

工作场所空气中苯乙酮溶剂解吸气相色谱测定方法的研究

Study on assay method of acetophenone in air of workplace using solvent resolution-gas chromatography

于飞¹, 徐志洪¹, 栾燕¹, 赵晶¹, 宋钰¹, 王木林², 宁汝南², 王璟¹

YU Fei¹, XU Zhi-hong¹, LUAN Yan¹, ZHAO Jing¹, SONG Yu¹, WANG Mu-lin², NING Ru-nan², WANG Jing¹

(1. 沈阳市疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110031; 2. 沈阳东药医院检验中心, 辽宁 沈阳 1100)

摘要: 对工作场所空气中苯乙酮溶剂解吸气相色谱测定方法进行探讨。

关键词: 苯乙酮; 溶剂解吸; 气相色谱; 工作场所

中图分类号: O622.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2006)05-0310-03

苯乙酮为无色液体, 有刺激性气味, 遇冷结晶, 凝固点 18.8℃。它广泛应用于有机合成、香精制造、制药工业等。在高浓度下, 苯乙酮有麻醉作用, 大鼠的 LD₅₀ 为 3 g/kg, 对皮肤有损害, 对眼睛有刺激作用。目前, 我国暂无空气中苯乙酮的卫生标准, 也无相应的检测方法。我们根据《车间空气中有害物质监测研究规范》的要求^[1], 参考国外卫生标准与分析方法^[2], 研究了工作场所空气中苯乙酮溶剂解吸气相色谱测定方法, 现报告如下。

1 实验方法

1.1 原理

工作场所空气中苯乙酮用活性炭管采集, 经 SE-30 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

苯乙酮, 分析纯; SE-30 色谱固定相; Chromosorb W AW DMCS 60-80 目; 异丙醇, 分析纯; 二硫化碳, 分析纯, 色谱检查应无干扰峰。

1.3 仪器

微量注射器, 1、10、100 μl。活性炭管, 市售。具塞试管, 5 ml。HY-2 型调速多用振荡器。GC-9A 气相色谱仪, FID Easy-3000 数据处理机, 2.5 ng 苯乙酮的信噪比不低于 3:1; 柱长, 2 m×3.2 mm 玻璃柱; SE-30/Chromosorb W=10:100; 柱温 160℃, 检测室温度 250℃, 进样口温度 250℃; 氮气流速 60 ml/min, 氢气流速 0.6 kg/cm², 空气流速 0.4 kg/cm²。

1.4 采样

短时间采样: 在采样点, 用活性炭管以 200 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。长时间采样: 在采样点, 用活性炭管以 100 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。个体采样: 打开活性炭管两端, 佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以 100 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。样品室温下至少可保存 7 d。

1.5 分析步骤

1.5.1 对照实验 将带到现场但未采样的活性炭管与样品同时分析, 作为空白对照。

1.5.2 样品处理 将前后两段的活性炭分别倒入具塞试管中, 各加入 1 ml 3% 异丙醇二硫化碳溶液, 塞紧管塞, 在振荡器上振荡 30 min 后分析。

1.5.3 标准曲线的绘制 于 25 ml 容量瓶中加入少量 3% 异丙醇二硫化碳溶液称量, 加入适量的苯乙酮(20℃时 1 μl 苯乙酮的质量为 1.026 mg)称量, 用 3% 异丙醇二硫化碳溶液稀释至刻度, 配成一定浓度的贮备液。临用前, 用 3% 异丙醇二硫化碳溶液稀释成 5.0、10.0、50.0、100.0、200.0 μg/ml 的应用液, 将仪器调至最佳状态, 取 1 μl 液体进样, 每种浓度重复 3 次, 取其峰高平均值, 以苯乙酮的含量(μg)与峰高(μV)求其回归方程。

1.5.4 样品测定 在测定标准系列的同样条件下, 分别取 1 μl 液体样品进样, 用保留时间定性, 峰高定量。样品峰高减去空白对照峰高后, 由回归方程求得苯乙酮的含量。

1.6 计算

$$X = \frac{c_1 + c_2}{V_0 D} \times 1000$$

式中: X ——空气中苯乙酮的含量, mg/m³;

c_1 、 c_2 ——分别为所取前后段解吸液中苯乙酮的含量, μg;

V_0 ——标准采样体积, L;

D ——解吸效率, %。

2 实验结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 色谱柱 根据苯乙酮的理化性质, 选择对测定组分有较高选择性与灵敏度的色谱柱, 我们比较了常用于有机物分离的聚乙二醇-20M、OV-17、SE-30、FFAP、阿匹松-L 5 种色谱柱, 结果 10% SE-30 柱分离性能较好, 响应值较高, 而且峰形对称, 适合工作场所空气中苯乙酮的分析。见表 1。

