

水平降低。

职业照射是放射工作人员长期暴露于低剂量电离辐射,因而机体损伤与修复并存。慢性小剂量照射发生的生物效应是损伤与修复同时存在的可逆性动态过程^[4],机体会随着时间累积而逐渐得到修复。本研究将过量照射人员按受照剂量分为 ≥ 100 mSv 和 < 100 mSv 两组,职业照射 ≥ 100 mSv 组 3 名放射人员,受照剂量分别为 979.60、379.38 和 131.85 mSv;3 人为县乡或企业卫生院放射诊断医师,受照年有效剂量为 25~30 年前所测结果,因此,可以认为现场防护设施简陋,操作时位于射线装置旁,工作量繁重。故防护不当、近距离操作和工作量大是导致过量照射的主要原因。3 例本次检测 WBC、LYM 总数及 T 淋巴细胞亚群指标均在正常参考值范围。相较于受照剂量 < 100 mSv 事故照射和职业照射人员, ≥ 100 mSv 事故照射者受照多年后 T 淋巴细胞亚群水平仍表现

异常,提示放射损伤长期存在,职业防护工作不容忽视。

参考文献

- [1] 卢志娟,郝建秀,李旭光,等.河南省“4.26”⁶⁰Co 辐射事故中 3 例中、重度骨髓型急性放射病患者免疫系统变化的 20 年医学随访 [J]. 国际放射医学核医学杂志, 2021, 45 (10): 636-641.
- [2] 何玲,周琼芳,高艺莹,等.3 例中度骨髓型急性放射病患者受照后 17 年的医学随访观察 [J]. 国际放射医学核医学杂志, 2019, 43 (2): 113-118.
- [3] 章卫平,刘本,金瑾珍,等.“6.25”⁶⁰Co 源辐射事故病人远后效应 6 年随访观察综合报告 [J]. 中华放射医学与防护杂志, 1998, 18 (1): 15-20.
- [4] 王珂,王潇,王惠莹,等.低剂量电离辐射对作业人员外周血淋巴细胞亚群的影响 [J]. 国际检验医学杂志, 2012, 33 (20): 2515-2517.

(收稿日期: 2022-03-04; 修回日期: 2022-05-06)

溶剂解吸液相色谱法测定作业场所空气中 2-氨基吡啶

Determination of 2-aminopyridine in air of workplace by solvent desorption liquid chromatography

姚恕, 陈彬, 靳金伦

(吉林省职业病防治院, 吉林 长春 130102)

摘要:以硅胶吸附管采集空气中 2-氨基吡啶,经色谱柱分离,紫外检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。结果显示,空气中 2-氨基吡啶线性范围 0.5~20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$,短时间采样最低检出浓度为 0.052 mg/m^3 ,8 h 采样最低检出浓度 0.016 2 mg/m^3 ,采样效率 $> 99.19\%$,穿透容量为 0.984 mg (以 500 ml/min 采样)。低温避光保存,样品可稳定 5 d。该方法适用于工作场所空气中 2-氨基吡啶的测定。

关键词: 作业场所; 2-氨基吡啶; 溶剂解吸液相色谱法

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2023)02-0186-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyx.2023.02.027

2-氨基吡啶,分子式 $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$,相对分子质量 94.12,纯品为白色片状或无色结晶,商品为淡黄色固体,溶于水、乙醇、苯、乙醚、热石油醚。2-氨基吡啶是吡啶衍生物之一,为重要的化工中间体,常用于医药工业及染料中间体生产。

基金项目: 吉林省卫生厅职业卫生重点实验室,国家卫生健康委员会 2022 年度卫生健康标准项目 (编号: 20222004)。

作者简介: 姚恕 (1982—),女,硕士,副主任医师,研究方向: 职业卫生、放射卫生。

美国国家职业卫生与安全研究所 (NIOSH) 已经颁布采用 TENEX 管采样,热解吸 FID 检测器气相色谱法测定工作场所空气中 2-氨基吡啶浓度^[1]。我国亦有 2-氨基吡啶检测方法的文献报道^[2],其线性范围为 18~913 mg/L ,检出限过高,尚未达到职业接触限值的检测要求。《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素》(GBZ 2.1—2019) 中规定 2-氨基吡啶 8 h 时间加权平均容许浓度为 2 mg/m^3 ,但未见相关检测方法^[3]。为此,我们进行了 2-氨基吡啶测定方法研究。

