

空气中二异丁基甲酮气相色谱应急快速检测方法研究

陈卫, 林凯, 刘桂华, 陈春晓

(深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518055)

摘要: 目的 建立应急快速检测空气中二异丁基甲酮气相色谱测定方法。方法 按照 GBZ/T 10.4-2008《职业卫生标准制定指南》的要求进行实验。结果 本方法在 $0 \sim 1\ 600\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围呈线性关系; 样品在注射器中可保存 5 h 方法的重现性好, 不同浓度的相对标准偏差为 $1.00\% \sim 1.33\%$; 方法的检出限为 $0.085\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 空气中可能与二异丁基甲酮共存的环己烷、甲基环己烷、异佛尔酮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《职业卫生标准制定指南》的要求, 适用于工作场所空气中二异丁基甲酮的现场监测。

关键词: 空气; 二异丁基甲酮; 气相色谱

中图分类号: R134.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2010)06-0421-03

Establishment of emergent rapid gas chromatographic detection of diisobutyl ketone in workplace air

CHEN Wei LIN Kai LIU Gui-hua CHEN Chun-xiao

(Shenzhen Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518055 China)

Abstract: Objective To establish a rapid gas chromatographic method of diisobutyl ketone in workplace air for emergent event. Methods This method was studied according to standardization of methods for determination of toxic substances in workplace air. Results This method presents good linear relation within the range of $0 \sim 1\ 600\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. The sample could be steadily stored in syringe for 5 hours. The precision (RSD) is $1.00\% \sim 1.33\%$ and the detection limit is $0.085\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. Additionally, it will be not interfered by other volatile organic solvents such as cyclohexanone, methylcyclohexanone, isophorone etc. Conclusion This method meets all the requirements of standardization of methods for determination of toxic substances in workplace air, therefore it should be feasible for the rapid determination of diisobutyl ketone in workplace air.

Key words: air; diisobutyl ketone; gas chromatograph

二异丁基甲酮是一种水样透明低挥发性有薄荷气味的油状液体, 用作硝基纤维、生胶、橡胶、聚乙烯塑料、合成漆的溶剂和有机型树脂的分散剂, 也用作制造喷漆和染料及某些药物、杀虫剂的中间体。在工作场所空气中以蒸气态存在。高浓度时对肝肾有损害, 对黏膜有刺激和麻醉作用。人在 $> 145\ \text{mg}/\text{m}^3$ 浓度可嗅到气味, $290 \sim 580\ \text{mg}/\text{m}^3$ 出现轻微的眼鼻刺激, 高浓度时造成麻醉, 反复接触可因刺激而发生恶心、眩晕^[1]。我国制定的二异丁基甲酮短时间接触容许浓度 (PC-SIEL) 为 $218\ \text{mg}/\text{m}^3$, 时间加权平均容许浓度 (PC-TWA) 为 $145\ \text{mg}/\text{m}^3$ ^[2]。我国目前没有二异丁基甲酮的直接进样快速检测方法, 美国的测定方法为气相色谱法^[3]。在我国职业卫生突发性中毒时有发生, 直接进样法可以快速进行检测。我们将美国测定方法用的 10% SP2100 0.1% Carbowax 1500 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, 这样减少日常工作量, 并且毛细管色谱柱比

填充色谱柱分离效果好。我们按 GBZ/T 10.4-2008《职业卫生标准制定指南》^[4]的要求进行研究, 选用 FFAP 柱分离, 建立了应急快速检测空气中二异丁基甲酮气相色谱测定方法, 结果较为满意。

1 材料与方法

1.1 原理

空气中的二异丁基甲酮用注射器采样直接进样气相色谱, 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

注射器 (100、5、1 mL); 微量注射器 (10、1 μL); 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 $120\ ^\circ\text{C}$, 汽化室温度 $210\ ^\circ\text{C}$, 检测室温度 $250\ ^\circ\text{C}$, 载气 (氮气), 分流比为 1:4, 柱压为 $18\ \text{kPa}$, 六通阀气体定量进样器。

1.3 试剂

二异丁基甲酮、丙酮、异佛尔酮均为色谱纯。二异丁基甲酮标准气: 用微量注射器准确抽取一定量的二异丁基甲酮 ($20\ ^\circ\text{C}$ 时, $1\ \mu\text{L}$ 二异丁基甲酮为 $0.8089\ \text{mg}$), 注入 100 mL 注射器中, 配成一定浓度

收稿日期: 2010-05-05 修回日期: 2010-06-25

基金项目: 广东省深圳市科技局科研项目 (编号: 200703245)

作者简介: 陈卫 (1960-) 女, 主任技师, 长期从事理化检验工作。

的标准气。

1.4 采样

现场采样按照 GBZ159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》执行。

将 100 ml 注射器取下塑料帽，在采样地点用现场空气抽洗 3 次，然后抽取 100 ml 空气，套上塑料帽并垂直放置，当天分析。

1.5 分析步骤

1.5.1 对照实验 将 100 ml 注射器（数量为样品总数的 1/10，至少为 1 支）取下塑料帽，抽取 100 ml 清洁空气，与样品同时分析，作为样品的空白对照。