2.1.2 色谱条件 利用 3⁴ 水平的正交实验法对柱温 140℃、160℃、180℃, 氮气 40、60、80 ml/min, 氢气 0.4、0.6、0.8 kg/cm², 空气 0.4、0.6、0.8 kg/cm², 进行色谱条件的选择。选择柱温 160℃、氮气 60 ml/min、空气 0.4 kg/cm², 氢气 0.6 kg/cm² 为最佳色谱条件。

2.2 方法精密度、检出限与线性范围

在选定的最佳色谱条件下, 对 0.00、5.0、10.0、50.0、100.0、200.0 μg/ml 6 种浓度进行连续实验。由表 2 可见, 各浓度组之间的相对标准偏差在 1.7%~5.0% 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

收稿日期: 2005-11-11; 修回日期: 2005-12-23

作者简介: 于飞(1956-), 女, 副主任医师, 从事职业病危害防治工作。

©1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 5 种色谱柱的比较

色谱柱	丙酮 (min)	苯 (min)	异丙醇 (min)	乙苯 (min)	苯乙酮 (min)	苯乙醇 (min)	苯乙酮峰高 (μV)
10%PEG-20M; Chromosorb W	0.65	0.71	0.82	1.01	1.99	3.17	2 901
10%FFAP; 6 201	0.68	0.81	1.04	1.26	1.96	2.40	2 865
10%SE-30; Chromosorb W	0.53	0.72	0.87	1.10	2.01	2.39	5 588
10%阿匹松 L; Chromosorb W	0.55	0.62	0.76	0.90	2.03	2.35	707
3%OV-17; Chromosorb W	0.61	0.72	0.80	0.80	1.45	1.62	1 139

表 2 方法的精密度实验

进样量 (μg)	峰高均值 (μV)	标准差 (S)	相对标准偏差 (RSD%)
0.00	0.00	0.00	0.00
5.0	128.9	6.40	5.0
10.0	246.1	7.73	3.2
50.0	1 237	37.40	3.1
100	2 528	69.51	2.7
200	5 058	83.68	1.7

为 $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ (液体进样 $1 \mu\text{l}$), 最低检出浓度为 0.5 mg/m^3 (采集 5 L 空气)。经 6 次 $0.00 \sim 1\,000 \mu\text{g/ml}$ 7 种浓度的连续实验, 回归方程 $Y=27.17X-106.4$, $r=0.999\,9$, 在 $0.00 \sim 1\,000 \mu\text{g/ml}$ (液体进样 $1 \mu\text{l}$) 范围内呈线性关系。

2.3 固体吸附剂与解吸剂的选择

对常用于采集有机毒物的活性炭、硅胶和几种解吸剂进行实验, 活性炭管采集苯乙酮用 3% 异丙醇二硫化碳溶液作解吸剂的解吸效率为最佳。见表 3。

表 3 固体吸附剂与解吸剂的解吸效率 (%)

解吸剂	二硫化碳	3%异丙醇二硫化碳	苯	乙醇	正己烷	乙酸乙酯	丙酮
活性炭	82.7	97.4	57.8	47.8	18.3	32.2	31.5
中性硅胶	52.0	60.4	51.6	87.5	10.3	81.6	81.4

2.4 解吸效率实验

配制低、中、高 3 种浓度的苯乙酮标准溶液, 分别加入 $1 \mu\text{l}$ 于活性炭管中, 放置过夜, 将活性炭倒入 5 ml 具塞试管中, 加入 1 ml 3% 异丙醇二硫化碳溶液, 在振荡器上振荡 30 min 后, 取 $1 \mu\text{l}$ 解吸液进样。由表 4 可见, 苯乙酮解吸效率在 $91.0\% \sim 98.2\%$ 之间, 其相对标准偏差在 $4.7\% \sim 6.0\%$ 范围内, 其平均解吸效率为 95.0% , 符合方法的要求。

表 4 解吸效率实验 ($n=6$)

浓度 (μg/ml)	解吸效率 (%)	相对标准偏差 (RSD%)
20.0	91.0	5.9
50.0	98.2	6.0
200.0	96.0	4.7

2.5 采样效率与穿透容量

在 0.7 m^3 的中毒柜内配制一定浓度的苯乙酮标准气体, 用活性炭管采样, 以 0.1 L/min 的流量采集不同的体积空气。由表 5 可见, 相对湿度在 $80\% \sim 92\%$, 温度在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 下, 用活性炭管采样, 其采样效率均在 95.9% 以上, 穿透容量在 100 mg 活性炭上为 3.1 mg 。

2.6 稳定性实验

取 36 支活性炭管, 分别加入 100 mg/ml 苯乙酮标准储备液 $1 \mu\text{l}$ 密封, 立即分析 6 支, 其余在室温下保存, 按 1、3、5、

