

· 监测与检验 ·

气相色谱法测定工作场所空气中碘甲烷方法的研究

Establishment of method for determination of iodomethane in workplace air by gas chromatography

吴健¹, 李小姐¹, 周长美¹, 朱宝立^{1,2}

(1. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009; 2. 南京医科大学全球健康中心, 江苏 南京 211166)

摘要: 空气中的碘甲烷用多孔玻板吸收管采集, 经 DB-1 毛细管柱分离后, 气相色谱电子捕获检测器检测。碘甲烷溶液质量浓度在 0.000 5~0.912 0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内成线性, 线性方程为 $y = 4\,027.9x + 33.1$, 相关系数 r 为 0.999 93, 检出限为 0.000 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 最低检测质量浓度为 0.000 7 mg/m^3 (采样体积为 7.5 L); 方法的批内精密度 0.42%~1.02%, 批间精密度 0.90%~2.31%, 方法回收率 98.0%~104.1%。提示采用电子捕获-气相色谱法测定工作场所空气中微量碘甲烷, 具有满意的效果。

关键词: 碘甲烷; 工作场所; 电子捕获检测器; 气相色谱

中图分类号: R134.4; O657.71 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2019)05-0416-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyx.2019.05.029

碘甲烷是卤代甲烷类化合物中的一种, 它是有机合成中常用的甲基化试剂, 常常作为镇痛药等药物的生产原料, 以及其他有机化合物的合成原料。碘甲烷对人体中枢神经和周围神经有损害作用, 人体吸入碘甲烷蒸气后常常会有头晕、乏力、恶心、呕吐等症状^[1]; 同时碘甲烷具有极强的腐蚀性, 会对生产设备造成腐蚀^[2]。目前工作场所空气中碘甲烷的测定主要采用的是分光光度法。本文采用气相色谱法配合电子捕获检测器 (ECD) 对工作场所空气中碘甲烷进行测定, 具有良好的实验效果, 为工作场所空气中碘甲烷的测定提供了一种有效、可靠的分析方法。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

7890A 气相色谱仪、DB-1 色谱柱 (15 m $\times$ 0.25 mm, 1 μm), 美国安捷伦科技有限公司; 721 分光光度计, 上海第三仪器分析厂; FCC-1500D 型空气采样器, 盐城天悦仪器仪表有限公司; 多孔玻板吸收管, 江苏南通金南玻仪厂; 碘甲烷 (色谱纯), 西亚试剂; 无水乙醇 (色谱纯), 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 标准溶液配制及标准曲线绘制

1.2.1 标准溶液的配制 准确称取 0.022 8 g 碘甲烷标准品至 50.0 ml 容量瓶, 加无水乙醇定容到刻度, 得碘甲烷浓度为

0.456 mg/ml 的标准储备液; 再取 1.0 ml 该标准储备液至 100.0 ml 容量瓶, 加无水乙醇定容到刻度, 得到碘甲烷浓度为 4.56 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准使用液。分别取碘甲烷标准使用液 0.0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 ml 至 10.0 ml 容量瓶, 加无水乙醇定容到刻度, 得到碘甲烷质量浓度分别为 0.045 6、0.091 2、0.228、0.456、0.912 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准系列。

1.2.2 标准曲线的绘制 根据仪器操作条件, 将气相色谱仪调整到最佳测定状态, 进样 1 μl , 分别测定 1.2.1 中配制的碘甲烷标准系列。以测得的峰面积对应碘甲烷质量浓度, 绘制标准曲线。

1.3 样品的采集、运输和保存

参照《工作场所空气有毒物质测定 卤代烷烃类化合物》(GBZ/T 160.45—2007) 进行采样。在采样点, 将装有 10.0 ml 无水乙醇的多孔玻板吸收管, 以 500 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。采样后, 立即封闭多孔玻板吸收管的进出气口, 置清洁容器内运输和保存。样品置冰箱内可保存 7 d。

1.4 样品的测定

1.4.1 样品的处理 用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次, 然后取 1.0 ml 吸收液分别放入进样瓶中, 供测定。若浓度超过测定范围, 用吸收液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

1.4.2 样品的测定 按研究的仪器条件直接进行分析检测样品和空白对照的吸收液。测得的样品峰面积值减去空白对照峰面积值后, 由标准曲线得碘甲烷的浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

