

胺、*N*-甲苯胺和二甲苯胺,在不同风速、温度、湿度条件下分别放入6支管式无泵型采样器,采样4 h后取出。结果表明,在风速0.1~0.6 m/s、温度10~40 ℃,湿度20%~80%的范围内采样,对管式无泵型采样器测定结果无影响($P>0.05$)。见表3。

表3 风速、温度、湿度对管式无泵型采样器测定结果的影响($\bar{x}\pm s$)[mg/L]

影响因素	样品数	苯胺	<i>N</i> -甲苯胺	二甲苯胺
风速(m/s)				
0.1	6	10.4±0.6	10.4±0.5	10.4±0.7
0.4	6	10.4±0.5	10.2±0.6	10.2±0.6
0.6	6	10.5±0.5	10.3±0.7	10.5±0.8
<i>F</i>		0.008	0.152	0.325
<i>P</i>		0.992	0.861	0.727
温度(℃)				
10	6	10.6±0.7	10.4±0.5	10.2±0.7
20	6	10.4±0.6	10.1±0.5	10.3±0.6
40	6	10.1±0.5	10.2±0.7	10.1±0.5
<i>F</i>		0.140	0.554	0.130
<i>P</i>		0.870	0.586	0.879
湿度(%)				
20	6	10.3±0.7	10.2±0.5	10.2±0.7
40	6	10.2±0.6	10.4±0.6	10.6±0.6
80	6	10.2±0.5	10.1±0.5	10.3±0.6
<i>F</i>		0.089	0.278	0.560
<i>P</i>		0.916	0.761	0.583

3 讨论

本实验根据Fick扩散定律设计了一种新型的针对工作场所空气中苯胺类化合物的管式无泵型采样器,并在实验室条件下对采样器的性能进行评价。该管式无泵型采样器具有体积小、易携带、便于操作等特点;并在吸附剂使用取出后,可以添加经过处理的吸附剂继续循环重复使用。该采样器吸附剂的解吸效率>95%,对苯胺、*N*-甲苯胺、二甲苯胺的采样流量分别为39.6、27.4、28.9 ml/min,吸附容量分别>180.2、130.5、140.8 μg,符合GB/T 18470—2001的相关性能要求;且采样方法简便可行,准确度高,易于推广使用。

参考文献

- [1] 邓鸣,朱健萍,卢日刚. 药物中苯胺类基因毒性杂质检测方法研究进展[J]. 中国药业, 2022, 31(24): 128-131.
- [2] Pozo K, Estellano VH, Harner T, et al. Assessing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using passive air sampling in the atmosphere of one of the most wood-smoke-polluted cities in Chile: The case study of Temuco [J]. Chemosphere, 2015 (134): 475-481.
- [3] 赵婷, 社会芳. 无泵型采样器在空气监测中的应用与研究进展[J]. 职业与健康, 2017, 33(14): 2000-2003, 2008.

(收稿日期: 2023-06-09; 修回日期: 2023-10-23)

工作场所空气中正丁腈和异丁腈同时测定的方法改进

Improvement of method for simultaneous determination of *n*-butyronitrile and isobutyronitrile in workplace air

张健, 刘蒙蒙

(天津市疾病预防控制中心职业健康研究所, 天津 300011)

摘要:以溶剂解吸型活性炭管采集工作场所空气中正丁腈和异丁腈,10%丙酮-二硫化碳(CS₂)解吸后经气相色谱柱分离,采用氢火焰离子化检测器检测,以保留时间定性、峰面积定量。结果显示,正丁腈、异丁腈的线性范围分别为0.9~560.0、0.9~547.4 μg/ml,最低定量下限0.9 μg/ml,样品在室温下至少保存7 d,采样效率均为100%。该方法适用于同时测定工作场所空气中正丁腈和异丁腈浓度。

