

玉建等<sup>[3]</sup>发现 650  $\mu\text{g/L}$  的亚砷酸钠对人淋巴细胞增殖有抑制作用, 凋亡率为 28.35%, 与本研究结果中核分裂指数随砷浓度增加而降低及高剂量组淋巴细胞转化率下降有相似之处。核质桥和核芽是 CBMN 试验中重要的形态学指标, 是早期染色体损伤的生物学标志。段化伟等<sup>[4]</sup>研究焦炉工 1-羟基芘水平与核质桥和核芽的关系发现, 外周血淋巴细胞核质桥和核芽均能较好反映职业多环芳烃暴露所致的遗传损伤效应。通常因端粒末端融合或 DNA 错误修复, 在细胞分裂后期具有双着丝粒的染色体被拉向相反极时而形成核质桥, 核质桥的存在可直接表明由于 DNA 链断裂的错误修复而导致的遗传损伤。核芽是细胞向外移除过度扩增的 DNA 而形成的芽状物, 是基因扩增的标志<sup>[5]</sup>。Umegaki 等<sup>[6]</sup>将过氧化氢、 $\gamma$  射线作用于人 B 淋巴细胞后, 核质桥、核芽发生率明显增加, 并且有剂量-效应关系。在化学致癌过程中, 核质桥和核芽可能比微核更敏感, 有希望作为治疗和干预的替代终点。

染色体畸变试验是经典的检测遗传损伤试验。研究结果显示, 砷的浓度与淋巴细胞畸变存在剂量-效应关系, 染色单体断裂、染色体型断裂、染色单体互换发生频率随染砷浓度增加而显著增高。染色单体互换的出现提示细胞在砷作用下受损比较严重, 染色单体互换是诱变因素作用于 DNA 后导致染色单体断裂, 并接到另一条染色体上, 染色单体互换会因非整倍体或有丝分裂障碍导致大量细胞丢失。微核试验与染

色体畸变试验有良好的相关性。本次研究中, 砷暴露淋巴细胞中出现基因扩增和重组表现, 与染色单体互换的产生是否有关联, 在职业砷暴露人群中是否也有相似表现及其与砷暴露浓度、时程的关系、作用机制等将成为我们下一步的研究重点。

#### 参考文献:

- [1] Goeble HH, Schmidt PF, Bohl J, *et al.* Polyneuropathy due to acute arsenic intoxication; biopsy studies [J]. *Journal of Neuropathology & Experimental Neurology*, 1990, 49 (2): 137.
- [2] Wang GQ, Huang YZ, Xiao BY, *et al.* Toxicity from water containing arsenic and fluoride in Xinjiang [J]. *Fluoride*, 1997, 30 (3): 81-84.
- [3] 郑玉建, 闫玲, 吴顺华, 等. 亚砷酸钠对人淋巴细胞增殖抑制机制的实验研究 [J]. *中国职业医学*, 2006, 33 (2): 100-102.
- [4] 段化伟, 冷曙光, 潘祖飞, 等. 多环芳烃暴露与外周血淋巴细胞核质桥和核芽的关系研究 [J]. *中华预防医学杂志*, 2008, 42 (6): 391-394.
- [5] Fenech M. The in vitro micronucleus technique [J]. *Mutat Res Fundam Mol Mech Mutagen*, 2000, (455): 81-95.
- [6] Umegaki K, Fenech M. Cytokinesis-block micronucleus assay in WIL2-NS cells: A sensitive system to detect chromosomal damage induced by reactive oxygen species and activated human neutrophils [J]. *Mutagenesis*, 2000, 15 (3): 261-269.

## 工作场所空气中丙醇、辛醇的气相色谱测定方法探讨

### Discussion on improving of gas chromatographic determination for propanol and octanol in workplace air

杨莉, 宋为丽

(武汉市职业病防治院, 湖北 武汉 430015)

**摘要:** 采用活性炭管采集工作场所空气中丙醇、辛醇, 以不同解吸液解吸, FFAP 色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 分别测定解吸效率, 筛选出最合适的解吸液后进行方法技术指标测试。结果表明, 采用体积分数 5% 异丁醇-二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ ) 溶液解吸, 正丙醇、异丙醇和正辛醇的平均解吸效率达到 95.93%、97.96%、96.37%。在一定的质量浓度范围内, 三种物质线性关系良好 ( $r=0.9999$ ), 检出限分别为 0.26、0.36、0.31  $\mu\text{g/ml}$ 。批内相对标准偏差分别为 1.38%~1.50%、1.40%~1.80%、0.63%~1.42%。提示采用 5% 异丁醇- $\text{CS}_2$  溶液进行解吸可有效提高活性炭管中正丙醇、异丙醇和正辛醇的解吸效率, 方法灵敏度高、精密性好, 适用于工作场所空气中丙醇、辛醇水平的监测。