表 5 采样效率与穿透容量实验

次数	温度 (°C)	相对湿度 (%)	苯乙酮含量 (μg)		采样效率 (%)
			前段	后段	
1	26	84	347.8	未检出	100
2	26	84	378.0	未检出	100
3	25	80	605.6	未检出	100
4	26	86	855.7	未检出	100
5	28	86	1 461	0.4	100
6	28	86	1 610	0.7	100
7	30	92	2 778	18.0	99.9
8	30	92	3 124	127.3	95.9
9	30	92	3 167	349.5	89.0

7、14 d 每日取 6 支进行分析, 同时作空白对照。由表 6 可见, 苯乙酮在活性炭管上保存 7 d 内的回收率均在 93.5% , 说明苯乙酮在活性炭管上, 温度在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$, 至少可稳定 7 d 为样品采集后的传递和分析提供了充足的时间。

表 6 苯乙酮在活性炭管上的稳定性实验 ($n=6$)

放置时间 (d)	活性炭上苯乙酮含量 (μg)		平均回收率 (%)
	加入量 (μg)	测定量 (μg)	
立即	100	100	100
1	100	99.78	99.8
3	100	99.10	99.1
5	100	98.10	98.1
7	100	93.51	93.5
14	100	82.03	82.0

2.7 干扰实验

生产苯乙酮过程中可能产生的共存物有丙酮、苯、乙苯和苯乙醇等, 在我们选用的最佳色谱条件下均不干扰苯乙酮的测定。

2.8 现场测定

在沈阳某制药厂苯乙胺岗位, 用苯乙酮作原料生产苯乙胺, 在暴露式生产的情况下, 以 $0.1 \sim 0.5 \text{ L/min}$ 的流量, 用活性炭管采集不同体积的现场空气。由表 7 可见, 该法可用于作业场所空气中苯乙酮的测定, 可满足劳动卫生监测的要求。

表 7 现场测定

相对湿度 (%)	样品数 (支)	生产岗位	标准采样体积 (L)	测定浓度范围 (mg/m³)
40	4	休息室	45	$0.0 \sim 0.7$
52	6	反应釜	$5 \sim 12$	$0.32 \sim 0.88$
30	6	库房	$3 \sim 15$	$5.0 \sim 13.4$

3 小结

3.1 本文提出的测定作业场所空气中苯乙酮溶剂解吸气相色谱方法, 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 本法检出限为 $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ (液体进样 $1 \mu\text{L}$)，最低检出浓度为 0.5 mg/m^3 (采集 5 L 空气)。苯乙酮浓度在 $0.00 \sim 1000 \mu\text{g/ml}$ 内呈线性关系。

3.3 本法平均解吸效率为 95.0%，采样效率在 95.9%，穿透容量在 100 mg 活性炭上为 3.1 mg。采集苯乙酮后，样品在室

温下至少可存放 7 d，共存物不干扰苯乙酮的测定。

参考文献:

- [1] 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]. 第三版. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 499-503.
- [2] OSHA Occupational Safety and Health Administration "Analytical Method" Acetophenone PV 2003 [Z].

急性重度硫化氢中毒 1 例报告

A case of acute severe hydrogen sulfide poisoning

梁文会¹, 陈秀芬¹, 伏代刚²

(1. 武警交通第一总队门诊部, 四川 成都 610041;

2. 四川大学华西第四医院, 四川 成都 610041)

