

的增高可激活单核巨噬细胞系统,引起 Npt 水平升高。

参考文献:

- [1] Mehta P D, Patrick B A, Dalton A J, *et al.* Increased serum neopterin levels in adults with down syndrome [J]. J Neuroimmunol, 2005, 164 (2): 129-133.
- [2] 潘炯伟. TGF- β_1 、PDGF、CTGF 在矽肺患者血清中的表达水平及意义 [J]. 放射免疫学杂志, 2010, 23 (4): 451-452.
- [3] Hoffmann G, Wirleitner B, Fuchs D. Potential role of immune system activation associated production of neopterin derivatives in humans [J]. Inflammation Research, 2003, 52 (8): 313.
- [4] 姚咏明, 陈劲松. 新喋呤测定在烧伤后多器官功能障碍综合征早

期诊断中的意义 [J]. 中华医学杂志, 2000, 80 (3): 199-200.

- [5] Huaux F, Arras M, Tomasi D, *et al.* A profibrotic function of IL-12 p40 in experimental pulmonary fibrosis [J]. J Immunol, 2002, 169 (5): 2653-2661.
- [6] Ma X, Aste-Amezaga M, Gri G, *et al.* Immunomodulatory functions and molecular regulation of IL-12 [J]. Chem Immunol, 1997, 68 (1): 1-22.
- [7] Sakamoto H, Zhao L H, Jain F, *et al.* IL-12p40-/- mice treated with intratracheal bleomycin exhibit decreased pulmonary inflammation and increased fibrosis [J]. Exp Mol Pathol, 2002, 72 (1): 1-9.

溶剂解吸气相色谱法测定工作场所空气中甲酸丙酯

Determination of propyl formate in workplace air using solvent desorption gas chromatography method

余波¹, 徐彦², 平小红¹, 高岩¹, 于洁³, 杨爱慧³, 苏莉³, 王迪³, 徐志洪³

(1. 辽宁省疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110005; 2. 鞍山钢铁集团公司劳动卫生研究所, 辽宁 鞍山 114000; 3. 沈阳国标安全检测评价有限公司, 辽宁 沈阳 110168)

摘要: 根据《车间空气中有毒物质监测研究规范》, 参考国外甲酸乙酯的卫生标准 (300 mg/m^3), 采用溶剂解吸气相色谱法检测工作场所空气中甲酸丙酯浓度。本法检出限为 $2.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ (液体进样 $1 \mu\text{l}$), 甲酸丙酯浓度在 $0.0 \sim 4760.0 \mu\text{g/ml}$ 内呈线性关系。当浓度为 10.0 、 20.0 、 60.0 、 120.0 、 $500.0 \mu\text{g/ml}$ 时, 其相对标准偏差分别为 5.9% 、 3.6% 、 3.2% 、 2.5% 、 4.5% 。用 100 mg 活性炭固体吸附剂采样, 二硫化碳解吸 30 min , 进样 $1 \mu\text{l}$, 其平均解吸效率为 92.3% , 采样效率在低浓度下为 100% , 100 mg 活性炭的穿透容量为 4.6 mg 。采集样品在室温下可存放 7 d , 冰箱冷藏存放 14 d , 现场空气中的共存物不干扰甲酸丙酯的测定。经现场应用证明该方法可行, 具有快速、准确、灵敏度高、操作简便、材料易得、便于携带和传递等优点。

关键词: 甲酸丙酯; 气相色谱; 溶剂解吸; 工作场所; 空气

中图分类号: R134. 4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2016)02-0137-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2016.02.021

甲酸丙酯 (propyl formate), 别名蚁酸正丙酯, 是一种无色透明易挥发有香味的液体, 广泛应用于有机合成、香精制造、溶剂、食品添加剂、熏蒸杀虫剂和杀菌剂等的生产; 能与乙醇、乙醚、丙酮等相混溶, 微溶于水, 沸点 81.3°C , 相对密度 0.9039 , 易燃, 以蒸气的形式存在于空气中; 可经呼吸道、消化道和皮肤吸收。低浓度有刺激性, 高浓度可致肺水肿、呼吸困难、麻醉、昏迷和死亡; 大鼠经口的 LD_{50} 为 3980 mg/kg , 小鼠经口的 LD_{50} 为 3400 mg/kg ^[1]。目前, 我国

暂无空气中甲酸丙酯的卫生标准, 根据《车间空气中有毒物质监测研究规范》的要求^[2], 参考国外卫生标准, 在以往甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯溶剂解吸气相色谱测定方法的基础上^[2-7], 探讨甲酸丙酯毛细管柱溶剂解吸气相色谱测定方法。