**关键词:** 丙醇; 辛醇; 气相色谱法; 溶剂解吸效率

**中图分类号:** R134.4 **文献标识码:** B

**文章编号:** 1002-221X(2018)06-0461-03

**DOI:** 10.13631/j.cnki.zggyyx.2018.06.025

丙醇和辛醇的标准测定方法为溶剂解吸-气相色谱法, 以 1% 异丁醇-二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ ) 溶液解吸。但经反复检测发现, 用 1% 异丁醇- $\text{CS}_2$  解吸时, 丙醇和辛醇的平均解吸效率只有 85.17%~87.82%。若适当增大  $\text{CS}_2$  中异丁醇的体积分数, 则可以获得较理想的解吸分离效果。因此, 根据《职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质测定方法》(GBZ/T 210.4—2008), 本研究选择几种不同解吸液进行解吸效果比较和筛选, 对该方法的各项技术指标进行评价。

#### 1 材料与方

##### 1.1 仪器与试剂

气相色谱仪 7890B/G4513A 自动进样器, 氢火焰离子化检测器 (FID), 美国 Agilent 公司。正丙醇 (色谱纯  $\geq 99.5\%$ , 天津市光复精细化工研究所), 正辛醇 (分析纯  $\geq 99.8\%$ , 天津市化学试剂厂),  $\text{CS}_2$  (色谱纯, 北京大力宏业科技有限公司), 异丙醇、异丁醇、正丁醇 (色谱纯  $\geq 99.9\%$ , 天津市津科精细化工研究所); 正戊醇 (分析纯, 天津市化学试剂厂); 聚乙二醇改性的毛细管色谱柱 (DB-FFAP, 30.0  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ), 活性炭管 (溶剂解吸型, 100  $\text{mg}/50 \text{ mg}$ ), 溶剂解吸瓶 (1.5  $\text{ml}$ , 带聚四氟乙烯垫片), 微量注射器 (5  $\mu\text{l}$ 、10

**收稿日期:** 2018-09-07; **修回日期:** 2018-10-19

**基金项目:** 湖北省重点实验室开放基金项目 (职业危害识别与控制, 编号: OHIC2017G12)

**作者简介:** 杨莉 (1986—), 女, 主管医师, 主要从事职业卫生监测工作。

$\mu\text{l}$ 、25  $\mu\text{l}$ 、50  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ ，上海安谱)，显漩涡混合器 (Talboys, 美国)。

### 1.2 样品采集、运输和保存

短时间采样以 0.10 L/min 流量采集 15 min 空气样品，长时间采样以 0.05 L/min 流量采集 2~8 h 空气样品。同时制作样品空白。采样后立即封闭活性炭管两端，置清洁容器内运输和保存。

### 1.3 色谱条件

升温程序：初温 90℃，保持 2.5 min，以 30℃/min 的速率上升至 170℃，保持 1 min；汽化室温和检测室温 250℃；载气（氮气）流量 2 ml/min；分流比 10:1；进样体积 1.0  $\mu\text{l}$ 。

### 1.4 标准系列配制与检测

准确吸取 100.00  $\mu\text{l}$  正丙醇、100.00  $\mu\text{l}$  异丙醇、50.00  $\mu\text{l}$  正辛醇标准液于 1 ml 解吸液中，配制成浓度分别为 63 966.56  $\mu\text{g/ml}$ 、62 745.19  $\mu\text{g/ml}$ 、33 013.84  $\mu\text{g/ml}$  的标准贮备液。分别取此贮备液 1.0、5.5、8.5、16.5  $\mu\text{l}$  于 1 ml 解吸液中，涡旋混匀，配制成浓度范围分别为 0.87~1 038.32  $\mu\text{g/ml}$ 、1.21~1 018.49  $\mu\text{g/ml}$ 、1.05~535.89  $\mu\text{g/ml}$  的标准系列，进样 1  $\mu\text{l}$  测定，以峰面积值对浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ ) 绘制标准曲线。

### 1.5 样品处理

将采过样的前段活性炭倒入 1.5 ml 溶剂解吸瓶中，加入 1.0 ml 解吸液，振摇 2 min，解吸 30 min，解吸液供测定。若解吸液中丙醇或正辛醇的质量浓度超过标准曲线线性范围，可用解吸液稀释后再进行测定，计算时乘以稀释倍数。当活性炭管前段丙醇或辛醇含量大于其穿透容量时，需检测后端炭管中丙醇或辛醇含量。

