

气相色谱-质谱联用法测定工作场所中正己烷

Determination of n-hexane in air of workplace by gas chromatography-mass spectrometry

杨俊¹, 刘桂华², 陈卫², 康莉², 陈春晓², 朱舟²

YANG Jun¹, LIU Guihua², CHEN Wei², KANG Li², CHEN Chunxia², ZHU Zhou²

(1. 深圳市计量质量检测研究院, 广东 深圳 518109; 2. 深圳市疾病预防控制中心理化检验中心, 广东 深圳 518020)

摘要: 采用活性炭管采样, 二硫化碳解吸, 气质联用法测定工作场所中正己烷含量。结果显示, 正己烷的解吸效率为 93.0%~96.1%, 解吸效率的变异系数都小于 2.8%。当空气中的正己烷浓度为 83.0~177.3 mg/m³ 时, 活性炭的采样效率为 99.1%~100%。正己烷在 2~100 mg/L 浓度范围内线性良好, 相关系数 $r=0.9996$ 。方法的精密密度为 0.87%~4.10%。本法简便、高效、快速、准确、灵敏度高, 适用于大气中正己烷的测定。

关键词: 正己烷; 气质联用; 溶剂解吸

中图分类号: R134.4 O623.11 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2010)03-0231-02

正己烷是一种低毒、高挥发性、高脂溶性并有蓄积作用的高危害性的饱和脂肪烃类毒物, 是工业上广泛使用的一种有机溶剂。由于正己烷挥发性较强, 且无明显刺激性, 因此生产工人在通风不良、无职业病防护措施的情况下容易吸入体内导致正己烷中毒。目前, 正己烷测定的方法多为气相色谱法, 但由于车间空气中共存有其它的挥发性物质, 如正戊烷、甲醇等物质, 对正己烷的正确定性造成了困难。本文使用气质联用法, 利用保留时间和质谱库检索同时进行定性, 选择离子法 (SM) 定量, 提高了检测的可靠性。

1 材料与与方法

1.1 仪器与试剂

Shimadzu (岛津) GC17A-MSQP5050A 溶剂解吸型活性炭管; 空气采样器: 流量范围 0~500 mL/min 正己烷, 纯度 $\geq 98\%$ (德国 MERCK HPLC 级); 二硫化碳, 纯度 $\geq 99.9\%$ (美国 TEDIA HPLC 级)。

1.2 方法

1.2.1 原理 工作场所中正己烷用活性炭管采集, 二硫化碳解吸后进样, 经气相色谱-质谱测定, 以保留时间和特征离子丰度比定性, 外标法峰面积定量。

1.2.2 操作条件

1.2.2.1 样品采集 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。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 8 d。

1.2.2.2 色谱条件 色谱柱: HP-5MS 柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 柱温: 40℃, 保持 3 min; 40℃/min 到 250℃, 保持 0.75 min; 汽化室温度: 150℃; 载气 (He) 柱流量: 1.5 mL/min; 柱前压: 82.7 kPa; 分流比: 100:1。

1.2.2.3 质谱条件 SM 模式定量。检测室温度: 280℃; 质谱扫描间隔: 0.5 s; 溶剂延迟: 0.5 min; 选择离子: m/z 57, 41, 29, 86 以 m/z 57 定量。

2 结果

2.1 正己烷在活性炭管中的解吸效率

于活性炭管中加入 3 种不同剂量的正己烷, 立即套上塑料帽, 使其平衡一个晚上后, 按操作条件测定正己烷的含量, 并计算正己烷的解吸效率。在本法的条件下, 正己烷的解吸效率为 93.0%~96.1%, 解吸效率的变异系数均小于 2.8%。见表 1。

表 1 溶剂解吸效率实验结果 (n=6)

正己烷加入量 (μg/m ³)	平均测定量 (μg/m ³)	平均解吸效率 (%)	变异系数 (%)
3.0	2.83	94.3	1.9
6.0	5.58	93.0	2.4
13.0	12.49	96.1	2.8

2.2 采样效率实验

在实验室模拟现场, 加入少量的正己烷、正戊烷、环己烷、苯、三氯甲烷、四氯化碳等干扰物质, 活性炭管采样, 然后按分析步骤测定前后两段活性炭管的正己烷浓度, 计算采样效率。详见表 2。

表 2 采样效率实验结果 (n=6)

采样流速 (mL/min)	采样时间 (min)	前段浓度 (mg/m ³)	后段浓度 (mg/m ³)	采样效率 (%)
50	480	95.4	0	100.00
50	480	181.5	1.850	99.00
200	15	83.0	0.013	99.99
200	15	127.0	0	100.00
200	15	177.3	1.670	99.10

表 2 的结果表明, 当空气中的正己烷浓度为 83.0~181.5 mg/m³, 活性炭管的采样效率为 99.00%~100.00%。

2.3 正己烷在活性炭管中的稳定时间

收稿日期: 2009-10-28 修回日期: 2010-01-21

作者简介: 杨俊 (1976-), 男, 主管技师, 硕士。

在 24支活性炭管中, 分别加入相同量的正己烷标准, 立即用塑料帽套紧管口, 于室温下保存。然后分别于当天、第 2天、第 6天、第 8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 1.8%, 详见表 3。