1 材料与方法

1.1 仪器 (1) 采样仪器: XQC-15E 大气采样器 (江苏建湖电子仪器仪表厂),流量 0.1~3.0 L/min; GH-1 型溶剂解吸型硅胶采样管 (200/100) (江苏通州金南玻仪五金厂)。(2) 样品处理仪器: 超声仪 KQ-300DB 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 溶剂解吸瓶 (1.5 ml) (美国 Agilent 公司); 比色管 10 ml。(3) 测定仪器: 液相色谱仪 Thermo

Finnigan 及检测器 UV Detector (美国 Thermo), 波长 285/225 nm 自动进样器 (上海安妍生物有限公司)。

1.2 试剂 (1) 标准试剂: 2-氨基吡啶 (化学纯) (军事医学科学院药材供应站)。(2) 溶剂及解吸剂: 4‰三乙胺, 取分析纯三乙胺溶液 (汕头市西陇化工厂) 4 ml 定容于 1 000 ml 水中; 乙腈 (色谱纯) (美国赛默飞世尔公司), 1‰磷酸、取优级纯磷酸 (北京化工厂) 1 ml 定容于 1 000 ml 水中。

1.3 色谱条件 色谱柱: C18, 150 mm×4.6 mm, 迪马公司 Diamonsil (钻石); 流动相: 4‰三乙胺: 乙腈: 水 = 0.5 : 29.5 : 70.0, 流动相流量 1 ml/min, 进样量 20.0 μl。

1.4 流动相选择 2-氨基吡啶极易溶于水, 选择以水为主成分的流动相, 紫外谱图显示在甲醇共存的情况下, 2-氨基吡啶的紫外吸收明显减弱; 在磷酸存在时其紫外吸收增强, 且随酸性增加而增强, 但酸性过大时 (1‰磷酸), 2-氨基吡啶第 5 天会发生分解, 待测组分在色谱柱中的保留时间明显缩短, 不利于分离。在三乙胺的作用下, 各待测组分的分离效果增强。本实验以 4‰三乙胺: 乙腈: 水 = 0.5 : 29.5 : 70.0 作为流动相时, 出峰时间短, 分离效果佳, 色谱峰形对称, 信号值高, 故选择该条件作为流动相。

1.5 解吸液和吸附剂材料的选择 分别在普通硅胶、碱性硅胶、酸性硅胶、普通活性炭管、酸性活性炭管、碱性活性炭管、磷酸浸渍玻璃纤维管中加入 20、50、100 μg 2-氨基吡啶, 以 0.1‰磷酸与 10%、30%、50% 乙腈, 0.1‰磷酸水溶液, 4‰三乙胺/水溶液和水分别作为解吸液, 结果显示, 以 4‰三乙胺/水溶液 (1 : 119) 溶剂解吸型硅胶管的回收率最高且最稳定 (92.02%~102.09%)。故以溶剂解吸型硅胶管为吸附材料, 3~10 ml 4‰三乙胺/水溶液 (1 : 119) 为解吸液。

加入 20、50、100 μg 2-氨基吡啶于溶剂解吸型硅胶管中, 第 5 天用吸收液解吸, 分别超声 30、60 min, 解吸效率无明显差异, 选择超声解吸 30 min。

1.6 样品测定 将溶剂解吸型硅胶管连接于大气采样器上, 短时间采样以 500 ml/min 的流量采集 15 min 的空气样品, 长时间采样以 50 ml/min 的流量采集 2~8 h 的空气样品; 个体采样佩戴在采样对象前胸上部, 进气口向上, 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, 将采样管两端盖紧, 置于清洁容器内避光运输和保存。将已采样的前后段吸附剂分别倒入 10 ml 比色管中, 各加入 10 ml 解吸液, 在超声仪中解吸 1 h, 解吸液经过 0.22 μm

滤膜入 1.5 ml 溶剂解吸瓶, 滤液进样 20 μl。将 3 支溶剂解吸型硅胶管带至采样点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品。若样品解吸液中待测物浓度超过测定范围, 可用解吸液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

1.7 计算 将采样体积换算成标准采样体积 (V_0)

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

式中: V —采样体积, L; t —采样点气温, °C; P —采样点大气压, kPa。

计算空气中 2-氨基吡啶浓度

$$C = \frac{10 (c_1 + c_2) v}{V_0 D} \quad (2)$$

式中: C —空气中 2-氨基吡啶浓度, mg/m³; c_1 、 c_2 —测得前、后段解吸液中 2-氨基吡啶浓度 (减去样品空白), μg/ml; v —解吸液体积, ml; D —解吸效率, %。