1.5.2 样品处理 将样品与对照样品的注射器垂直放置，记录实验室的温度和压力。

1.5.3 标准曲线的绘制 用清洁空气稀释标准气成 0.0、20.0、40.0、80.0、160.0 $\mu\text{g/ml}$ 二异丁基甲酮标准系列。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。以峰面积均值对二异丁基甲酮浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）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采样气，测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，由标准曲线得二异丁基甲酮的浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）。保留时间为定性指标。

1.6 计算

按 GBZ159—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。

1.6.1 按下式将进样体积换算成标准采样体积。

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

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。

1.6.2 按下式计算二异丁基甲酮的浓度

$$X = \frac{c}{V_0} \times 1000 \dots \dots (2)$$

式中：X——空气中二异丁基甲酮的浓度，mg/m³；
c——由标准曲线上查出的样品中二异丁基甲酮的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
V₀——换算成标准采样体积，l。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

根据二异丁基甲酮的理化性质及现场可能共存的

物质，选择 FFAP 柱作为应用柱子。用 I₉（3⁴）正交实验法选择柱温、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 1：4 的灵敏度最高。柱温以 120℃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 120℃、检测器温度 250℃，汽化室温度为 210℃，分流比为 1：4，柱压为 18 kPa 为本实验的色谱条件。实验方案与结果分析见表 1。

表 1 实验方案与结果分析

实验号	柱温 (℃)	汽化室温 度 (℃)	检测室温 度 (℃)	压力 (柱流量) [kPa (ml/min)]	分流比	峰面积 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)
1	120	210	250	14 (2.01)	1：4	2 062 742
2	120	230	230	16 (2.32)	1：5	1 531 230
3	120	250	210	18 (2.63)	1：6	1 141 220
4	130	210	250	18 (2.52)	1：5	1 608 100
5	130	230	230	14 (1.92)	1：6	1 184 524
6	130	250	210	16 (2.22)	1：4	1 870 872
7	140	210	250	16 (2.13)	1：6	1 227 796
8	140	230	230	18 (2.41)	1：4	2 043 977
9	140	250	210	14 (1.84)	1：5	1 243 552
I	47 351 92	4 898 638	425 56 44	449 08 18	597 75 91	T= 13914013
II	46 634 96	4 759 73 1	475 97 31	462 98 98	438 28 82	$\mu = T/9 =$ 1546001
III	45 153 25	4 255 644	489 86 38	479 32 97	355 35 40	
极差	219 867	64 29 94	642 994	302 479	242 40 51	

2.2 方法的线性范围及检出限

本方法在 0~1 600 $\mu\text{g/ml}$ 范围呈线性关系，回归方程式为 $y = 23880 + 4010x$ ， $r = 0.9998$ 。检出限（相当于 3 倍噪声的含量）为 0.085 $\mu\text{g/ml}$ 。

2.3 方法的精密度实验

配制 3 种不同浓度的二异丁基甲酮标准气体，取 1 ml 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 1.00%~1.33%。符合 GBZ/T 10.4—2008《职业卫生标准制定指南》的要求。

表 2 二异丁基甲酮的精密度实验（n=6）

浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	平均峰面积 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	标准差 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	相对标准偏差 (%)
100	404 679	5 378	1.33
200	804 945	9 864	1.23
400	1 737 603	17 395	1.00

2.4 稳定性实验

本实验的测试样品在室温 20~25℃条件下保存，用注射器采样，然后分别于当时、第 1 小时、第 3 小时、第 5 小时、第 7 小时各取 6 支分析，以当时的分析结果为 100%，计算存放不同时间的样品损失率，相对偏差为 2.5%。保存 5 h 损失率≤10%。建议样品在 5 h 内分析完毕。结果见表 3。

（下转第 441 页）

3 讨论

Glutamate GABA Gln和 Tau是中枢神经系统中常见而重要的神经递质。这些神经递质代谢的异常可严重干扰中枢神经系统突触信息的传递,进而影响神经系统的功能。Gln和 Asp是重要的兴奋性神经递质 (excitatory amino acids EAAs),广泛存在于哺乳动物的中枢神经系统中,对脑神经元有普遍而强烈的兴奋作用。Gln是脑内含量最高的氨基酸。近年来有研究报道,在脑外伤、中毒、缺血和缺氧情况下, Gln从神经元大量释放,过度刺激突触后神经元受体,导致神经元的兴奋毒性,进而引起凋亡^[9]。本研究结果显示,脑组织中 Gln和 Asp的含量随染毒剂量的增加而升高,提示亚急性 1,2-DCE中毒可导致脑组织内 EAAs的大量增加,进而引起神经元的过度兴奋反应。这与本实验中高剂量 1,2-DCE染毒小鼠出现的神经兴奋性症状相一致。