关键词:工作场所; 空气; 正丁腈; 异丁腈; 气相色谱

中图分类号: R134 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2024)01-0093-04

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2024.01.032

作者简介:张健(1974—),女,主任技师,从事职业卫生理化检验研究。

正丁腈(*n*-butyronitrile)又名丙基氰、丁腈,为无色透明液体,具有强烈令人窒息的气味。密度0.800 g/ml(20 ℃),熔点-112.6 ℃,沸点117.9 ℃,蒸气压3.07 kPa(25 ℃),微溶于水,溶于醇、醚等多种有机溶剂。属中等毒类,可吸入、食入、经皮吸收。应用于有机合成原料、溶剂、医药中间体以及其他精细化学品。异丁腈(isobutyronitrile)又称异丙基氰、异丁腈,为无色、恶臭液体。密度0.782 g/ml(20 ℃),熔点-72 ℃,沸点103.8~104 ℃,微溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。主要用于有机磷杀虫剂二嗪农中间体——异丁腈的生产,也用于丙烯酸树脂生产的添加剂。属中等毒类,中毒后尿中硫氰

酸盐排出增加。我国尚未制定工作场所空气中正丁腈和异丁腈的接触限值和标准检测方法,陈冠林等^[1]报道以硅胶管采集,甲醇解吸,测定工作场所空气中丁腈和异丁腈。硅胶管采样受环境湿度影响较大,难以满足>4 h的采样工作。根据正丁腈和异丁腈的理化性质和在工作场所空气中存在的状态,依据《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),本研究建立了活性炭管采集蒸气态正丁腈和异丁腈,溶剂解吸-气相色谱测定方法,以满足工作场所正丁腈和异丁腈检测长时间采样的要求。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 7890A型气相色谱仪(带FID),DB-FFAP毛细管色谱柱(30 m×0.320 mm×1.0 μm),美国安捷伦公司;溶剂解吸型活性炭采样管(6 mm×80 mm),内装100 mg/50 mg活性炭,江苏省南通金南玻仪五金厂;空气采样器(流量0~4 L/min),美国Gilair-3空气采样泵;5 ml容量瓶,德国Brand公司;微量注射器(1、5、25、100 μl),上海高鸽工贸有限公司;正丁腈、异丁腈,纯度>98%,东京化成工业株式会社;丙酮(色谱纯),上海Adamas公司;CS₂(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;正丁醇(色标),天津市津科精细化工研究所;异丁醇(色标),天津市光复精细化工研究所。

1.2 气相色谱条件 色谱柱柱温60℃保持5.0 min,以20℃/min升到100℃,保持5.0 min;进样口温度250℃;检测器温度250℃;载气(氮气)柱流速4.0 ml/min;进样体积1 μl;采用10:1分流方式进样。

1.3 标准溶液配制 将2 ml解吸溶液加至5 ml容量瓶中,采用微量注射器准确加入35.0 μl正丁腈和35.0 μl异丁腈(20℃时,1 μl正丁腈、异丁腈的质量分别为0.800、0.782 mg),以10%丙酮-CS₂溶液稀释至刻度,得浓度为5 600.0 μg/ml的正丁腈和5 474.0 μg/ml的异丁腈标准溶液。

1.4 标准曲线绘制 在5 ml容量瓶中,采用10%丙酮-CS₂溶液稀释标准溶液为0、17.5、35.0、70.0、140.0、280.0、560.0 μg/ml的正丁腈和0、17.1、34.2、68.4、136.8、273.6、547.2 μg/ml的异丁腈标准系列。将气相色谱仪调至最佳状态,测定标准溶液系列,每个浓度测量3次,以峰面积均值绘制正丁腈和异丁腈浓度标准曲线。

1.5 样品采集 短时间采样,以100 ml/min流量采集空气样品15 min。长时间采样,以50 ml/min流量

采集空气样品2~8 h。采样后立即封闭活性炭管两端,置于清洁容器内运输和保存,样品置于室温内可保存7 d。每批次样品≥2个样品空白。

1.6 样品处理 分别将前后段活性炭倒入不同溶剂解吸瓶中,各加入1.0 ml 10%丙酮-CS₂溶液,解吸30 min,不时振摇,以供测定。在上述色谱条件下分别测定样品和样品空白,测得的峰面积值由标准曲线或回归方程得出样品溶液中正丁腈、异丁腈浓度:

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

式中: c_1 、 c_2 —测得的前、后段活性炭样品溶液中正丁腈、异丁腈浓度(减去样品空白)(μg/ml); v —样品溶液体积(ml); V_0 —标准采样体积(L); D —解吸效率(%)。