### 1.6 空气中丙醇或辛醇的质量浓度

$$C = \frac{(c_1 + c_2) \times V}{V_0 \times D}$$

式中：C—工作场所空气中丙醇或辛醇的浓度， $\text{mg/m}^3$ ； $c_1$ 、 $c_2$ —测定前后端活性炭管解吸液中丙醇或辛醇的质量浓度（减去样品空白）， $\mu\text{g/ml}$ ；V—解吸液体积，ml； $V_0$ —标准采样体积，L；D—解吸效率，%。

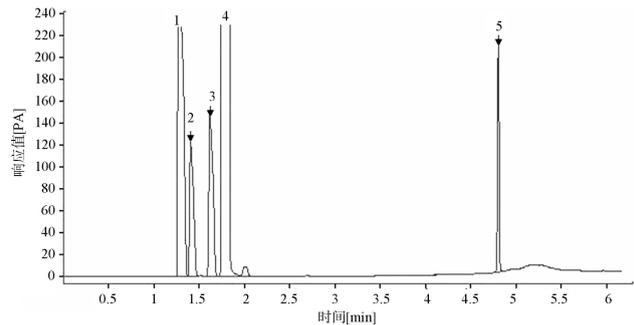
## 2 结果

### 2.1 色谱柱的选择

在《工作场所空气有毒物质测定 第 84 部分：甲醇、丙醇和辛醇》(GBZ/T 300.84—2017) 中丙醇、辛醇采用 FFAP 强极性色谱柱，但有文献报道在强极性色谱柱上乙醇会干扰异丙醇的测定<sup>[1]</sup>。笔者在日常检测工作中也遇到乙醇与异丙醇共存的情况。但是若将色谱保留时间窗调小至  $\pm 2\%$ ，在本色谱条件下，乙醇不会干扰异丙醇的测定。因此，本实验参考国标采用常用的 FFAP 强极性柱分析丙醇和辛醇，色谱图见图 1。

### 2.2 解吸液的选择

取 18 支活性炭管，分为 6 组，每组 3 支，加入质量浓度分别为 589.30、540.90、569.20  $\mu\text{g/ml}$  的标准溶液 10.0  $\mu\text{l}$ 。6 组活性炭管分别采用 1.0 ml 体积分数为 1%、2%、5%、10% 异丁醇- $\text{CS}_2$  溶液、5% 正丁醇- $\text{CS}_2$  溶液、5% 正戊醇- $\text{CS}_2$  溶液解



注：1— $\text{CS}_2$ ，2—异丙醇，3—正丙醇，4—异丁醇，5—正辛醇

图 1 FFAP 色谱柱下正丙醇、异丙醇、正辛醇分离色谱

吸。在振荡器上振摇 2 min，解吸 30 min，1.0  $\mu\text{l}$  进样分析。同时测定 6 只活性炭管空白，根据当天制作的标准曲线计算解吸效率。表 1 可见，丙醇、正辛醇的解吸效率随着解吸液中异丁醇体积分数的增加而增大，当异丁醇体积分数达到 10% 时，正丙醇和正辛醇的解吸效率达到最大。对于不同的醇类化合物解吸液，当体积分数达到 5% 时，丙醇和辛醇依然可以获得较好的解吸效率。通过反复实验发现，当  $\text{CS}_2$  溶液中异丁醇浓度达到 10% 时，高浓度正丙醇和异丙醇的峰型发生变化，峰型不尖锐，且对称性较差。考虑到 5% 异丁醇- $\text{CS}_2$  溶液时正丙醇、异丙醇、正辛醇的解吸效率分别达到 94.97%、100.14%、97.94%，已能满足实际检测要求，故选定 5% 异丁醇- $\text{CS}_2$  溶液为丙醇、辛醇的解吸液。

表 1 不同解吸液对丙醇、辛醇的解吸效果 ( $n=6$ )

