

作业场所空气中甲酸乙酯溶剂解吸气相色谱测定方法的探讨

Study on the determination of ethyl formate in workplace air with gas chromatography

徐志洪¹, 赵晶¹, 韩彦华¹, 余波², 伊萍², 高惜华³

XU Zhi-hong¹, ZHAO Jing¹, HAN Yan-hua¹, YU Bo², YI Ping², GAO Xi-hua³

(1. 沈阳市疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110031; 2. 辽宁省疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110005; 3. 沈阳市第九人民医院, 辽宁 沈阳 110024)

摘要: 对作业场所空气中甲酸乙酯采用溶剂解吸气相色谱测定方法进行探讨。

关键词: 作业场所; 甲酸乙酯; 溶剂解吸; 气相色谱

中图分类号: O623.624 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2005)02-0111-03

甲酸乙酯是一种无色透明易挥发有香味的液体, 相对分子质量 74.08, 沸点 55℃, 广泛应用于有机合成、香精制造、纤维素溶剂、熏烟剂、杀幼虫剂等; 其蒸气与空气可形成爆炸性混合物; 可经呼吸道、消化道和皮肤吸收。大鼠吸入的 LC 为 24.24 mg/m³, 经口 LD₅₀ 为 4.3 g/kg, 可使眼睛及上呼吸道黏膜发生刺激性症状, 重者引起中枢神经系统功能抑制^[1]。

我们在研究了作业场所空气中甲酸乙酯直接进样气相色谱测定方法^[2-3]的基础上, 对其溶剂解吸气相色谱测定方法进行了探讨, 现报告如下。

1 实验方法

1.1 原理

作业场所空气中甲酸乙酯用活性炭管采集, 三氯甲烷解吸, 经聚乙二醇 20 M 柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高定量。

1.2 试剂

甲酸乙酯(分析纯), 三氯甲烷(分析纯), 聚乙二醇 20 M, 色谱固定液(PEG-20M), Chromosorb W AW DMCS 60~80 目。

1.3 仪器

采样泵: 0~1 L/min; 微量注射器: 1、10、100 μL, 具塞试管; 5 ml。活性炭采样管: 市售。GC-16A 气相色谱仪, FID CR-3A 数据处理机(均为日本岛津公司产品); 柱长: 2 m×3.2 mm, 玻璃柱; 聚乙二醇 20 M; Chromosorb W=10:100, 柱温: 70℃, 检测室温度 150℃, 进样口温度 120℃, 氮气流速 80 ml/min, 氢气流速 0.6 kg/cm², 空气流速 0.4 kg/cm²。

1.4 采样

在采样地点打开活性炭管两端, 50 mg 端连接采样泵, 以 0.2 L/min 的流速抽取 1 L 空气。

1.5 分析步骤

1.5.1 样品处理 将前后两段活性炭分别倒入具塞试管中,

各加入 1 ml 三氯甲烷, 塞紧管塞, 放置 30 min, 其间振摇数次后分析。

1.5.2 标准曲线绘制 用三氯甲烷配制成一定浓度的甲酸乙酯贮备液(20℃时 1 μl 甲酸乙酯质量为 0.9236 mg)。临用前用三氯甲烷稀释成 0.0、30.0、60.0、100.0、200.0、300.0 μg/ml 标准应用液。将仪器按操作条件调至最佳状态, 各取 1 μl 液体进样。每种浓度重复 3 次, 取其峰高平均值, 以甲酸乙酯的含量(μg)与峰高作图, 绘制标准曲线并求其回归方程。

1.5.3 样品测定 在测定标准系列的同样条件下, 分别取 1 μl 解吸液样品进行测定, 由标准曲线得样品中甲酸乙酯的含量(μg)。

1.6 计算

$$X = \frac{C_1 + C_2}{V_0 D} \times 1000$$

式中 X——空气中甲酸乙酯的浓度(mg/m³);

C₁+C₂——分别为所取前后两段活性炭解吸液中甲酸乙酯的含量(μg);

D——三氯甲烷对甲酸乙酯的解吸效率(%);

V₀——标准状态下的采样体积(L)。

2 实验结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

2.1.1 本实验比较了 4 种色谱柱, 实验结果见表 1。

表 1 色谱柱的比较

色谱柱	保留时间 (min)					甲酸乙酯峰高 (μV)
	乙烷	甲酸甲酯	甲酸乙酯	乙醇	甲酸	
5%PEG6000: 6201	0.37	0.58	0.69	1.12	不出峰	143.1
10%PEG-20M: ChromosorbW	0.48	1.10	1.44	2.20	不出峰	518.0
10%FFAP: 6201	0.44	1.06	1.39	2.31	不出峰	199.3
10%SE-30: 上试 101	0.42	0.92	0.92	1.90	不出峰	分离不开

