

工作场所空气中对-特丁基甲苯热解吸气相色谱测定法

陈卫, 刘桂华, 林凯, 何彩, 仲岳桐

(深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518020)

摘要: 目的 建立工作场所空气中对-特丁基甲苯的热解吸气相色谱测定方法。方法 按照《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求进行实验。结果 本方法在 $0 \sim 320 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围呈线性关系; 样品在炭管中可保存 10 d; 方法的重现性好, 不同浓度的相对标准偏差为 $0.65\% \sim 1.98\%$; 方法的最低检出限为 $0.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 平均解吸效率为 $83.49\% \sim 93.24\%$; 采样效率为 100% ; 100 mg 活性炭炭的穿透容量 $> 2.9 \text{ mg}$ 。空气中与对-特丁基甲苯共存的间-特丁基甲苯、邻-特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯等在本方法条件下不干扰测定。结论 此方法各项指标均达到《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求, 适用于工作场所空气中对-特丁基甲苯的现场监测。

关键词: 空气; 对-特丁基甲苯; 气相色谱

中图分类号: O625.14; O657.71 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2008)02-0084-04

Thermal desorption gas chromatographic method for determination of
p-tert-butyl toluene in workplace air

CHEN Wei, LIU Gui-hua, LIN Kai, HE Cai, ZHONG Yue-tong

(Shenzhen Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518020, China)

Abstract: Objective To establish a thermal desorption gas chromatographic method for determination of p-tert-butyl toluene in workplace air. Methods The method is based on the "standardization of methods for determination of toxic substances in workplace air". Results This method presents good reproducibility and good linear relation within $0 \sim 320 \mu\text{g}/\text{m}^3$; the sample could be stored in active carbon tube at least for 10 days; the precision (RSD) is $0.65\% \sim 1.98\%$; detection limit is $0.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$; desorption efficiencies are $83.49\% \sim 93.24\%$; absorption efficiencies are 100% . The breakthrough volume of 100 mg active carbon is 2.9 mg . Additionally, the coexistent chemicals such as m-tert-butyl toluene, o-tert-butyl toluene, toluene, o-xylene etc. do not interfere with the measurement of p-tert-butyl toluene by this method. Conclusions It is showed that all the indices of this method meet the requirement of the "standardization of methods for determination of toxic substances in workplace air", suggesting the method is feasible for the determination of p-tert-butyl toluene in workplace air.

Key words: Air; p-tert-butyl toluene; Gas chromatography

对-特丁基甲苯是一种无色、具芳香气味的液体, 用于制造树脂的溶剂及有机合成原料。在工作场所空气中以蒸气状态存在, 对鼻黏膜有刺激作用, 并可使接触者出现恶心、不适、头痛、乏力症状。急性毒性大于苯、甲苯、丙苯和异丙苯。对神经系统具有致痉挛和麻醉作用。皮肤黏膜接触有轻度刺激反应^[1]。我国制定的对-特丁基甲苯短时间接触容许浓度 (PC-STEL) 为 $15 \text{ mg}/\text{m}^3$, 时间加权平均容许浓度 (PC-TWA) 为 $6 \text{ mg}/\text{m}^3$ ^[2]。我国目前没有对-特丁基甲苯的测定方法。美国的测定方法为气相色谱法。直接进样法, 采样后样品必须在 24 h 内完成测定, 样品存放时间太短。溶剂解吸法, 溶剂二硫化碳毒性很大, 对检验人员身体健康损害较大。我们将美国测定方法用

的 10% OV-275 填充色谱柱改为日常空气检验中常用的 FFAP 毛细管通用色谱柱, 既减少柱子更换, 且分离效果好。按照《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》(WS/T 73-1996) 的要求, 选用 FFAP 柱分离, 建立了活性炭吸附采样, 热解吸的气相色谱法, 结果较为满意。

1 材料与方法

1.1 原理

空气中的对-特丁基甲苯通过活性炭吸附, 经热解吸, 经 FFAP 柱分离后, 用氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性、峰面积定量。

1.2 仪器

活性炭管: 热解吸型, 内装 100 mg 活性炭。空气采样器: 流量范围 $20 \sim 500 \text{ mL}/\text{min}$ 。气相色谱仪: 带氢火焰离子化检测器。色谱柱: FFAP 毛细管色谱柱 $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ 。柱温 140°C , 汽化室温度 210°C , 检测室温度 250°C , 载气 (氮气) 分流比为 10:3, 压力为 20 kPa 。注射器: $100 \mu\text{L}$ 微量注