检测物	解吸液	加标量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/ml}$ )	解吸效率 (%)	相对标准偏差 (RSD%)
正丙醇	1%异丁醇- $\text{CS}_2$	589.30	501.91	85.17	0.67
	2%异丁醇- $\text{CS}_2$	589.30	505.94	85.85	1.18
	5%异丁醇- $\text{CS}_2$	589.30	559.69	94.97	2.53
	10%异丁醇- $\text{CS}_2$	589.30	598.67	101.59	1.09
	5%正丁醇- $\text{CS}_2$	589.30	551.49	93.58	0.46
异丙醇	5%正戊醇- $\text{CS}_2$	589.30	547.75	92.95	4.47
	1%异丁醇- $\text{CS}_2$	540.90	462.70	85.54	1.36
	2%异丁醇- $\text{CS}_2$	540.90	503.11	93.01	1.67
	5%异丁醇- $\text{CS}_2$	540.90	541.65	100.14	1.29
	10%异丁醇- $\text{CS}_2$	540.90	559.48	103.43	0.98
正辛醇	5%正丁醇- $\text{CS}_2$	540.90	531.86	98.33	0.84
	5%正戊醇- $\text{CS}_2$	540.90	563.68	104.21	0.11
	1%异丁醇- $\text{CS}_2$	569.20	499.88	87.82	1.49
	2%异丁醇- $\text{CS}_2$	569.20	526.29	92.46	1.99
	5%异丁醇- $\text{CS}_2$	569.20	557.49	97.94	0.39
	10%异丁醇- $\text{CS}_2$	569.20	597.22	104.92	0.91
	5%正丁醇- $\text{CS}_2$	569.20	577.44	101.45	0.92
	5%正戊醇- $\text{CS}_2$	569.20	584.57	102.70	0.10

### 2.3 方法线性范围、检出限和定量下限

在本法选定的色谱和解吸液分离条件下，正丙醇、异丙醇和正辛醇的质量浓度分别在 0.87~1 038.32  $\text{g/ml}$ 、1.21~1 018.49  $\text{g/ml}$ 、1.05~535.89  $\text{g/ml}$  的范围内呈线性关系，回归方程分别为  $y = 0.839x + 2.091$  ( $r = 0.999\ 96$ )、 $y = 0.663x -$

2.265 ( $r=0.999\ 96$ )、 $y=0.933x-1.498$  ( $r=0.999\ 99$ )。方法检出限分别为 0.26、0.36、0.31  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，定量下限分别为 0.87、1.21、1.05  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (以标准 1 对浓度单点校正, 分别以 3、10 倍峰面积标准差计算对应浓度<sup>[2]</sup>)。最低检出质量浓度分别为 0.17、0.24、0.21  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，最低定量质量浓度分别为 0.58、0.81、0.70  $\text{mg}/\text{m}^3$  (均以采集 1.5 L 空气计)。

#### 2.4 解吸效率及精密度试验

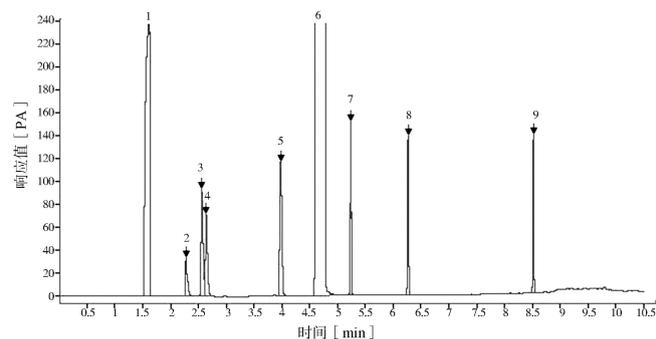
取 18 支空白活性炭管, 分成低、中、高三个浓度组, 每组 6 支, 分别加入一定量的标准储备液, 4℃ 冰箱密封放置过夜, 按照本方法解吸测定, 同时检测炭管空白, 测定解吸效率。如表 2 所示, 在 5% 异丁醇- $\text{CS}_2$  解吸条件下, 正丙醇的解吸效率为 94.75%~97.97%, 异丙醇的解吸效率为 95.94%~101.09%、正辛醇的解吸效率为 93.88%~100.34%。批内精密度范围分别为 1.38%~1.50%、1.40%~1.80%、0.63%~1.42%。

表 2 正丙醇、异丙醇、正辛醇的解吸效率试验 ( $n=6$ )

检测物	浓度	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g}$ )	平均解吸 效率(%)	批内 RSD(%)
正丙醇	低	127.29	121.02	95.07	1.50
	中	381.87	361.82	94.75	1.38
	高	604.63	592.36	97.97	1.49
异丙醇	低	125.49	120.39	95.94	1.80
	中	376.47	364.61	96.85	1.76
	高	596.10	602.60	101.09	1.40
正辛醇	低	66.03	61.99	93.88	0.63
	中	198.08	187.94	94.88	1.42
	高	313.63	314.71	100.34	1.06