1 材料与方法

1.1 原理

以活性炭管采集工作场所空气中甲酸丙酯, 二硫化碳解吸, FFAP 色谱柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

1.2 试剂

甲酸丙酯 (色谱纯); 二硫化碳 (分析纯), 经色谱检查无干扰峰; $60-80$ 目, 活性炭采样管 (市售)。

1.3 仪器

采样泵: $0 \sim 1 \text{ L/min}$; 微量注射器: 1 、 10 、 $100 \mu\text{l}$ 。具塞试管: 5 ml 。GC-6890N 气相色谱仪, 色谱柱: DB-FFAP, $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$; Chromosorb WAW DMCS = $10:100$, 柱温 70°C , 检测室温度 200°C , 进样口温度 200°C , 氮气流速 1.0 ml/min , 氢气流速 40 ml/min , 空气流速 400 ml/min , 分流比 $10:1$ 。

1.4 采样

1.4.1 短时间采样 在采样点打开活性炭管两端, 50 mg 端连接采样, 以 200 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。

1.4.2 长时间采样 采样时打开活性炭管两端, 以 100 ml/min 流量采集 $2 \sim 8 \text{ h}$ 空气样品。

1.4.3 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 100 ml/min 流量采集 $2 \sim 8 \text{ h}$ 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。

1.5 分析步骤

收稿日期: 2015-08-14; 修回日期: 2015-10-15

作者简介: 余波 (1968—), 女, 副主任技师, 主要从事理化检验工作。

1.5.1 对照试验 将带到现场但未采样的活性炭管与样品同时分析,作为空白对照。

1.5.2 样品处理 将前后两段的活性炭分别倒入具塞试管中,各加入 1 ml 二硫化碳解吸,塞紧管塞,放置 30 min,其间振摇数次后分析。

1.5.3 标准曲线的绘制 于 25 ml 容量瓶中加入少量二硫化碳溶液,再用微量注射器抽取适量的甲酸丙酯(20 ℃时 1 μl 甲酸丙酯的质量为 0.9039 mg)注入量瓶中称量,用二硫化碳稀释至刻度,配成一定浓度的贮存液。临用前,用二硫化碳稀释成 10.0、20.0、60.0、120.0、500.0 μg/ml 的标准应用液,调整仪器至最佳状态,取 1 μl 液体进样,每种浓度重复测定 3 次,取峰高或峰面积平均值,以甲酸丙酯的含量(μg)与峰高或峰面积平均值(μV)作图,绘制标准曲线并求回归方程。

1.5.4 计算

$$C=\frac{(c_1+c_2)\times V}{V_0D}$$

式中: C——空气中甲酸丙酯的含量(mg/m³), c₁、c₂——所取前后两段活性炭解吸液中甲酸丙酯的含量(μg), V₀——标准状况下的采样体积(L), D——二硫化碳对甲酸丙酯的解吸效率(%), V——解吸剂的体积(ml)。

2 结果

2.1 色谱条件的选取

2.1.1 色谱柱的选择 选择对测定组分有较高的选择性灵敏度理想色谱柱,在同一个浓度下,参考文献[2~7],比较常用于有机物分离的 DB-FFAP30 m×0.32 mm×0.25 μm, DB-5, DB-1701 三种色谱柱。表 1 可见, DB-FFAP 柱分离性能较好,响应值较高,峰形对称,适合工作场所空气中甲酸丙酯的分析。

表 1 3 种色谱柱的比较

色谱柱	甲酸 (min)	甲酸甲酯 (min)	甲酸乙酯 (min)	甲酸丙酯 (min)	甲酸丁酯 (min)	甲酸丙酯 峰面积 (μV)
DB-FFAP	未检出	1.08	1.38	2.18	3.90	857.0
DB-5	未检出	1.21	1.35	2.13	3.82	518.0
DB-1701	未检出	1.25	1.52	2.08	3.73	399.3

2.1.2 色谱条件的选择 利用 3⁴ 水平的正交试验法对柱温(60、80、100 ℃)、检测器温度(150~250 ℃)、进样口温度(150~250 ℃)、氮气(0.8、1.0、1.5、2.0 ml/min)、分流比(5:1、10:1、20:1)等色谱条件进行选择。甲酸丙酯的响应值随柱温、氮气流速的增加而增加,故选择柱温 80 ℃、氮气 1.0 ml/min、氢气 40 ml/min、空气 400 ml/min、进样口 200 ℃、检测器 200 ℃、分流比 10:1 为最佳色谱条件。