2 结果

2.1 线性范围和检出限 用解吸液稀释标准溶液成 0.00、0.50、5.00、10.00、15.00、20.00 μg/ml 的 2-氨基吡啶标准系列。将液相色谱仪调节至最佳测定状态, 分别进样 20.0 ml 测定各标准系列, 每个浓度重复测定 3 次, 以测得的峰高或峰面积均值对 2-氨基吡啶绘制标准曲线。2-氨基吡啶在 0.5~20.0 μg/ml 呈线性关系, 波长 285 nm 检测回归方程为 $y = 30\,448x - 193.6$, 相关系数 $r = 0.999\,9$; 波长 225 nm 检测回归方程为 $y = 104\,987x - 17\,978$, 相关系数 $r = 0.999\,9$ 。将测定仪器调节至最佳状态, 连续测定 10 次空白溶液, 结果为 (0.017±0.013) μg/ml, 检出限为 0.039 μg/ml。采集 7.5 L 样品 (短时间采样), 最低检出浓度为 0.052 mg/m³; 采集 24.0 L 样品时 (8 h 采样), 最低检出浓度为 0.016 2 mg/m³。

2.2 解吸效率 分别加入 2-氨基吡啶 20、50、100 μg 于溶剂解吸型硅胶管中, 常温保存, 于第 1、2、3、5、7 天用 4‰三乙胺/水溶液 (1 : 119) 解吸, 超声 60 min 后每一浓度每次取 6 个样品, 三个浓度 5 个时间点检测的平均解吸效率分别为 87.6%~93.8%、86.0%~89.5%、85.3%~87.7%。

2.3 精密度 15 d 内对 2.0、12.0、24.0 μg/ml 2-氨基吡啶进行 6 次测试, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.86%~5.98% (285 nm), 2.46%~5.89% (225 nm)。

2.4 采样效率 串连 2 支溶剂解吸型硅胶管, 在模拟浓度 120 mg/m³ 的采样环境下以 500 ml/min 的流量

采样 15 min。测得第一管前后段硅胶 2-氨基吡啶含量分别为 984.0、8.0 μg ；第二管两段硅胶中均未检出 2-氨基吡啶。依此计算，作业场所空气中的 2-氨基吡啶浓度已远超过 PC-TWA ($2\text{ mg}/\text{m}^3$)，此时第一管前段硅胶吸收率 $>99.19\%$ 。在模拟浓度 $20\text{ mg}/\text{m}^3$ 的采样环境下以 $50\text{ ml}/\text{min}$ 的流量采样 8 h，测得第一管前段硅胶 2-氨基吡啶含量 $6.88\text{ }\mu\text{g}$ 。在模拟浓度 $2\text{ mg}/\text{m}^3$ 的采样环境下以 $50\text{ ml}/\text{min}$ 的流量采样 8 h，测得第一管前段硅胶 2-氨基吡啶含量 $1.05\text{ }\mu\text{g}$ 。

2.5 穿透容量 以 $500\text{ ml}/\text{min}$ 的采样流量对模拟场所采样 15 min，测得 2-氨基吡啶为 0.984 mg 。当湿度 $>80\%$ 时，发生穿透的前段溶剂解吸型硅胶管中 2-氨基吡啶含量为 $578.5\text{ }\mu\text{g}$ ，后段为 $0.97\text{ }\mu\text{g}$ 。

2.6 稳定性 于第 1、2、3、5、7 天测定 1.00 、 5.00 、 $10.00\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准应用溶液，测定结果与第 1 天同浓度标准溶液相比，浓度几乎无变化。标准贮备液室温放置可稳定保存 3 个月。3 个月后测定可见分解物。

分别加入 2-氨基吡啶 20 、 50 、 $100\text{ }\mu\text{g}$ 于溶剂解吸型硅胶管中常温保存，三个浓度 5 个时间点检测的平均解吸效率均 $>85\%$ ，第 7 天的解吸效率 $<85\%$ ，样品可稳定 5 d。于采样后 5 d 内处理完毕的样品可在室温保存 7 d。