1 临床资料

患者, 男, 40 岁, 在某皮革厂前处理车间从事转鼓工作 3 年。主要是对动物毛皮进行脱毛、脱灰和揉制。工作时戴口罩、胶布手套及穿防水靴保护。此次因突然昏迷伴抽搐 4 h, 由当地医院急诊转入四川大学华西第四医院中毒科。入院前 4 h, 在完成皮革前处理第一道工序后, 停止转鼓, 准备添加第二道工序的原料。打开加料口时, 患者突然昏倒在转鼓旁。附近当班工人随即发现其意识不清、呼之不应, 并伴四肢抽搐, 口角少量白色泡沫溢出, 无大小便失禁, 同时闻到一股臭的气味, 但无特殊不适反应, 遂迅速通知 120 将其送至当地医院抢救。考虑“吸入性中毒? 癫痫?”经吸氧、抗惊厥、脱水等治疗后, 抽搐减轻, 但仍呈深昏迷状态, 为进一步诊治转入四川大学华西第四医院中毒科。患者既往身体健康, 家族史无特殊, 近期无上呼吸道感染及外伤史, 发病前无异常言行。当日其他工人接替其岗位继续上班并无异常表现。查体: T 36.6°C , P 90 次/min, R 22 次/min, BP 84/50 mm Hg。深昏迷, 压眶反射、角膜反射消失, 双侧瞳孔等大等圆 (直径 3.0 mm), 对光反射减弱。颈软。浅表淋巴结未及肿大。双肺有鼾音, 有散在湿啰音。心腹未见异常。四肢肌张力明显增高、腱反射亢进。生理反射存在, 病理征阴性。实验室检查: 血 WBC $16.2 \times 10^9/\text{L}$, RBC $4.91 \times 10^{12}/\text{L}$, Hb 152 g/L , 淋巴 0.05, 中性 0.91, Plt $155 \times 10^9/\text{L}$ 。肝功 ALT 35.00 U/L, AST 66.00 U/L, TP 75.20 g/L, ALB 47.70 g/L, A/G 1.90, DBIL $1.90 \mu\text{mol/L}$, GGT 69.00 U/L。肾功 BUN 8.00 mmol/L, Cr $113.50 \mu\text{mol/L}$ 。血糖 5.99 mmol/L。胆碱酯酶 9680.40 U/L。电解质 K^+ 3.40 mmol/L, Na^+ 142.80 mmol/L, Cl^- 109.50 mmol/L, Ca^{2+} 2.44 mmol/L。心肌酶谱 CK 2199.00 U/L, LDH 336.00 U/L, HBDH 229.00 U/L。脑积液检查: WBC $0.1 \times 10^9/\text{L}$ 。潘氏试验 (-), Glu 5.99 mmol/L, Cl^- 118.00 mmol/L, CSF-P 0.80 g/L。头部 MRI 检查颅内未见异常, 前筛窦、额窦少许炎性水肿。心电图正常。尿氟、汞、铅、砷等均正常。血样中未检

测出毒鼠强。当地疾病控制中心次日在准备车间现场检测, 在工作时段检出有害物有硫化氢、二氧化硫、氨气, 但其浓度均符合国家卫生标准。

入院后予以高流量吸氧, 鼻饲流质饮食, 间断肌肉注射苯妥英钠控制抽搐, 地塞米松防治脑水肿, 同时予以抗感染、解痉、祛痰、营养脑细胞等药物治疗。次日行腰椎穿刺, 脑脊液检查正常。入院后第 4 天, 确诊为急性重度硫化氢气体中毒, 遂加用高压氧治疗, 同时进行四肢功能被动锻炼。由于患者分泌物增多, 肺部湿啰音逐渐加重, 喉部痰鸣音明显, 于入院后第 8 天气管切开, 并加强抗感染, 继续高压氧治疗。在昏迷 52 d 后, 患者意识有所恢复, 呼之能睁眼, 能转头寻找声源, 偶有不自主微笑反应, 能吞咽流质, 但不言语, 无自主行为。遂停鼻饲。住院 70 余天后, 患者意识基本清醒。能简单发音, 但发音不清; 能配合简单动作, 但反应迟钝, 动作迟缓。肺分泌物亦明显减少, 无干湿啰音, 遂行气管切开封管。4 个月后, 患者意识完全清醒, 能简单交流与对话, 在他人的搀扶下可下床行走, 但因其双侧跟腱挛缩, 行走困难, 生活不能自理。住院 7 个月后, 生活自理能力有所增强, 仍不能单独行走, 遂好转出院, 院外继续康复治疗。出院后随访半年, 患者生活基本能自理。

2 讨论

本例患者在工作时突然昏倒, 意识丧失, 伴有四肢抽搐, 工友立即到出事点抢救, 并接替其岗位继续工作, 未有不适应反应。既往该工段曾有人昏倒过, 但未发生过类似严重事件。发病前患者无异常表现, 既往身体健康, 未发生过类似情况。入院后血生化检查仅见心肌酶谱明显异常, 其他检查均正常。经现场调查, 患者从事皮革前处理工作的工艺流程为: 毛皮浸水→脱毛 (加入硫化钠、硫化钠)→脱灰 (加入硫酸钠、石灰)→转化→浸酸 (加入盐酸、硫酸)→揉制→染色、加脂。事故发生在脱毛工序结束后, 打开转鼓投料口的瞬间。当地疾病控制中心次日在准备车间现场检出有害物含有硫化氢气体。该例患者在打开加料口时, 可突然接触高浓度的硫化氢气体。依据患者的临床资料, 故诊断为急性重度硫化氢气体中毒。由于车间开阔, 硫化氢气体很快消散, 故附近的工友赶到时, 仅闻到一股臭味, 未出现不适表现。

此病例提示, 对接触有毒有害物质作业的工人, 应进行岗前培训; 对中毒的工人应早诊断、早治疗; 厂方应改进生产工艺, 完善安全卫生设施和生产工人个人防护用品, 防止类似的严重中毒事件发生。