收稿日期: 2007-08-01; 修回日期: 2007-11-01

基金项目: 国家科技攻关项目, 职业病防治技术标准研究 (2002 BA906A63)

作者简介: 陈卫 (1960-) 女, 副主任技师, 长期从事职业病危害的理化检验工作。

射器：10 μl 六通阀气体定量进样器。

1.3 试剂

对特丁基甲苯、间特丁基甲苯、邻特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯均为色谱纯。对特丁基甲苯标准气：用微量注射器准确抽取一定量的对特丁基甲苯（20℃时，1 μl 对特丁基甲苯为 0.857 5 mg），注入 100 ml 注射器中，配成一定浓度的标准气。

1.4 采样

现场采样按照 GBZ 159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》执行。短时间采样：在采样点打开活性炭管两端，以 200 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。长时间采样：在采样点打开活性炭管两端，以 50 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 50 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。采样后，立即封闭活性炭管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在 4℃冰箱中可保存 10 d。

1.5 分析步骤

1.5.1 对照试验 将活性炭管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品空白。

1.5.2 样品处理 把样品管的进气端与 100 ml 注射器相连，放在热解吸炉中，抽气端与热解吸器相连，于 300℃用氮气以 50~60 ml/min 流速解吸至 100 ml 解吸气供测定。

1.5.3 标准曲线的绘制 用清洁空气稀释标准气成 0、40、80、160、320 μg/ml 对特丁基甲苯标准系列。分别取 1.0 ml 进样，测量保留时间及峰面积。每个浓度重复 3 次。以峰面积均值对对特丁基甲苯浓度（μg/ml）绘制标准曲线。

1.5.4 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解吸气，测得的样品峰面积值减去样品空白的峰面积值后，由标准曲线得对特丁基甲苯的浓度（μg/ml）。保留时间为定性指标。

1.6 计算

按 GBZ 159—2004 的要求，在采样点温度低于 5℃和高于 35℃、大气压低于 98.8 kPa 和高于 103.4 kPa 时，应将采样体积换算成标准采样体积。

（1）按下式将进样体积换算成标准采样体积。

$$V_0 = V_t \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}$$
 (1)

式中：V₀——标准采样体积，L；

V_t——在温度为 t℃、大气压为 P 时的采样体积，L；

t——采样点温度，℃；

P——采样点的大气压力，kPa

（2）按下式计算对特丁基甲苯的浓度。

$$C = \frac{100 \times c}{DV_0}$$
 (2)

式中：C——空气中对特丁基甲苯的浓度，mg/m³；

100——样品解吸气的总体积，ml；

c——测得的解吸气中对特丁基甲苯的浓度，μg/ml；

V₀——换算成标准状况下的采样体积，L；

D——解吸效率（%）。

（3）8 h 工作日接触有毒物质的时间加权平均浓度，mg/m³

$$C_{TWA} = (C_a T_a + C_b T_b + \dots + C_n T_n) / 8$$
 (3)

式中：C_a、C_b……C_n——T_a、T_b…T_n 时间段接触的相应浓度；

T_a、T_b……T_n——C_a、C_b…C_n 浓度下的相应接触持续时间。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

根据对特丁基甲苯的理化性质及现场可能共存的物质，选择 FFAP 柱作为应用柱。用 I₉、(3') 正交实验法^[3]选择柱温、检测器的温度、汽化室的温度、压力、分流比等最佳条件。从正交实验结果看出，极差以分流比为最大，是 5 个因素中的主要因素，而分流比 10:3 的灵敏度最高。柱温以 140℃较好；汽化室、检测室温度 2 个极差水平相差不大。故色谱条件选择柱温 140℃、检测器温度 250℃、汽化室温度为 210℃，分流比为 10:3。实验方案与结果分析见表 1。