2 结 果

2.1 解吸溶液选择 取4组活性炭管,每组6支,分别加入 8.0×10^4 μg/ml正丁腈和 7.82×10^4 μg/ml异丁腈标准溶液5.0 μl(即加标量400 μg正丁腈和391 μg异丁腈),于室温密封放置过夜,参照标准方法以及正丁腈、异丁腈的理化特性,选择2%、5%、10%(v/v)丙酮-CS₂筛选解吸溶液,按照实验条件进行样品分析,同时每组各测定1支空白活性炭管,计算解吸效率。与CS₂组比较,以加标回收率评价解吸效率。结果表明,用CS₂作解吸液时,样品中正丁腈、异丁腈的解吸效率分别为86.8%和90.1%;使用10%丙酮-CS₂溶液解吸效率最高,平均解吸效率99.4%和100.2%。因此,本实验选择10%丙酮-CS₂溶液作为解吸溶液。

2.2 标准曲线与检出限、定量下限 正丁腈浓度在0.9~560.0 μg/ml范围内呈良好线性关系,保留时间5.632 min,线性方程 $Y = 1.347X + 0.393$,相关系数 $r = 0.9999$ 。异丁腈浓度在0.9~547.4 μg/ml范围内呈良好线性关系,保留时间3.423 min,线性方程 $Y = 1.345X + 0.085$,相关系数 $r = 0.9999$ 。在10支活性炭管中,分别加入正丁腈(400.0 μg/ml)和异丁腈(391.0 μg/ml)混合溶液5 μl,密封活性炭管,放置过夜。第二天,解吸后测定,经计算正丁腈和异丁腈的检出限均为0.3 μg/ml,定量下限均为0.9 μg/ml。

2.3 精密度 首先配制 8×10^3 μg/ml正丁腈和 7.82×10^3 μg/ml异丁腈低浓度贮备溶液, 4.0×10^4 μg/ml正丁腈和 3.9×10^4 μg/ml异丁腈中浓度贮备溶液, 8.0×10^4 μg/ml正丁腈和 7.8×10^4 μg/ml异丁腈高浓度贮备溶液。在活性炭管中,用微量注射器分别加低、

中、高浓度的正丁腈、异丁腈贮备溶液 5.0 μl, 每支活性炭管中低、中、高浓度正丁腈的加入量分别为 40.0、200.0 和 400.0 μg, 异丁腈的加入量分别为 39.0、195.5 和 391.0 μg, 密封活性炭管, 放置过夜。第二天, 解吸并测定每支活性炭管的正丁腈和异

丁腈浓度。经计算, 正丁腈批内精密度相对标准偏差 (RSD) 0.64% ~ 2.14%, 批间精密度 RSD 2.55% ~ 4.87%; 异丁腈的批内精密度 RSD 0.50% ~ 2.15%, 批间精密度 RSD 1.77% ~ 3.35%。见表 1。

表 1 正丁腈和异丁腈批内、批间精密度试验结果 (n=6)

测定物质	加入量 (μg)	第 1 天		第 2 天		第 3 天		批间精密度	
		测定值 (μg)	RSD (%)	测定值 (μg)	RSD (%)	测定值 (μg)	RSD (%)	测定值 (μg)	RSD (%)
正丁腈	40.0	36.48±0.45	1.24	38.96±0.76	1.95	39.42±0.74	1.87	38.29±1.47	4.87
	200.0	194.60±2.14	1.10	191.30±1.23	0.64	184.30±2.34	1.27	190.10±4.76	2.55
	400.0	372.40±6.37	1.71	381.80±6.72	1.76	385.90±8.27	2.14	380.00±8.90	2.74
异丁腈	39.0	36.34±0.18	0.50	38.00±0.79	2.09	38.36±0.74	1.93	37.56±1.08	3.35
	195.5	189.50±2.03	1.07	188.70±1.42	0.75	182.80±2.49	1.36	187.00±3.60	1.77
	391.0	373.40±6.29	1.68	373.40±6.71	1.80	380.90±8.18	2.15	375.90±7.60	1.89

2.4 准确度 采用加标回收法, 取 20 份活性炭管样品解吸液, 制成均匀的混合样品, 然后分成 4 组, 每组 3 份样品, 每份样品 1.00 ml; 1 组为样品本底, 其余 3 组分别加入 80.0、208.0、400.0 μg 正丁腈; 78.2、203.3、391.0 μg 异丁腈 (采用微量注射器分