GABA和 Tau属于抑制性神经递质 (inhibitory amino acids IAAs)。Tau在脑组织中含量丰富、分布广泛。有报道提示, Tau可以抵抗 Gln导致的兴奋性毒作用,降低 Gln所致的细胞凋亡及增强线粒体的功能^[7],并可通过 L-, P/Q-, N型电控钙离子通道和 N-甲基-D-天冬氨酸 (NMDA)受体钙离子通道抑制 Gln介导的 Ca^{2+} 流入^[8]。本实验中,中、高剂量组小鼠的脑组织中 Tau含量随染毒剂量的增加而升高;中剂量组小鼠的 GABA含量明显升高,但在高剂量组却未见明显升高,这可能是脑组织的一种应激保护机制,由于 EAAs的非特异大量释放,使 GABA等 IAAs释放也增加,以防止 EAAs对神经元的兴奋毒性。但当 EAAs含量增加幅度过大时,可使神经元的调控功能发生障碍,引起神经元的过度兴奋,进而引起神经元的损伤和中枢神经系统功能的异常。Gln是一种功能复杂的神经递质,它曾被认为是 IAAs,但现有研究结果显示, Gln可与 NMDA受体结合,起协同增强兴奋性突触传递的作用^[9]。本研究结果未见 1,2-DCE染毒对 Gln含量有明显的影响。

有关 1,2-DCE染毒对脑组织内神经递质含量影响的研究报道较少,仅见一篇研究急性 1,2-DCE染毒对大鼠脑组织内 4种氨基酸类神经递质影响的报道,其结果显示,染毒组大鼠的脑组织中 Asp Gln和 Gln含量均显著升高,但各染毒组的 GABA含量与对照组比较无显著性差异^[10]。提示 EAAs在 1,2-DCE急性中毒性脑病的发病过程中具有重要作用,这与本实验的研究结果基本一致。

参考文献:

[1] 夏元洵. 化学物质毒性全书 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991: 307.
[2] 李来玉, 陈秉炯, 黄建勋. 1,2-二氯乙烷职业中毒近十年的研究概况 [J]. 中国职业医学, 1999, 26 (6): 44.
[3] 赵凤玲, 李洁雅, 王小丽, 等. 亚急性重度 1,2-二氯乙烷中毒救治体会 [J]. 中国职业医学, 2007, 34 (5): 403.
[4] 郑刚, 吴文军, 郑红, 等. 1,2-二氯乙烷中毒 35例临床分析 [J]. 中国工业医学杂志, 2009, 22 (3): 192.
[5] 张祥, 乔健. 脑脊液中氨基酸分析与中枢神经系统疾病关系 [J]. 国外医学·临床生物化学与检验学分册, 2002, 3 (6): 357-358, 361.
[6] Banq D, Nicotera P. Ca^{2+} signals and neuronal death in brain ischemia [J]. Stroke, 2007, 38: 674-676.
[7] Hristova El, Trenkner E. Growth factors and taurine protect against excitotoxicity by stabilizing calcium homeostasis and energy metabolism [J]. J Neurosci, 1999, 19 (21): 9459-9468.
[8] Wu H, Jin Y, Wei J, et al. Mode of action of taurine as a neuroprotector [J]. Brain Res, 2005, 1038: 123-131.
[9] Kotak V C, Sanes D H. Developmental influence of glycinergic transmission: Regulation of NMDA receptor-mediated EPSP [J]. J Neurosci, 1996, 16: 1836-1843.
[10] 郭晓丽, 牛侨. 兴奋性氨基酸与 1,2-二氯乙烷急性中毒性脑病关系的探讨 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2003, 21 (2): 83-85.

(上接第 422 页)

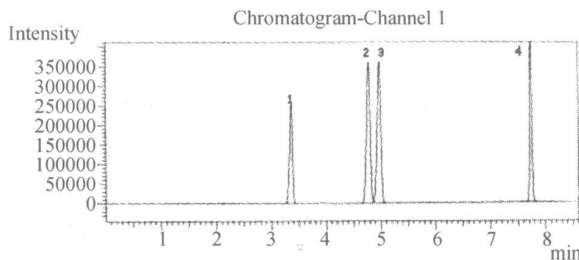
表 3 二异丁基甲酮的稳定时间实验

时间	峰面积 (μV·s)	损失率 (%)
当时	407 573	0
第 1 小时	399 534	-1.97
第 3 小时	389 484	-4.44
第 5 小时	378 252	-7.19
第 7 小时	353 675	-13.22

2.5 干扰实验

本法将可能同时与二异丁基甲酮存在的环己酮、甲基环己酮、异佛尔酮进行分离实验,结果见图 1。由图 1 可见分离效果很好,互不干扰。

以上结果表明,应用注射器采集空气邻二异丁基甲酮,直接进样气相色谱,氢火焰离子化检测器测定,效果良好,各指标均达到相关标准的要求,适用于工作场所中二异丁基甲酮的空气监测。



1-二异丁基甲酮, 2-环己酮, 3-甲基环己酮, 4-异佛尔酮

图 1 二异丁基甲酮共存物分离图

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: 314-315.
[2] GBZ2-2002 工作场所所有害因素职业接触限值 [S].
[3] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) [Z]. Fourth Edition. KETONES: METHOD 1300. Issue 2, dated 15 August 1994.
[4] GBZ/T210.4-2008 职业卫生标准制定指南第四部分 工作场所空气中化学物质测定方法 [S].