表 1 实验方案与结果分析表

实验号	柱温 (℃)	汽化室温度 (℃)	检测室温度 (℃)	分流比	峰面积 (μV·s)
1	140	210	250	10:3	1 832 534
2	140	230	230	10:4	1 438 477
3	140	250	210	10:5	1 164 308
4	150	210	250	10:4	1 488 753
5	150	230	230	10:5	1 221 564
6	150	250	210	10:3	1 583 705
7	160	210	250	10:5	1 296 666
8	160	230	230	10:3	1 683 227
9	160	250	210	10:4	1 269 021
I	4 435 319	4 617 953	4 017 034	5 099 466	T=12 978 255
II	4 294 022	4 343 268	4 343 268	4 196 251	μ=T/9=1 442 028
III	4 248 914	4 017 034	4 617 953	3 682 538	
极差	186 405	600 919	600 918	1 416 928	

2.2 方法的线性范围及检出限

本方法在 0~320 μg/ml 范围呈线性关系，回归方程式为 Y=26437+4836 X，r=0.999 4。检出限（3

倍标准差所相应的待测物浓度)为 0.63 μ g/ml 在采样 3 L 的条件下,方法的最低检测浓度为 21 mg/m³。

2.3 方法的精密度实验

配制 3 种不同浓度的对特丁基甲苯标准气,取 1 m³进样。从表 2 可见,3 种浓度测定的结果重现性较好,相对标准偏差为 0.65%~1.98%。符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求。

表 2 对特丁基甲苯的精密度实验 (n=6)

浓度 (μ g/m ³)	平均峰面积 (μ V _s)	标准差 (μ V _s)	相对标准偏差 (%)
86.0	465 903	4 340	0.93
170.0	866 290	5 653	0.65
340.0	1 655 961	32 723	1.98

2.4 稳定性实验

在 42 支活性炭中,加入一定量的对特丁基甲苯标准溶液,立即用塑料帽套紧管口,于冰箱 4℃下保存。然后分别于当天,第 3、6、8、10、12、14 天各取 6 支分析,以当天的分析结果为 100 计算存放不同时间的样品损失率,相对偏差为 2.32%。保存第 10 天,损失率 $\leq$ 10%。建议样品在 10 d 内分析完毕。见表 3。

表 3 对特丁基甲苯的稳定时间实验

	当天	第 3 天	第 6 天	第 8 天	第 10 天	第 12 天	第 14 天
峰面积 (μ V _s)	875 667	868 521	846 462	813 249	813 052	744 864	755 895
损失率 (%)	0	-0.82	-3.34	-7.13	-7.15	-14.94	-13.68

2.5 解吸效率实验

于活性炭管中,加入一定量的对特丁基甲苯标准溶液,立即套上塑料帽,放置一夜后,再按分析步骤测定对特丁基甲苯的含量。

表 4 对特丁基甲苯的解吸效率实验 (n=6)

加入量 (μ g)	平均测定量 (μ g)	平均解吸效率 (%)	相对标准偏差 (%)
10.72	8.95	83.49	2.86
21.44	18.36	85.63	3.74
42.88	39.98	93.24	4.17

表 4 的测定结果表明,在本方法条件下,对特丁基甲苯解吸效率为 83.49%~93.24%。

2.6 采样效率实验

在实验室模拟现场,在配气柜中,将少量的对特丁基甲苯及间特丁基甲苯、邻特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯等干扰物质加入蒸发皿中,于电热板上稍加热,串联 2 支活性炭管,分别以 200 ml/min 和 50 ml/min 的流量采样,然后按分析步骤测定前后 2 支活性炭管的对特丁基甲苯浓度,并计算前后活性

炭管的采样效率。

表 5 对特丁基甲苯的采样效率 (n=6)

采样流量 (ml/min)	采样时间 (min)	前支浓度 (mg/m ³)	后支浓度 (mg/m ³)	采样效率 (%)
50	480	16.60	0	100
50	480	37.74	0	100
200	15	3.97	0	100
200	15	16.96	0	100
200	15	11.66	0	100

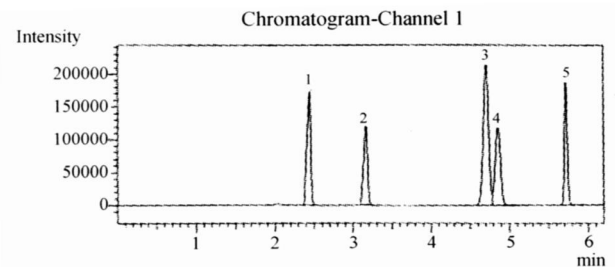
表 5 的结果表明,当空气中的对特丁基甲苯浓度为 3.97~37.74 mg/m³ 时,活性炭的采样效率为 100%,均符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求。