1.4.3 结果的计算 按下式计算空气中碘甲烷的浓度。

$$C = \frac{10c}{V_0}$$

式中: C ——空气中碘甲烷的浓度, mg/m^3 ; 10——吸收液的体积, ml; c ——测得吸收管中碘甲烷的浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$; V_0 ——标准采样体积, L。

2 结果

2.1 色谱柱和色谱条件的选择

2.1.1 色谱柱的选择 分别选择 DB-FFAP 柱、DB-1701 柱及 DB-1 柱进行分析实验, 其中碘甲烷在 DB-FFAP 和 DB1701 柱上与溶剂峰无法完全分开, 而在 DB-1 柱上能较好的与溶剂分离, 能够满足分析的需要。见图 1。

2.1.2 色谱条件的选择 实验中柱温分别选择了 40 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 进行比较分析, 只有柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 碘甲烷与溶剂能较好的分离。为了使碘甲烷的峰型好, 对柱流速、进样口温度、检测器温度进行优化, 最终选择色谱条件为柱

收稿日期: 2019-01-04; 修回日期: 2019-03-12

基金项目: 江苏省医学创新团队 (CXTDA2017029); 江苏省医学重点学科 (ZDXKA2016008)

作者简介: 吴健 (1979—), 男, 副主任技师, 硕士, 主要从事职业卫生理化检测。

通信作者: 朱宝立, 主任医师, E-mail: zhubl@jscdc.cn。

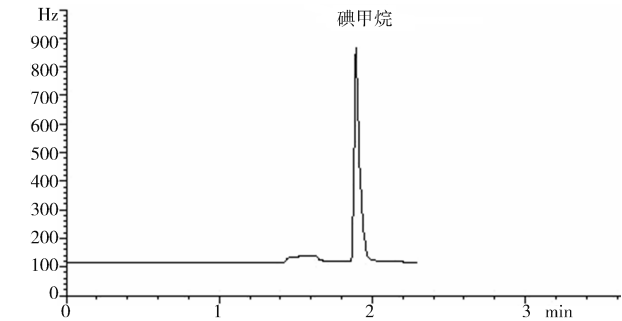


图 1 碘甲烷标准色谱

温 40℃，保持 3 min，柱流速为 1 ml/min；进样口温度 250℃，检测器温度 310℃；考虑到碘甲烷的电负性很高，在 ECD 检测器上的灵敏度很高，因此分流比设定为 50：1。

2.2 线性范围和检出限

根据 1.2.1 中配制的标准系列，在上述色谱条件下，以峰面积计算，得到碘甲烷的回归方程（ y 为峰面积， x 为浓度）。检出限以 3 倍标准差法计算，定量下限以 10 倍标准差法计算，结果见表 1。样品的采样体积为 7.5 L，则方法的最低检测质量浓度为 0.000 7 mg/m³。

表 1 线性方程、相关系数及检测限

化合物	浓度范围 (μg/ml)	线性方程	相关系数 (r)	检测限 (μg/ml)	定量下限 (μg/ml)
碘甲烷	0.045 6~0.912	$y=4\,027.9x+33.1$	0.999 93	0.000 5	0.002

2.3 精密度

2.3.1 批内精密度 取高、中、低三个浓度的碘甲烷溶液，在 1 d 内连续测定 6 次。碘甲烷的相对标准偏差（ RSD ）0.42%~1.02%（ $n=6$ ），均小于 10%。结果见表 2。

表 2 批内精密度（ $n=6$ ）

浓度 (μg/ml)	测定值 (μg/ml)						平均值 (μg/ml)	RSD (%)
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次		
0.045 6	0.046 5	0.046 4	0.046 5	0.046 6	0.046 9	0.046 8	0.046 6	0.42
0.091 2	0.091 2	0.091 8	0.092 0	0.090 5	0.090 7	0.093 0	0.091 5	1.02
0.228 0	0.234 0	0.235 0	0.234 0	0.237 0	0.235 0	0.233 0	0.234 0	0.45

2.3.2 批间精密度 取高、中、低三个浓度的碘甲烷溶液，在 3 d 内测定，每天测定 2 次。碘甲烷的 RSD 为 0.90%~2.31%（ $n=6$ ），均小于 10%。结果见表 3。