由表 1 看出, 10%聚乙二醇 20 M 柱分离性能较好, 响应值较高, 且峰形对称, 适合作业场所空气中甲酸乙酯的分析。

2.1.2 色谱条件的选择 利用 3⁴ 水平的正交试验法对柱温 60、70、80℃, 氮气流速 40、60、80 ml/min, 氢气流速 0.4、0.6、0.8 kg/cm², 空气流速 0.4、0.6、0.8 kg/cm² 进行选择。经实验得出, 随柱温、氮气流速的增加, 甲酸乙酯响应值也增加, 但考虑其与共存物的分离, 选择柱温 70℃, 氮气 80 ml/min, 氢气 0.6 kg/cm², 空气 0.4 kg/cm², 为最佳色谱条件。

2.2 方法精密度、检出限、线性范围与最低检出浓度

收稿日期: 2004-03-19; 修回日期: 2004-05-09

作者简介: 徐志洪(1951—), 男, 副主任技师, 主要从事车间空气、食品、水中有机物质色谱分析与测定方法的研究工作。

在选定的最佳色谱条件下,对0.0、30.0、60.0、100.0、200.0、300.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 6种浓度,各取1 μl ,进行6次连续实验。由表2可见,各浓度组的相对标准偏差在2.3%~4.9%范围内,方法的精密度符合要求。按照3倍噪声所相当的量,本方法的检出限为 $1.3 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ (液体进样1 μl),最低检出浓度为 $1.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。线性范围:经0.0、30、60、100、200、300、3 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 7种浓度,各取1 μl ,6次连续实验,回归方程为 $Y=14\ 655X-84\ 47$, $r=0.999\ 94$ 。由此可见在0.0~3 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内呈线性关系。

表2 甲酸乙酯的精密度实验结果

进样量 (μg)	0.000	0.030	0.060	0.100	0.200	0.300
峰高均值 (μV)	0.0	397.6	840.7	1 430	2 823	4 490
标准差 (s)	0.0	18.59	26.16	45.46	76.64	100.0
相对标准偏差 (CV%)	0.0	4.9	3.2	3.2	2.8	2.3

注:回归方程: $Y=14\ 612X-78\ 62$, $r=0.999\ 6$

2.3 固体吸附剂与解吸剂的选择

对活性炭、硅胶及解吸剂进行实验,结果见表3。

表3 固体吸附剂及解吸剂的解吸效率比较 (%)

解吸剂	二硫化碳	三氯甲烷	甲苯	水	正丙醇	乙酸乙酯
活性炭	85.75	102.40	83.40			
酸性硅胶		71.57	54.03	44.21	86.04	46.91
中性硅胶		49.92	51.09	22.78	44.03	49.99

由表3可见,用活性炭管采集、三氯甲烷解吸效果最佳。

2.4 解吸效率实验

配制75.0、150.0、300.0 mg/ml 3种浓度的甲酸乙酯标准溶液,分别加入1 μl 于活性炭管中,放置过夜。将活性炭吸入5 ml具塞试管中,加入1 ml三氯甲烷,放置30 min,不时振荡,取1 μl 解吸液进样。由表4可见,甲酸乙酯的解吸效率为96.16%~97.68%之间,其相对标准偏差在1.4%~2.8%范围内,其平均解吸效率为96.9%,符合方法的要求。

表4 解吸效率

加入量 (μg)	75.0	150.0	300.0
样品数 (支)	6	6	6
解吸效率 (%)	96.16	96.87	97.68
标准差 (s)	2.618	1.330	1.363
相对标准偏差 (CV%)	2.8	1.4	1.4

2.5 采样效率与穿透容量实验

在0.2 m^3 的容器内,配制一定浓度和湿度的甲酸乙酯标准气体,用大气采样器,以每分钟0.2 L的速度采样,采集不同的体积,然后进行分析。由表5可见,相对湿度80%~93%,温度25~30 $^{\circ}\text{C}$,用活性炭管采样,其采样效率均在94%以上。100 mg 活性炭穿透容量为8.4 mg 。

表5 采样效率

次数 (n)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相对湿度 (%)	甲酸乙酯含量 (μg)		采样效率 (%)
			前段	后段	
1	25	80	1 431	未检出	100
2	25	80	1 794	未检出	100
3	25	80	2 443	未检出	100
4	26	86	2 776	未检出	100
5	26	86	3 859	未检出	100
6	26	86	7 449	未检出	100
7	30	93	8 386	31.5	99.8
8	30	93	11 460	158.6	98.6
9	30	93	16 334	980.0	94.0

