

# 高效液相色谱法在工作场所空气有毒物质测定中的应用

刘丹华, 唐红芳, 钱亚玲, 阮征, 朱海豹, 王晗, 张海娟, 潘吉

## 摘要:

高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 作为一种成熟的分离分析技术, 已在环境监测、药物分析、食品安全等各领域中发挥了巨大作用, 而在职业卫生检测方面的应用却相对较少。本文介绍了目前 HPLC 在我国工作场所空气有毒物质测定中的应用现况, 以期推动该法在职业卫生领域的广泛应用。

**关键词:** 高效液相色谱法; 职业卫生; 空气

**引用:** 刘丹华, 唐红芳, 钱亚玲, 等. 高效液相色谱法在工作场所空气有毒物质测定中的应用 [J]. 环境与职业医学, 2017, 34( 4 ): 362-366, 372. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16665

**Application of high performance liquid chromatography to determination of toxic chemicals in workplace air** LIU Dan-hua, TANG Hong-fang, QIAN Ya-ling, RUAN Zheng, ZHU Hai-bao, WANG Han, ZHANG Hai-juan, PAN Ji (Institute of Hygiene, Zhejiang Academy of Medical Sciences, Hangzhou, Zhejiang 310013, China). Address correspondence to LIU Dan-hua, E-mail: liudanhua\_123@163.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

## Abstract:

High performance liquid chromatography (HPLC), as a mature separation and analysis technique, plays an important role in various fields such as environmental monitoring, drug analysis, and food safety. However, it is not widely used in occupational hygiene detection. This paper summarized current application of HPLC to the determination of toxic chemicals in the air of workplace in China, aiming to promote the application of HPLC in occupational hygiene.

**Keywords:** high performance liquid chromatography; occupational health; air

**Citation:** LIU Dan-hua, TANG Hong-fang, QIAN Ya-ling, et al. Application of high performance liquid chromatography to determination of toxic chemicals in workplace air[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2017, 34(4): 362-366, 372. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16665

工作场所空气中的有害物质大多有一定的挥发性, 因温度、气流、爆破、挖掘等因素常以气态、蒸气态或气溶胶态逸散并存在。气相色谱法适合于分析挥发性好、蒸气压低、沸点低、热稳定性好的样品, 在职业卫生检测中应用最多。高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 在气相色谱的基础上发展而来, 作为气相色谱的补充, 适用于分子量大、挥发性差、热稳定性差的物质的分

析测定。

美国职业安全与健康管理局 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) 颁布的采样及分析方法标准中, 高效液相色谱仪配备紫外可见光检测器、荧光检测器、热能分析检测器, 应用于 106 种有害物质的分析检测。这些物质主要为有机胺类、多环芳烃类、异氰酸酯类以及药物类等有毒物质, 大多采用处理过的玻璃纤维过滤器、OSHA 多用途采样管 (OVS 管) 或离子交换树脂 (XAD) 等材料采样。而由于 HPLC 在职业卫生领域的研究相对滞后等原因, 目前我国国家职业卫生标准 GBZ/T 160—2004、GBZ/T 160—2007《工作场所空气有毒物质测定》中采用 HPLC 检测的仅有 20 种有害物质, 说明 HPLC 在我国职业卫生领域的应用还远远不够。与此同时, HPLC 因分离效能强、检测灵敏度高等优点, 目前已广泛应

· 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[基金项目] 职业卫生检测技术能力提升实验室建设项目( 编号: 2013F10051 ); 浙江省医学支撑学科-劳动卫生学( 编号: 2016—2019 ); 浙江省分析测试计划项目( 编号: 2017C37063 )

[作者简介] 刘丹华(1983—), 女, 硕士, 助理研究员; 研究方向: 职业卫生和环境卫生研究; E-mail: liudanhua\_123@163.com