#### 2.5 干扰实验

日常检测中经常开展的丁醇、甲醇、戊醇等醇类均不干扰正丙醇、异丙醇、正辛醇的测定。如图 2。在此条件下, 正戊烷及丙酮等低沸点物质在 FFAP 毛细柱上无法分离, 可考虑将初温修改为 40℃, 保持 3 min, 然后以 20℃/min 的速率升至 170℃, 可将各物质分离。若遇到乙醇干扰异丙醇测定的情况, 将保留时间窗调至  $\pm 2\%$ , 可有效去除乙醇对异丙醇的干扰。



注: 1— $\text{CS}_2$ , 2—甲醇, 3—异丙醇, 4—乙醇, 5—正丙醇, 6—异丁醇, 7—正丁醇, 8—正辛醇, 9—正戊醇

图 2 丙醇、辛醇干扰分离效果

### 3 讨论

正丙醇 (*n*-propanol), 又称为 1-丙醇, 主要用于制药、油漆、化妆品等生产, 接触高浓度正丙醇蒸汽会出现头痛、倦睡、共济失调及眼、鼻、喉刺激症状等<sup>[3]</sup>。美国国立职业安全卫生研究所 (NIOSH) 设定的丙醇职业卫生标准 PC-TWA 和 PC-STEL 分别为 500  $\text{mg}/\text{m}^3$  (200 ppm) 和 625  $\text{mg}/\text{m}^3$  (250 ppm), 美国职业安全卫生管理局 (OSHA) 设定的职业安全标准 PC-TWA 为 500  $\text{mg}/\text{m}^3$  (200 ppm)<sup>[4]</sup>。NIOSH 推荐的方法是用 1% 异丙醇- $\text{CS}_2$  溶液或 5% 异丙醇- $\text{CS}_2$  溶液解吸<sup>[5]</sup>, DB-WAX 强极性毛细色谱柱进样分析。异丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 又名仲丙醇, 是一种性能优良的有机溶剂, 广泛用于生物医药、橡胶、涂料、石油燃料、汽车与航空燃料等方面。现有方法测定是活性炭管采集, 热解吸<sup>[6]</sup>或溶剂解吸进样分析<sup>[1]</sup>, 在环境监测、水质检测等领域主要用顶空气相色谱法和直接进样分析<sup>[7]</sup>。辛醇 (otanol), 又称 1-辛醇, 主要用于制作香精、化妆品、溶剂、防冻剂、润滑油添加剂等。美国 OSHA 制定的异辛醇的 TWA 为 50 ppm (270  $\text{mg}/\text{m}^3$ ), 使用 1% 二甲基甲酰胺- $\text{CS}_2$  溶液解吸测定分析<sup>[8]</sup>。国内目前无辛醇的职业接触限值, 国标方法采用活性炭采集, 1% 异丁醇- $\text{CS}_2$  溶剂解吸。有文献报道用 2% 甲醇- $\text{CS}_2$  溶剂解吸, DB-WAX 强极性毛细柱进样分析<sup>[9]</sup>, 但是改变了国标方法解吸液的成分。本研究根据国标方法检测, 正丙醇、异丙醇、正辛醇的解吸效率分别只有 85.17%、85.54%、87.82%。当异丁醇体积分数达到 5% 时, 3 种测定物质平均解吸效率达到 95.93%、97.96%、96.37%, 解吸效率显著提高。通过提高解吸液的体积分数, 即有效解决了解吸效率偏低的问题, 又可用于多种醇类物质的同时检测。

#### 参考文献:

- [1] 李行方, 尹江伟, 付斌, 等. 溶剂解吸-气相色谱法测定工作场所空气中异丙醇方法改进 [J]. 中国职业医学, 2015, 42 (3): 311-313.
- [2] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 27-28.
- [3] 张健, 赵淑岚, 张万超, 等. 工作场所空气中正丙醇的毛细管气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2012, 29 (7): 649-650.
- [4] 美国国立职业安全卫生研究所. 危险化学品使用手册 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2007: 80-81.
- [5] National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of Analytical Methods (NMAM): Alcohols II. Method 1401, Issue 2 [EB/OL]. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1401.pdf>.
- [6] 黄福新. 空气中正己烷、异丙醇的热解吸气相色谱法测定法 [J]. 职业与健康, 2004, 20 (6): 9-10.
- [7] 顾志勇. 气相色谱法测定环境空气中异丙醇研究 [J]. 环境科学与管理, 2014, 39 (6): 123-124, 134.
- [8] Occupational Safety and Health Administration. Sampling and Analytical Methods [EB/OL]. Method number: PV2033. <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2033/2033.html>.
- [9] 张秋菊, 曹林波, 樊珠凤. 溶剂解吸-气相色谱法同时测定工作场所空气中 5 种醇类化合物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25 (18): 3051-3053.