2.7 活性炭管对对特丁基甲苯的穿透容量

在密封毒气柜里加入一定量对特丁基甲苯标准气,测得对特丁基甲苯的浓度为 120 mg/m³,在室温 22℃,相对湿度 86% 的条件下,以 400 ml/min 的流量连续采样 15 min,100 mg 活性炭的穿透容量 $>$ 0.72 mg,以 50 ml/min 的流量连续采样 480 min,100 mg 活性炭的穿透容量 $>$ 2.9 mg。

2.8 干扰实验

本法将可能同时对特丁基甲苯共存的甲苯、邻二甲苯、间特丁基甲苯、邻特丁基甲苯进行了分离,结果见图 1。由图 1 可见分离效果很好,互不干扰。



1——甲苯, 2——邻二甲苯, 3——对特丁基甲苯,
4——间特丁基甲苯, 5——邻特丁基甲苯

图 1 对特丁基甲苯共存物分离图

2.9 现场应用

利用本法对某油墨股份有限公司生产场所内的 3 个不同作业点进行检测,测得结果与现场情况相符合。见表 6。

表 6 某油墨公司测定结果 mg/m³

采样地点	对特丁基甲苯	丁酮	甲苯	乙酸乙酯
树脂稀释搅拌工位	3.6	$<$ 0.5	91.8	45.8
洗桶作业点	$<$ 0.12	23.2	6.3	$<$ 1.5
配料间工位	1.8	48.3	37.5	$<$ 1.5

(下转第 105 页)

表 2 各组大鼠大脑皮质 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATP}$ 和 $\text{Ca}^{2+} - \text{ATP}$

酶活力 ($\bar{x} \pm s$) $\mu\text{mol} / (\text{h} \cdot \text{mg})$

组别	n	$\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATPase}$	$\text{Ca}^{2+} - \text{ATPase}$
对照组	8	7.29 ± 0.41	4.62 ± 0.56
$50 \mu\text{mol/kg MnCl}_2$ 组	8	$6.62 \pm 0.40^*$	4.24 ± 0.46
$100 \mu\text{mol/kg MnCl}_2$ 组	8	$5.44 \pm 0.21^{**}$	$3.96 \pm 0.63^*$
$200 \mu\text{mol/kg MnCl}_2$ 组	8	$4.82 \pm 0.37^{**}$	$3.17 \pm 0.44^{**}$

3 讨论

Glu 是中枢神经系统中主要的兴奋性神经递质,它可通过 ATP 依赖性的 H^+ 离子梯度偶联机制被运送到突触囊泡中,随着神经末梢的去极化,囊泡和突触后膜融合,Glu 被释放到突触间隙。突触间隙中大部分的 Glu 被高亲和力和谷氨酸转运体 (glutamate transporter GLUT) 以 ATP 依赖的方式摄入到星形胶质细胞中,并在 GS 作用下转形成 Gln。Gln 再回转运至谷氨酸能神经元内,在 PAG 的作用下重新生成 Glu 形成 “Glu-Gln 循环”。突触间隙中的 Gln 还可以和突触后神经元上的 NMDA 受体结合,发挥生理作用。有文献报道,锰中毒可以通过抑制谷氨酸转运体的活性^[9-10],破坏 “Glu-Gln 循环”,使 Glu 向突触间隙大量释放并堆积^[11]。突触间隙中过量的谷氨酸,可以使 NMDA 受体过度激活,造成钙超载,引起细胞毒性^[12]。本实验观察染锰后脑纹状体 GS 和 PAG 活力的改变,可反映锰中毒对 “Glu-Gln 循环”的影响;观察染锰后脑皮质中 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATPase}$ 和 $\text{Ca}^{2+} - \text{ATPase}$ 活力的改变,可反映锰中毒对钙稳态的影响。