表 3 批间精密度（ $n=6$ ）

浓度 (μg/ml)	测定值 (μg/ml)						平均值 (μg/ml)	RSD (%)
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次		
0.045 6	0.047 0	0.047 1	0.047 2	0.047 1	0.044 8	0.045 3	0.046 4	2.31
0.091 2	0.095 5	0.095 7	0.095 3	0.095 6	0.093 7	0.093 8	0.094 9	0.98
0.228 0	0.219 0	0.217 0	0.220 0	0.219 0	0.223 0	0.220 0	0.220 0	0.90

2.4 准确度

碘甲烷标准，测定溶液中碘甲烷的含量，每个浓度测定 5 次，在 10 ml 样品溶液中分别加入 0.456、0.912、2.280 μg 的由测定的平均值计算加标回收率 98.0%~104.1%。见表 4。

表 4 准确度（ $n=5$ ）

本底值 (μg/ml)	浓度 (μg/ml)	测定值 (μg/ml)					平均值 (μg/ml)	回收率 (%)
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次		
0.004 3	0.045 6	0.049 2	0.049 3	0.049 3	0.048 8	0.048 4	0.049 0	98.0
0.004 0	0.091 2	0.097 2	0.095 9	0.096 7	0.096 8	0.096 2	0.096 6	101.5
0.004 7	0.228 0	0.242 0	0.240 0	0.243 0	0.243 0	0.242 0	0.242 0	104.1

2.5 比对实验

配置碘甲烷浓度分别为 2.28、4.56、6.84 μg/ml 的溶液，分别用本方法（GC 法）和 GBZ/T 160.45—2007 中分光光度法测定，每个浓度测定 5 次。结果显示，两种方法的三组检测结果差异均无统计学意义（ $P>0.05$ ），说明本方法可以用来测定工作场所空气中碘甲烷含量。见表 5。

表 5 分光光度法、GC 法结果比较（ $n=5$ ）

加标质量浓度 (μg/ml)	分光光度法	GC 法	t 值	P 值
2.28	2.24	2.25	-0.988	0.352
4.56	4.45	4.48	-1.970	0.084
6.84	6.67	6.76	-2.147	0.064

2.6 干扰实验

考虑到现场中有甲醇、乙酸、硫酸二甲酯化学物质存在，可能会影响碘甲烷的检测结果，因此进行了干扰实验。实验结果表明，用本方法对碘甲烷进行测定时，甲醇、乙酸、硫酸二甲酯与碘甲烷能够分离，不会对碘甲烷的检测产生干扰。

2.7 实际样品测定

在某工厂对空气样品采集并分别用国标法和本方法进行测定，国标法测定结果均小于该方法的最低检出浓度 0.8 mg/m³；用本方法测定的最低检出浓度可以达到 0.000 7 mg/m³，实际样品测定的结果在 0.004 5~0.009 6 mg/m³ 范围内，符合现场情况。由此可见，本方法的灵敏度相比较国标方法低很多，能够测定工作场所空气中微量的碘甲烷，从而为工厂保护劳动者的健康采取更好的防护措施提供检测手段。

3 小结

本文采用 DB-1 色谱柱,使待测物碘甲烷与溶剂较好地分离。为了进一步提高碘甲烷分离度,可采用长度更长的 DB-1 柱。

碘甲烷的沸点很低,经过多个柱温试验发现只有在柱温 40℃ 时,碘甲烷才能与溶剂分离。根据碘甲烷的特性,实验选用 ECD 检测器,本方法较国标的分光光度法灵敏度大大提高,检出限大大降低,本方法检出限能达到 0.000 5 μg/ml,可以测定空气中微量的碘甲烷。随着现代工业的发展,生产工艺的提高,车间空气中碘甲烷的含量会很低,本文研究的方法可以满足要求。

电感耦合等离子体质谱法测定兔尿样、血浆及组织器官中的总铂

Determination of total platinum in plasma, urine and tissues of rabbits by inductively coupled plasma mass spectrometry

董明¹, 唐伟^{2,3}, 罗晓婷¹, 孙毅¹, 杨展鸿¹, 王伟辉¹

(1. 广东省职业病防治院, 广东 广州 510300; 2. 山西医科大学公共卫生学院, 山西 太原 030001; 3. 广东省医学实验动物中心, 广东 佛山 528248)