2.6 样品稳定性实验

取36支活性炭管,分别加入300 mg/ml 甲酸乙酯标准溶液1 μl 密封,立即分析6支,其余在室温下保存,分立即、第1、3、5、7、14 d进行分析,每日分析6支,同时作空白对照。由表6可见,样品在活性炭管中室温下存放7 d时,其损失率为7.8%,表明甲酸乙酯在活性炭管中较为稳定。

表6 甲酸乙酯在活性炭管上的稳定性实验结果

放置时间 (d)	活性炭上甲酸乙酯含量 (μg)		平均回收率 (%)
	加入量 (μg)	测定量 (μg)	
立即	300	300.0	100
1	300	296.5	98.8
3	300	288.2	96.1
5	300	283.5	94.5
7	300	276.6	92.2
14	300	251.3	83.8

2.7 干扰实验

生产甲酸乙酯过程中可能产生的共存物有乙烷、乙醇、甲酸甲酯、甲酸等,本方法用257.2 mg/m^3 浓度的乙烷标准气体1 ml的峰高未见干扰甲酸乙酯的测定,甲酸甲酯在250.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 进样1 μl ,未见干扰,乙醇、三氯甲烷等均在其之后出峰,甲酸不出色谱峰,所以共存物不干扰甲酸乙酯的测定。

2.8 现场测定

经过实验室的模拟试验后,对某研究所实验室进行了现场测定。在相对湿度58%~93%、温度18~25 $^{\circ}\text{C}$ 下,共采集甲酸乙酯9个样品,用三氯甲烷解吸,按照标准曲线的色谱条件进行测定。由表7可见,该法用于作业场所空气中甲酸乙酯的测定,甲酸乙酯的浓度在27.06~58.42 mg/m^3 ,证明了该方法可以应用于现场的测定,可以满足劳动卫生监测的要求。

表7 甲酸乙酯的现场测定结果

相对湿度 (%)	样品数 (支)	岗位	浓度范围 (mg/m^3)			
			样品1	样品2	样品3	均值
58	3	213 实验室	26.70	31.26	23.23	27.06
86	3	213 实验室	26.41	11.65	137.20	58.42
93	3	215 实验室	50.44	41.61	52.32	48.12

3 小结

3.1 本文提出用活性炭管采集作业场所空气中甲酸乙酯,三氯甲烷溶剂解吸,10%聚乙二醇20 M柱分离,氢焰离子化检测器检测的气相色谱方法,具有快速、准确、灵敏度高、操作简便、材料易得、便于携带和传递等优点。

3.2 方法检出限为 $1.3 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ (液体进样1 μl),甲酸乙酯浓度在0.0~3 000.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 内呈线性关系。当浓度在30.0、60.0、100.0、200.0、300.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时,其相对标准偏差分别为4.9%、3.2%、3.2%、2.8%、2.3%。

3.3 方法平均解吸效率为96.9%,采样效率在低浓度下为100%,在最高容许浓度下(300 mg/m^3)采集5 L空气的采样效率在94%以上,100 mg 活性炭穿透容量为8.4 mg 。采集甲酸乙酯后,样品在室温下可存放7 d,共存物不干扰甲酸乙酯的测定。方法的各项技术指标符合《车间空气中有毒物质监

测研究规范》的要求, 适合空气中甲酸乙酯的测定。

参考文献:

[1] 任引津, 张寿林. 急性化学物中毒救援手册 [M]. 上海: 上海医科大学出版社, 1994. 287.

[2] 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 车间空气监测检验方法 [M]. 第 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 499, 538.

[3] 张沈燕. 作业场所空气中甲酸乙酯直接进样气相色谱测定方法的研究 [J]. 中国工业医学杂志, 1999, 12 (增刊): 55-56.

职业接触二硫化碳对血脂水平的影响

Effect of occupational exposure to sulfur dioxide on serum lipid level

史善富, 朱玲莉, 钱小莲

SHI Shan-fu, ZHU Ling-li, QIAN Xiao-lian

(南京市疾病预防控制中心, 江苏 南京 210042)

摘要: 对 40 名慢性二硫化碳中毒患者脂蛋白及血脂进行检测分析, 提示二硫化碳能诱导高脂蛋白血症及高脂血症。

关键词: 二硫化碳; 脂蛋白; 血脂

中图分类号: O613.51 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X (2005)02-0113-02