本实验大鼠染锰 4 周后,随着染锰剂量的增加,脑纹状体 GS 活力逐渐降低,PAG 活力升高;大脑皮质 $\text{Ca}^{2+} - \text{ATPase}$ 和 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATPase}$ 活力逐渐降低。与对照组比较,在 50、100 和 $200 \mu\text{mol/kg}$ 染锰组,GS 和 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATPase}$ 活力均依次出现不同程度的降低;在 100 和 $200 \mu\text{mol/kg}$ 染锰组 PAG 的活力逐渐升高, $\text{Ca}^{2+} - \text{ATPase}$ 活力逐渐下降,差异有统计学意义。实验结果表明染锰可以破坏脑组织 “Glu-Gln 循环”,影响谷氨酸的重摄取。突触间隙中蓄积大量的 Gln 可使 NMDA 受体过度激活,形成钙超载,引起神经毒性。

参考文献:

[1] Sattler R, Tymianski M. Molecular mechanisms of glutamate receptor

mediated excitotoxic neuronal cell death [J]. Mol Neurosci 2001 24 (1-3): 107-129.

- [2] Takeda A, Sonogaku N, Oku N. Influence of manganese on the release of neurotransmitters in rat striatum [J]. Brain Res 2003 965 (1-2): 279-282
- [3] Fismanakis V A, Au C, Erikson K M, et al. The effects of manganese on glutamate, dopamine and gamma-aminobutyric acid regulation [J]. Neurochem Int 2006 48 (6-7): 426-433
- [4] Fismanakis V A, Aschner M. The importance of glutamate, glycine and gamma-aminobutyric acid transport and regulation in manganese, mercury and lead neurotoxicity [J]. Toxicol Appl Pharmacol 2005 204 (3): 343-354
- [5] Renis M, Cardile V, Russo A, et al. Glutamine synthetase activity and HSP70 levels in cultured rat astrocytes: effect of L-octadecyl-2-methyl-rac-glycerol-3-phosphocholine [J]. Brain Res 1998 783 (6-7): 143-150
- [6] Curi T C, De Melo M P, De Azevedo R B, et al. Glutamine utilization by rat neurophilis: presence of phosphate-dependent glutaminase [J]. Am J Physiol 1997 273 (4 Pt1): C1124-1129
- [7] 陈传义,彭仁琇,李元涛.七氟醚麻醉对大鼠脑 ATP 酶的动态影响 [J]. 中华实验外科杂志, 2004 21 (8): 972-974.
- [8] Lowy O H, Rosebrough N J, Farr A L, et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. J Biol Chem 1951 193 (1): 265-275
- [9] Erikson K, Aschner M. Manganese causes differential regulation of glutamate transporter (GLAST), taurine transporter and metallothionein in cultured rat astrocytes [J]. Neurotoxicology 2002 24 (4-5): 595-602
- [10] Erikson K M, Suber R L, Aschner M. Glutamate/aspartate transporter (GLAST), taurine transporter and metallothionein mRNA levels are differentially altered in astrocytes exposed to manganese chloride, manganese phosphate or manganese sulfate [J]. Neurotoxicology 2002 23 (3): 281-288.
- [11] Nomand J L, Hazel A S. Manganese neurotoxicity: an update of pathophysiological mechanisms [J]. Metab Brain Dis 2002 17 (4): 375-387
- [12] Centonze D, Gubellini P, Bernardi G, et al. Impaired excitatory transmission in the striatum of rats chronically intoxicated with manganese [J]. Exp Neurol 2001 172 (2): 469-476

(上接第 86 页)

3 小结

应用活性炭管采集空气中对特丁基甲苯,热解吸后,用气相色谱法氢火焰离子化检测器测定,结果表明测定对特丁基甲苯的效果良好。本方法在 0~ $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围呈线性关系;样品在活性炭管中于 4°C 冰箱可保存 10 d,方法的重现性好,不同浓度的相对标准偏差为 0.65%~1.98%;方法的最低检出限为 $0.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (以采样 3 L 空气计);平均解吸效率为 83.49%~93.24%;当空气中的对特丁基甲苯

浓度为 $3.97 \sim 37.74 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,活性炭的采样效率为 100%; 100 mg 活性炭的穿透容量 $> 2.9 \text{ mg}$ 。空气中与对特丁基甲苯共存的间特丁基甲苯、邻特丁基甲苯、甲苯、邻二甲苯等在本方法条件下不干扰测定。

参考文献:

- [1] 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: 338-339
- [2] GBZ—2002 工作场所有害因素职业接触限值 [S].
- [3] 杨树勤. 卫生统计学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1985: 14-17, 103-109, 171-172