2.2 方法标准曲线、检出限与线性范围

对 10.0~4 760.0 μg/ml 6 种浓度进行 6 次连续实验,得回归方程 Y=186.6X+415.7, r=0.9999,呈线性关系。按照 3 倍噪声所相当的量,本方法的检出限为 2.4×10⁻³ μg(液体进

样 1 μl),最低检出浓度为 1.6 mg/m³(采集 1.5 L 空气)。见表 2。

表 2 方法标准曲线与线性范围

进样量(μg)	峰面积均值(μV)	标准差(s)	相对标准偏差(CV)
10.0	97.2	56.59	5.9
20.0	191.5	69.35	3.6
60.0	12 665.0	409.10	3.2
120.0	24 647.0	596.30	2.5
500.0	107 445.0	5 826.00	4.5
4760.0	1 036 545.0	36 571.00	3.5

2.3 精密度实验^[7]

配制 3 种不同浓度的甲酸丙酯标准溶液,分别加入活性炭管中,加解吸剂解吸每个浓度分 3 d 上下午测定,以峰面积进行计算。由表 3 看出,各浓度组之间的相对标准偏差在 3.8%~5.0%范围内,方法的精密度符合要求。

表 3 精密度实验结果

进样量(μg)	峰面积均值(μV)	标准差(s)	相对标准偏差(CV)
60.0	12 031	601.6	5.0
120.0	22 749	955.5	4.2
500.0	99 172	3 768.5	3.8

2.4 固体吸附剂与解吸剂的选择

采集空气中微量有机物毒物的固体吸附剂有活性炭、硅胶、氧化铝、多孔聚合物、色谱担体等,解吸剂有二硫化碳、苯、甲苯、三氯甲烷、乙酸乙酯、水、混合溶剂等,根据固体吸附剂、毒物性质选择不同的解吸剂。本研究参考文献[2~7]直接选择活性炭、二硫化碳进行实验。以活性炭管采集甲酸丙酯,用二硫化碳解吸。

2.5 解吸效率实验

配制低、中、高 3 种浓度的甲酸丙酯标准溶液,分别加入 1 μl 于活性炭管中,放置过夜,将活性炭倒入 5 ml 具塞试管中,加入 1 ml 二硫化碳,放置 30 min,不时振摇,取 1 μl 解吸液进样。由表 4 可见,甲酸丙酯的解吸效率在 91.6%~93.0%之间,相对标准偏差在 3.4%~5.9%范围内,平均解吸效率为 92.3%,符合方法的要求。

表 4 精密度实验结果

浓度 (μg/ml)	样品数 (支)	平均解吸 效率(%)	标准差(s)	相对标准 偏差(CV)
60.0	6	91.6	5.384	5.9
120.0	6	92.3	4.506	4.9
500.0	6	93.0	3.162	3.4

2.6 准确度实验

配制 120.0 mg/ml 甲酸丙酯标准溶液,取 1 μl 于活性炭管中,放置 5 h 后将活性炭倒入具塞试管中,加入 1 ml 解吸液,解吸 30 min,不断振摇,取 1 μl 上清液进样,回收率在 87.2%~98.7%,平均回收率为 94.6%。

2.7 采样效率与穿透容量

在 0.8 m³ 铁制带玻璃窗、门的容器内放入温度计、湿度计、加热装置、平皿、水盆。在平皿中放入一定量的甲酸丙酯液体，使其挥发，配制一定浓度的甲酸丙酯标准实验用气，柜的窗、门缝用胶条密封，留有一采样口，记录柜内的温度、湿度，稳定 30 min 后，用 100 ml 注射器采样。经气相色谱定量后，用溶剂解吸型活性炭管以 0.2 L/min 采样，采集不同体积的空气，采样时间依浓度而定。由表 5 可见，相对湿度在 80%~92%，温度在 24~31 ℃ 条件下，用活性炭管采样，低浓度的采样效率均在 100%，高浓度采样效率均在 96%。穿透容量在 100 mg 活性炭上为 4.7 mg。

表 5 采样效率与穿透容量实验

次数	温度 (℃)	相对湿度 (%)	甲酸丙酯含量 (μg)		采样效率 (%)
			前段	后段	
1	25	80	23.9	未检出	100
2	25	80	44.5	未检出	100
3	26	85	101.6	未检出	100
4	26	85	195.0	未检出	100
5	26	85	442.2	未检出	100
6	26	92	973.7	未检出	100
7	31	92	1367.9	未检出	100
8	31	92	1727.2	未检出	100
9	24	90	4005.3	11.6	99.7
10	24	90	4660.7	187.8	96.0