别加入正丁腈和异丁腈色标 0.10、0.26、0.50 μl), 测定其中正丁腈和异丁腈浓度。结果显示, 正丁腈的加标回收率 99.4% ~ 101.3%, 平均加标回收率 100.7%; 异丁腈的加标回收率 95.2% ~ 100.8%, 平均加标回收率 98.0%。见表 2。

表 2 正丁腈和异丁腈准确度试验结果 (n=3) [μg]

测定物质	本底值	低浓度加标			中浓度加标			高浓度加标		
		加入量	测定值	平均回收率 (%)	加入量	测定值	平均回收率 (%)	加入量	测定值	平均回收率 (%)
正丁腈	3.973	80.0	83.52±3.36	99.4	208.0	214.6±4.48	101.3	400.0	409.1±3.02	101.3
异丁腈	4.118	78.2	78.60±0.89	95.2	203.3	209.1±4.30	100.8	391.0	386.8±3.87	97.9

2.5 解吸效率 取 18 支活性炭管, 分成 3 组, 分别加入低、中和高浓度的正丁腈和异丁腈标准贮备溶液各 5.0 μl, 加标后立即封闭活性炭管两端, 放置过夜。次日解吸并测定正丁腈和异丁腈浓度, 同时测定样品空白, 计算解吸效率。正丁腈解吸效率分别为 100.8%、97.3%、96.5%, 平均解吸效率 98.2%; 异丁腈解吸效率分别为 98.2%、96.9%、97.4%, 平

均解吸效率 97.5%。

2.6 稳定性 取 24 支活性炭管, 分为 4 组, 分别加入 8.0×10^4 μg/ml 正丁腈和 7.8×10^4 μg/ml 异丁腈高浓度贮备溶液, 立即将活性炭管两端套上塑料帽, 当天测定 6 支, 剩余 18 支放置室温下保存, 于第 3、5、7 天进行测定。由表 3 可见, 采用活性炭管采集正丁腈和异丁腈后室温下至少可保存 7 d。

表 3 正丁腈和异丁腈的稳定性试验结果 (n=6)

测定物质	加标量 (μg)	当日		第 3 天		第 5 天		第 7 天	
		测定值 (μg)	平均下降率 (%)	测定值 (μg)	平均下降率 (%)	测定值 (μg)	平均下降率 (%)	测定值 (μg)	平均下降率 (%)
正丁腈	400.0	372.2±2.83	0	369.8±3.24	0.6	359.6±10.83	3.4	350.6±2.64	5.8
异丁腈	391.0	370.2±3.10	0	369.0±8.58	0.3	361.0±10.81	2.5	351.9±2.64	4.9

2.7 采样效率 配制 7.9 ~ 13.6 mg/m³ 正丁腈、11.7 ~ 15.9 mg/m³ 异丁腈气体, 100 ml/min 流量采样 15 min; 配制 54.3 ~ 71.3 mg/m³ 正丁腈、45.0 ~ 64.5 mg/m³ 异丁腈气体, 活性炭管收集器以 50 ml/min 流量采样 120 min。各采集 3 次, 同时采集样品空白, 分别测定其中正丁腈和异丁腈浓度。结果表明, 在高、低两种浓度 (0.5 和 2 倍的容许浓度) 下, 长时

间与短时间的平均采样效率均为 100%。

2.8 穿透容量 在实验室通风橱配制 108.1 mg/m³ 正丁腈、85.9 mg/m³ 异丁腈标准气体, 活性炭采样管以 50 ml/min 流量采样 6 h。结果显示, 后段测得正丁腈、异丁腈的样品量小于前段的 5%, 故活性炭采样管对正丁腈 6 h 采样的穿透容量 > 1.9 mg, 异丁腈穿透容量 > 1.5 mg (均为 100 mg 活性炭吸附剂)。

2.9 干扰试验 模拟工作场所现场环境,于实验通风橱配制混合气体,100 ml/min 流量采样 15 min,解吸后测定。图 1 提示本方法能将正丁腈、异丁腈与正丁醇和异丁醇同时进行分离,分离效果理想,互不干扰。