表 3 正己烷的稳定性实验结果

	当天	第 2天	第 6天	第 8天
平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	16.48	16.43	16.12	15.52
损失率 (%)	0	-0.30	-2.18	-6.19

表 3的结果表明, 正己烷在活性炭管中较稳定, 在室温下至少可保存 8 d。

2.4 标准曲线的线性范围及最低检出限

在方法的操作条件下, 制备标准曲线, 进行线性回归, 得到方程为 $y = 16.438x + 30.824$, $r = 0.9996$ 方法的最低检出限为 0.025 mg/L, 在 2~100 mg/L 范围内呈线性相关关系, 详见表 4。

表 4 正己烷测定标准曲线

响应值	标准浓度 (mg/L)					
	2	5	10	20	50	100
	32.914	140.341	194.190	365.134	854.123	1 672.203

2.5 方法的精密度实验

取高、中、低 3个浓度的正己烷分别测定 6次, 不同浓度

的正己烷重复测定的精密度为 0.87%~4.10%。见表 5。

表 5 方法精密度实验结果 (n=6)

浓度 (mg/L)	测定次数	平均峰面积	标准差	相对标准偏差%
2	6	32 797	593	1.80
10	6	208 337	8 608	4.10
50	6	861 378	7 500	0.87

2.6 正己烷与其它烷烃及甲醇的分离效果

按照该方法提出的色谱条件及方法进行实验, 实验结果表明正戊烷、环己烷、三氯甲烷、甲醇等物质可以和正己烷有效分离, 不干扰正己烷的测定。见图 1。

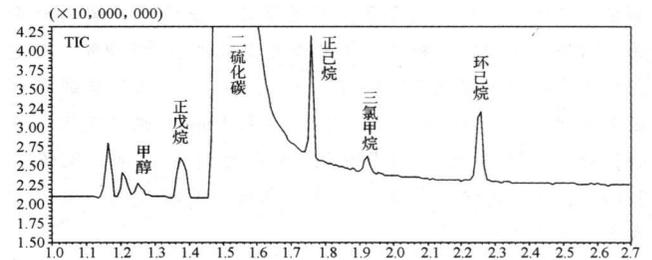


图 1 正己烷测定的干扰实验

3 结论

验证实验结果表明, 工作场所大气中正己烷卫生检验标准方法的测定方法精密度、检测限、解吸效率、采样效率、样品贮存稳定性和干扰实验等与原报告结果基本一致, 均达到要求, 适用于大气中正己烷的测定。

苯作业工人血清免疫球蛋白检测分析

Detection of serum immunoglobulin in benzene exposed workers

齐啸¹, 刘楠², 庞淑兰², 徐国卉², 刘英莉², 关维俊^{2*}, 王翠红³

QIXiao¹, LIUNan², PANG Shulan², XUGuo-hui², LIUYing-li², GUANWei-jun^{2*}, WANGCui-hong³

(1. 唐山钢铁集团有限责任公司医院, 河北 唐山 063000 2 华北煤炭医学院预防医学系 河北省煤矿卫生与安全实验室, 河北 唐山 063000 3 开滦职业病医院, 河北 唐山 063022)

摘要: 对某制鞋厂 265名接触苯的作业工人(接触组)和 178名不接触苯的工人(对照组)进行了职业卫生调查, 测定作业场所空气中苯浓度和工人血清中 IgG、IgM、IgA 及 C₃ 的含量。苯作业工人血清免疫球蛋白 IgA 增高, 但与对照组比较差异无统计学意义 (P>0.05); IgG、IgM 显著增高及 C₃ 下降, 与对照组比较差异有统计学意义 (P<0.05)。将接触组按接苯工龄分为 ≤1年、1~2年和 >2年 3组, 其中 IgG 水平与苯接触工龄间具有显著性关联 (F=3.87, P<0.05)。血清中 IgG、IgM 及 C₃ 的检测可作为苯作业工人健康损害的敏感指标。

关键词: 苯; 免疫球蛋白; IgG; IgA; IgM; C₃

中图分类号: R446.62; Q625.11 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2010)03-0232-02

长期从事苯作业的工人, 常出现神经系统、血液系统、消化系统等方面的症状或体征, 严重者可引起再生障碍性贫血甚至白血病。短期苯暴露对人体健康效应的研究尚未定论。因此, 本研究选择某制鞋厂接触苯作业的工人为观察对象, 通过测定车间空气中苯浓度和工人的血清 IgG、IgA、IgM 含量, 观察接触苯后免疫指标的变化, 探讨苯对作业工人损害的早期指标, 为作好苯接触人群的健康监护提供数据。

1 对象与方法

1.1 对象

苯接触组: 选择某制鞋厂接触苯作业的工人 265名, 其中男 121名、女 144名, 平均年龄 19.5岁 (17~29岁), 从事苯作业平均工龄 1.8年, 按接苯工龄分为 ≤1年、1~2年和 >2年 3组。每日平均工作时间约 8h。对照组: 同一地区不接触苯和其它有毒有害物质的健康工人 178名, 其中男 75名、女 103名, 平均年龄 19.3岁 (18~21岁)。两组在年龄、

收稿日期: 2009-10-20 修回日期: 2009-12-16

作者简介: 齐啸 (1970-), 男, 副主任医师, 研究方向: 劳动卫生与职业病。

*: 通讯作者, 教授, Email: guanweijun@sohu.com