2.8 稳定性实验

将 72 支活性炭管分成两组，每组 36 支，分别加入 120.0 mg/ml 甲酸丙酯标准溶液 1 μl 密封，每组立即分析 6 支，其余在室温与冰箱冷藏中保存，于第 1、3、5、7、14 d，每天取 6 支进行分析，同时作空白对照，结果见表 6。

表 6 甲酸丙酯在活性炭管上的稳定性实验

放置 时间	甲酸丙酯 加入量 (μg)	室温		冰箱冷藏	
		测定量 (μg)	平均回收率 (%)	测定量 (μg)	平均回收率 (%)
立即	120	120.0	100	100	100
1	120	117.0	97.5	119.3	99.4
3	120	114.8	95.7	117.7	98.1
5	120	112.2	93.5	116.8	97.3
7	120	108.7	90.6	116.2	96.5
14	120	103.4	86.2	108.6	91.5

由表 6 可见，甲酸丙酯室温下在活性炭管上保存 7 d 内的回收率均在 90% 以上，在冰箱冷藏下保存 14 d 的回收率均在 91% 以上，说明甲酸丙酯在活性炭管上，17~27 ℃ 的室温条件下可稳定 7 d，冰箱冷藏可稳定 14 d，可为样品采集后的传递和分析提供充足的时间。

2.9 干扰实验

生产甲酸丙酯过程中可能产生的共存物有一氧化碳、氢气、甲烷、甲醇、甲酸、甲酸甲酯或甲酸乙酯以及溶剂二硫化碳等，在本研究选择的色谱条件下，共存物不干扰甲酸丙

酯的测定。

2.10 模拟现场测定

在实验室内模拟现场，配制不同湿度、浓度的甲酸丙酯标准实验用气，用活性炭管采样，结果见表 7。该法可用于作业场所空气中甲酸丙酯的测定，可满足职业卫生监测的要求。

表 7 模拟现场测定结果

相对湿度 (%)	样品数 (支)	测定浓度范围 (mg)
56	4	0.0~44.5
81	6	101.0~195.0
90	4	382.0~496.4
94	3	500.0~608.6
86	2	1005.3~1260.7

3 结论

3.1 本文提出的测定工作场所空气中甲酸丙酯溶剂解吸气相色谱方法，具有快速、准确、灵敏度高、操作简便、材料易得、便于携带和传递等优点。

3.2 本法检出限为 2.4×10⁻³ μg (液体进样 1 μl)，最低检出浓度为 1.6 mg/ml (采集 1.5 L 空气)，甲酸丙酯浓度在 0.0~4 760.0 μg/ml 内呈线性关系。当浓度在 10.0、20.0、60.0、120.0、500.0 mg/ml 时，其相对标准偏差分别为 5.9%、3.6%、3.2%、2.5%、4.5%。

3.3 本法平均解吸效率为 92.3%，采样效率在低浓度下为 100%，高浓度下>96%，穿透容量在 100 mg 活性炭上为 4.7 mg。采集甲酸丙酯后，样品在室温下可存放 7 d，冰箱冷藏下保存 14 d，共存物不干扰甲酸丙酯的测定。

3.4 实验证明，5%PEG-6000：6201 色谱填充柱也可以用于工作场所空气中甲酸丙酯的测定。检出限可以满足方法的要求，出峰较快，分离差之，单一组分为好。

参考文献：

[1] 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 车间空气监测检验方法 [M]. 北京：人民卫生出版社，1990：499，538.

[2] 徐志洪，赵晶，王迎春，等. 作业场所空气中甲酸甲酯溶剂解吸气相色谱测定方法的探讨 [J]. 中国工业医学杂志，2003，16 (2)：115-116.

[3] 张沈燕，张志高，徐志洪，等. 作业场所空气中甲酸乙酯直接进样气相色谱测定方法的研究 [J]. 中国工业医学杂志，1999，12 (增刊)：55-56.

[4] 徐志洪，赵晶，韩彦华，等. 作业场所空气中甲酸乙酯溶剂解吸气相色谱测定方法的探讨 [J]. 中国工业医学杂志，2005，18 (2)：111-113.

[5] 徐志洪，亚云珠，聂莉，等. 空气中甲酸甲酯直接进样气相色谱测定方法的研究 [J]. 中国工业医学杂志，1999，12 (4)：253-254.

[6] 国家环境保护局. 空气和废气监测分析方法 [M]. 北京：中国环境科学出版社，2003：98-108.

[7] 赵玉静，徐志洪. 工作场所空气中甲酸丁酯的溶剂解吸气相色谱测定法 [J]. 中国工业医学杂志，2009，22 (4)：297-299.