摘要:采用电感耦合等离子体质谱法测定兔尿样、血浆和组织器官中的总铂 (Pt), 兔血浆和尿样适当稀释后直接测定, 脏器类样品湿法消解后测定。在 0.02~50.00 μg/L 范围内方法线性良好, 相关系数为 1.00; 尿样精密度良好, 批内相对标准偏差 2.17%~3.77%, 批间相对标准偏差 3.54%~4.35%, 加标回收率 100.90%~103.65%; 血浆样品批内相对标准偏差 1.57%~2.27%, 批间相对标准偏差 2.47%~2.64%, 加标回收率 100.14%~102.30%; 组织样品批内相对标准偏差 3.47%~4.45%, 批间相对标准偏差 3.55%~5.61%, 加标回收率 96.55%~97.60%; 兔尿、血浆和脏器样品的方法定量限分别为 0.18 μg/L、0.20 μg/L、0.03 μg/g。本方法检出限低, 灵敏度高, 精密度好, 适用于测定血浆、尿样及动物脏器中总铂含量, 可为铂类抗癌药物药理、毒理学研究提供技术支持。

关键词:电感耦合等离子体光谱; 铂 (Pt); 血浆、尿、组织

中图分类号: O614.82 文献标识码: B
文章编号: 1002-221X(2019)05-0418-03
DOI:10.13631/j.cnki.zgggxyx.2019.05.030

顺铂 (cisplatin) 为常用的广谱抗肿瘤药物, 患者使用大剂量顺铂化疗后, 容易在体内蓄积, 造成肾毒性和神经毒性^[1,2]。目前, 有报道采用液相色谱法^[3,4]和尺寸排阻-电感耦合等离子质谱法^[5]检测血浆中铂类药物, 而测定尿铂、组织中铂含量的报道较少。本文结合之前的研究成果^[5], 建立测定兔尿样、血浆和组织器官中总铂的检测方法, 可为铂类抗

癌药物的药理、毒理学研究提供技术支持, 也可为临床铂类药物患者提供可靠的检测结果。

参考文献:

[1] 张毅南, 王玲安, 徐雯, 等. 11 例职业性急性碘甲烷中毒临床分析 [J]. 中国职业医学, 2013, 40 (2): 112-114.
[2] 章小林, 李新怀, 李耀会, 等. 合成醋酸生产中碘甲烷的危害及其脱除研究 [J]. 气体净化, 2004, 4 (4): 153-154.

1 材料和方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪 7 500 ce (美国 Agilent 公司), 带 I-AS 型自动进样器、同心雾化器、雾化室 (具半导体控温系统)、2.5 mm 中心通道的石英一体化炬管和屏蔽炬系统、八极杆碰撞反应池系统等; 样品锥和截取锥均为镍锥。

1.2 标准与试剂

铂 (Pt) 标准溶液: 质量浓度为 1 000.0 mg/L, 美国 Spex 公司; 调谐液: 质量浓度为 10.0 mg/L, 美国 Agilent 公司, 含有锂 (⁷Li)、钇 (⁸⁹Y)、钴 (⁵⁹Co)、铈 (¹⁴⁰Ce)、铊 (²⁰⁵Tl) 元素, 使用时体积分数为 1.00% 硝酸稀释至质量浓度为 1.00 μg/L; 内标元素: 175 Lu, 质量浓度为 100.0 mg/L, 国家钢铁材料测试中心, 应用时用体积分数为 1.00% 硝酸逐级稀释至 10.00 μg/L; 顺铂: 亮黄色冻干粉末, 批号: D109812, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 含铂量 65%; 超纯硝酸: 优级纯, 德国 Merck 公司; 高氯酸: 分析纯, 广州化学试剂厂; 实验用水: 密理博纯水机制备的超纯水, 电阻率为 18.2 MΩ·cm。

1.3 仪器工作条件

仪器参数如表 1 所示。

表 1 仪器参考条件

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1 450 kW	采样深度	8.0 mm
等离子体气	15.0 L/min	炬管水平位置	-0.3 mm
辅助气	0.25 L/min	炬管垂直位置	-1.0 mm
载气	0.85 L/min	扫描模式	Fullquant
蠕动泵流速	0.1 r/s	采集次数	3
提取透镜 1	1.0 V	提取透镜 2	-102 V

收稿日期: 2019-01-21; 修回日期: 2019-04-26
基金项目: 广东省化学中毒与核辐射突发事件医学救援应急技术研究中心课题 (2017008); 广东省医学科研基金 (A2017021)
作者简介: 董明 (1980—), 女, 副主任技师, 硕士, 主要从事职业卫生监测工作; 唐伟 (1991—), 男, 硕士, 主要从事职业中毒与解毒研究。