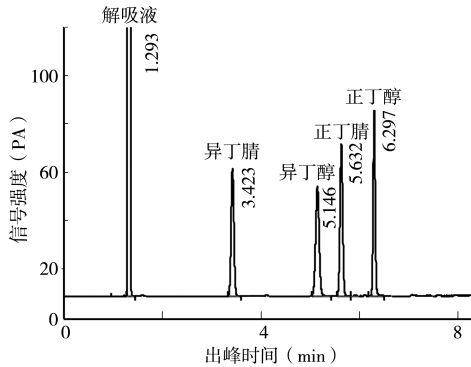


图 1 4 种物质分离色谱

3 小结

使用活性炭管采集工作场所空气中的正丁腈和异丁腈,以 10% 丙酮-CS₂ 溶液解吸,用气相色谱柱分离,以 FID 检测,建立了作业场所空气中正丁腈和异丁腈的溶剂解吸-气相色谱测定法。结果表明,该方法分离效果好,准确度高,检出限低,方法各项指标均达到 GBZ/T 210.4—2008 的要求,可以满足职业卫生监测工作的需要。

参考文献

- [1] 陈冠林,陈松根,戎伟丰,等. 工作场所空气中丁腈和异丁腈测定的溶剂解吸-气相色谱法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2022, 40 (4): 296-299.

(收稿日期: 2023-09-26; 修回日期: 2023-10-24)

超高效液相色谱-串联质谱法测定野生菌中 5 种神经精神型蘑菇毒素

Determination of 5 neuropsychiatric mushroom toxins in wild fungi by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

薛荣旋, 刘国平, 丘福保, 黄诚

(中山市疾病预防控制中心, 广东 中山 528400)

摘要: 于野生菌样品中加入甲醇振荡提取,加入 C18 分散剂萃取净化后上机,经 ZIC®-cHILIC 色谱柱分离,以 5 mmol/L 甲酸铵+0.1% 甲酸水溶液和甲醇为流动相进行梯度洗脱,结合超高效液相色谱-串联质谱进行定性、定量分析。结果显示,野生菌中蕈毒碱、光盖伞素、蝇蕈醇、鹅膏蕈氨酸、脱磷酸裸盖菇素在 10~500 μg/L 浓度内具有良好的线性关系,相关系数(*r*)均>0.999,检出限 0.05~0.50 mg/kg,定量限 0.20~2.00 mg/kg。样品加标后光盖伞素平均回收率 69.0%~75.8%,其他 4 种蘑菇毒素的平均回收率 85.8%~105.7%,精密度相对标准偏差(*RSD*)为 1.4%~7.8%,说明该方法能满足对野生菌中 5 种神经精神型蘑菇毒素的快速检测要求。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 蕈毒碱; 光盖伞素; 蝇蕈醇; 鹅膏蕈氨酸; 脱磷酸裸盖菇素

中图分类号: R595 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2024)01-0096-04

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2024.01.033

毒蘑菇亦称毒蕈,指大型真菌的子实体食用后对人或畜禽产生毒性反应的一种真菌。我国已知蘑菇种类超过 4 000 种,其中毒蘑菇约 435 种^[1]。毒蕈种类繁多、分布广泛、形态特征复杂,所含毒素成分也不相同。除剧毒鹅膏菌外,还有部分毒蕈主要引起胃肠道与神经精神症状^[2-3],如蕈毒碱、光盖伞素、蝇蕈醇、鹅膏蕈氨酸、脱磷酸裸盖菇素等 5 种神经精神型蘑菇毒素,主要作用于中枢神经系统,引起视幻觉、狂笑或兴奋等神经致幻症状,少量摄入也会引起胃肠炎症状^[4]。探索建立快捷、简便、高效的检测方法图谱,可为早期快速鉴定毒物和临床救治提供支持。

随着质谱技术的快速发展,越来越多基于液相色谱-串联质谱的技术方法在毒蕈理化检测领域得到广泛应用^[5]。其中最常用的是串联三重四级杆质谱^[6-7]和飞行时间质谱仪^[8-10],具有较高的灵敏度和稳定性,广泛应用于毒蕈和生物样本的检测。但是,样品的基质效应影响质谱方法的定量准确性。本研究拟采用分散固相萃取(QuEChERS)处理法,其实质为振荡萃取法、液-液萃取法初步净化、基质分散固相萃取

基金项目: 中山市科学技术局 2020 年社会公益(医疗卫生重点项目,编号: 2020B3016)

作者简介: 薛荣旋(1986—),女,副主任技师,研究方向: 食品安全检测。