2.7 干扰性实验 现场空气中可能共存 2-吡啶甲酸、3-氨基吡啶、吡啶、2-甲基吡啶等物质干扰 2-氨基吡啶的测定。通过工作波长选择排除干扰。2-氨基吡啶在 $210\sim 240\text{ nm}$ 、 $270\sim 310\text{ nm}$ 波长有较大吸收峰，且在 225 nm 及 285 nm 处吸收显著。选择 225 nm 波长时，2-氨基吡啶的响应较大，检出限较 285 nm 理想；但由于波长较短，易存在其它物质的干扰。选择 285 nm 波长时，2-氨基吡啶的响应较 225 nm 时低，但是存在其它物质干扰的可能性变小。如果增加流动相中乙腈的比例，减少水的比例，以 4% 三乙胺：乙腈：水 $= 0.5 : 29.5 : 70.0$ 作为流动相，可缩短分析时间，8 min 内将 2-吡啶甲酸、3-氨基吡啶、吡啶、2-甲基吡啶完全分离。不同检测波长 2-氨基吡啶及干扰物检测结果见图 1，实际检测时根据需要进行选择。

2.8 吸收效率 以 $0.2\text{ L}/\text{min}$ 采样流量对模拟场所采样 15 min。湿度 $35\%\sim 70\%$ 时，吸收效率 $>99.8\%$ 。当湿度接近饱和时，采样效率明显下降，现场采样时湿度应 $<70\%$ 。见表 1。

3 实际应用

采用溶剂解吸型硅胶管于 2-氨基吡啶生产企业包

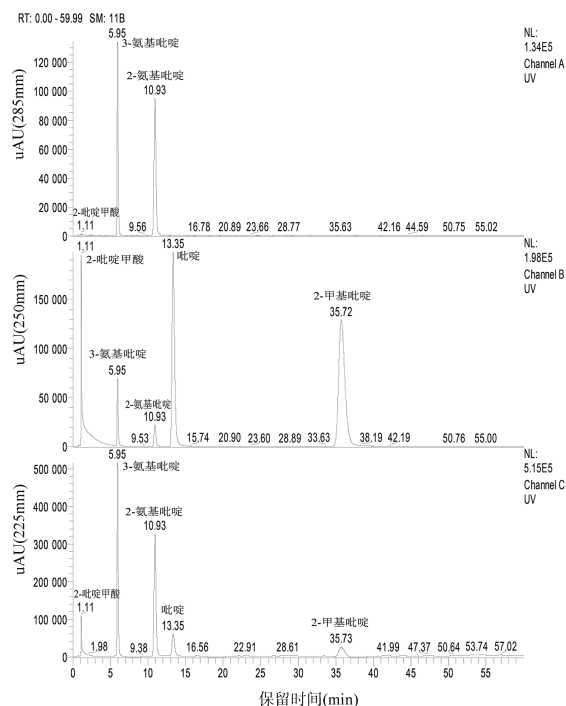


图 1 干扰试验结果

表 1 吸收效率结果

检测结果	1	2	3	4	5	6
前段含量(μg)	601.6	833.8	801.7	17.1	20.8	31.4
后段含量(μg)	0.2	0.4	1.6	18.0	10.3	9.2
前段采样效率(%)	99.9	99.9	99.8	48.7	66.9	77.4

装工位进行吸附收集，溶剂解吸后进样，经色谱柱分离，紫外检测器检测作业场所空气中 2-氨基吡啶。150 mg 溶剂解吸型硅胶管采集 2-氨基吡啶穿透容量为 0.984 mg 。2-氨基吡啶 $0.5\sim 20.0\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 时，峰面积或峰高与浓度呈线性关系，若浓度不在此范围可用解吸液稀释后测定，控制结果在定量线性范围内。本方法短时间采样最低检出浓度为 $0.67\text{ mg}/\text{m}^3$ (285 nm)、 $0.13\text{ mg}/\text{m}^3$ (225 nm)，8 h 采样时的最低检出浓度为 $0.21\text{ mg}/\text{m}^3$ (285 nm)、 $0.042\text{ mg}/\text{m}^3$ (225 nm)，采样效率 $>99.19\%$ 。

本方法采样及检测仪器设备适合基层单位普遍应用，检测方法重现性好、干扰少，结果准确、可靠，适用于作业场所空气中 2-氨基吡啶浓度的检测。

参考文献

- [1] Manual of Analytical Methods [M]. Fourth Edition. NIOSH, 1977: S158.
- [2] 李克昌, 张恒彬, 刘佳, 等. 高效液相色谱法测定吡啶、2-氨基吡啶、2-甲基吡啶和 2-吡啶甲酸 [J]. 分析化学研究简报, 2005, 33 (11): 1580-1582.
- [3] 范金周, 徐流奎, 朱丽娟, 等. 工作场所空气中 2-氨基吡啶的检测方法研究 [J]. 河南科技, 2019 (11): 126-127.

(收稿日期: 2022-08-10; 修回日期: 2023-01-28)