果相似。长时间吸入透过活性炭的残气仍可导致肺损伤, 这种肺损伤固然可能与 PFIB 中的混合成分有一定关系, 但很大程度上仍取决于 PFIB 含量的大小<sup>[7]</sup>。

(致谢: 杜先林研究员给予悉心指导, 刘荫堂副研究员, 胡绪英、缪振春高级实验师在分解产物检定中给予帮助。)

4 参考文献

1 Smith LW, Gangnet RJ, Kennedy GL, et al. Short-term inhalation toxicity of perfluoroisobutylene. *Drugs Chem Toxicol*. 1982, 5 (2): 295~303  
2 Kennedy GL. Toxicology of fluoride-containing monomers. *Crit Rev Toxicol*. 1990, 21 (2): 149~170  
3 Robinson JP. Chemical-warfare weapons and relevent aspects of their manufacture background. In: *Papers for the chemical industry and the projected chemical weapons convention*. SIPRI/Pugwash Conference Stockholm, 1985. 1~24  
4 连兰芳, 薛际深, 汪家庆, 等. 全氟异丁烯的分析方法. *防化研究*. 1991, (4): 42~49  
5 曲长菱, 齐大勇, 陈乐恬. 阴离子测定手册. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 437~481  
6 李维刚, 肖虎, 薛际深, 等. 活性炭对全氟异丁烯及氟代甲烷基硫化物的吸附特点. *防化研究*. 1994, (5): 3~10  
7 Hall CR, Lavston IW, Tinsley AM. Protection provided by activated carbon vapour filters against perfluoroisobutylene. *Chem Indus*. 1989, (5): 145~146

(收稿: 1998-11-13 修回: 1999-01-25)