我们对 40 名慢性二硫化碳 (CS₂) 中毒患者和 45 名对照组的脂蛋白及血脂含量进行了检测分析, 以探讨职业接触 CS₂ 对血脂水平的影响。

1 对象与方法

1.1 对象

试验组为某化纤厂 40 名接触 CS₂ 并经职业病临床诊断为慢性 CS₂ 中毒的工人, 其中男 31 名, 女 9 名, 年龄 32~68 (51.7±8.6) 岁, 接触 CS₂ 工龄 8~40 (25.6±8.9) 年, 排除肾病综合征、糖尿病、肝疾患、甲状腺机能低下等疾病, 很少吸烟及饮酒。对照组为无 CS₂ 接触史, 其经济水平、饮食结构、生活方式及吸烟、饮酒习惯与试验组相似的人员 45 名, 其中男 35 名, 女 10 名, 年龄 30~65 (50.5±6.4) 岁。

1.2 劳动卫生概况

该化纤厂接触 CS₂ 工人因工种不同, 所在的工作间厂房大小不一, 小工作间面积 4 m×5 m, 高 14 m, 大工作间面积 30 m×60 m, 高 14 m, 所有工作间都是有门无窗, 封闭式作业, 工作时每间隔 15 min 换一次空气, 并保持 28℃ 恒温。工人上班戴口罩、手套、帽子。2001~2003 年于 18 个工作间采集呼吸带空气样品 162 份, CS₂ 平均浓度为 (27.7±4.5) mg/m³, 超过国家标准近 3 倍 (STEL 10mg/m³), 接触途径主要为呼吸道和皮肤。

表 1 试验组与对照组血清 CHO、TG、HDL-C、LDL-C、apoAI 及 apoB 含量比较

组别	例数	CHO (mmol/L)	TG (mmol/L)	HDL-C (mmol/L)	LDL-C (mmol/L)	apoAI (g/L)	apoB (g/L)
试验组	40	4.86±0.90*	2.07±1.07**	1.82±0.52	2.94±0.50*	1.45±0.21	0.72±0.13**
对照组	48	4.37±0.97	1.30±0.62	1.65±0.43	2.66±0.60	1.52±0.20	0.64±0.11

与对照组比较 * * P<0.01, * P<0.05

2.2 试验组与对照组血清 CHO、TG、HDL-C、LDL-C、apoAI 及 apoB 含量异常人数分析

1.3 检测指标及方法

所有受检人员清晨空腹采血 5 ml, 分离血清后作血清总胆固醇 (CHO)、甘油三酯 (TG)、高密度脂蛋白胆固醇 (HDL-C)、低密度脂蛋白胆固醇 (LDL-C)、载脂蛋白 AI (apoAI) 及载脂蛋白 B (apoB) 测定。血清 CHO 测定采用 CHOD-PAP 法, TG 测定采用 GPO-PAP 法, 试剂盒由北京中生生物工程高技术公司提供; 血清 HDL-C 及 LDL-C 采用氧化酶双试剂直接测定法, 试剂盒由卫生部上海生物制品研究所提供; 血清载脂蛋白 AI 及载脂蛋白 B 采用单一试剂比浊法测定, 试剂盒由上海捷门生物技术公司提供。

1.4 质量控制

1.4.1 分析前各个环节的质量管理 按照《全国临床检验操作规程》第二版规定的要求进行^[1]。

1.4.2 分析过程中的质量控制 质量控制血清选用英国 RANDOX 公司的定值质控血清, 每次测定受试者血样时, 均同时对定值质控血清进行检测分析, 误差控制在 $\bar{x} \pm s$ 之内。

1.5 检测仪器

ELECTA-216 全自动生化分析仪。

1.6 统计

将检测结果作显著性 *t* 检验。

2 结果

2.1 试验组与对照组血清 CHO、TG、HDL-C、LDL-C、apoAI 及 apoB 含量比较

试验组血清 CHO、LDL-C 含量高于对照组 ($P<0.05$), 试验组血清 TG、apoB 含量明显高于对照组 ($P<0.01$), 两组血清 HDL-C、apoAI 含量差异无显著性 (表 1)。

试验组 CHO、TG 含量异常人数 (分别占受检人数的 42.5% 和 37.5%) 明显高于对照组 (分别占受检人数的 22.9% 和 6.3%), 试验组 HDL-C、LDL-C 含量异常人数与对照组接近 (相差不到 10%), 试验组及对照组 apoAI 及 apoB 含量异常人数太少, 统计分析的价值不大 (表 2)。

收稿日期: 2003-09-01; 修回日期: 2004-04-01

作者简介: 史善富 (1957-), 男, 江苏扬州人, 副主任检验师, 主要从事职业病临床检验工作。