[通信作者] 刘丹华, E-mail: liudanhua\_123@163.com

[作者单位] 浙江省医学科学院卫生学研究所, 浙江 杭州 310013

用于环境监测、药物分析、食品安全等领域。因此, HPLC 应在职业卫生领域发挥更大的作用。

目前我国职业卫生标准中,工作场所空气中的部分有毒物质采用分光光度法测定,存在灵敏度不高、共存物干扰及应用有毒试剂多等缺点;还有些极性大、分子量大、沸点高的有机物质,目前国标中采用气相色谱法分析,存在峰形差、对色谱柱损伤大等问题,相对而言 HPLC 更为合适。因此加紧对 HPLC 应用于工作场所空气有毒物质测定的研究是非常有必要的,目前的应用研究概况简介如下。

## 1 现行职业卫生标准中 HPLC 的应用

我国目前的职业卫生标准中, HPLC 主要应用于以下物质的检测:多环芳香烃类化合物、酚类化合物、酸酐类化合物、芳香族酯类化合物、异氰酸酯类化合物、有机氮农药、药物类化合物、炸药类化合物、芳香族胺类化合物、脂肪族醛类化合物及饱和脂肪族酯类化合物中的部分有毒物质。

### 1.1 多环芳烃类化合物

GBZ/T 160.44—2004《工作场所空气有毒物质测定 多环芳香烃类化合物》中有蒽、菲和 3, 4-苯并(a)芘的 HPLC。蒽和菲用玻璃纤维滤纸采集,用二氯甲烷 5~10℃洗脱 4 h, 以甲醇-水(85:15, 文中均为体积比)为流动相,用 C<sub>18</sub> 柱分离,紫外检测器测定。3, 4-苯并(a)芘在玻璃纤维滤纸采样后,用环己烷超声洗脱,减压浓缩后用荧光检测器测定。

### 1.2 酚类、酸酐类化合物

GBZ/T 160.51—2007《工作场所空气有毒物质测定 酚类化合物》中有 β-萘酚、三硝基苯酚(苦味酸)和五氯酚钠的 HPLC。β-萘酚、三硝基苯酚用微孔滤膜采集,分别用甲醇和 70% 甲醇洗脱,以甲醇-水(95:5)和(70:30)为流动相,用 ODS 柱分离,254 nm 处测定含量。五氯酚用微孔滤膜和大型气泡吸收管(乙二醇吸收液)前后串联采样,采样后将滤膜放至吸收管中,用甲醇洗涤定容。样品液用乙腈-0.01 mol/L 磷酸溶液做流动相,以 1.5 mL/min 的流速经 C<sub>18</sub> 柱分离,在 300 nm 处测定含量。

GBZ/T 160.60—2004《工作场所空气中有毒物质测定 酸酐类化合物》以 0.1 mL/L 磷酸溶液为吸收液,通过多孔玻板采集空气中的马来酸酐(顺丁烯二酸酐),直接以吸收液为流动相,以色谱柱分离,在 254 nm 处测定含量。

### 1.3 芳香族酯类和异氰酸酯类化合物

GBZ/T 160.66—2004《工作场所空气有毒物质测定 芳香族酯类化合物》中,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯均用硅胶管采样,用甲醇-水溶液洗脱后,经色谱柱分离,用 HPLC 仪-紫外检测器(HPLC-UV)检测含量。

GBZ/T 160.67—2004《工作场所空气有毒物质测定 异氰酸酯类化合物》中,仅有异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)用浸渍玻璃纤维滤纸采集,与毗啶哌嗪反应生成 IPDI-脲,甲醇-乙酸铵溶液洗脱后,经色谱柱分离,用 HPLC-UV 检测含量。

### 1.4 有机氮农药及药物类

GBZ/T 160.78—2007《工作场所空气有毒物质测定 拟除虫菊酯农药》中如溴氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯均采用玻璃纤维滤纸采集后,甲醇洗脱, C<sub>18</sub> 柱分离后,用 HPLC 仪-紫外检测器测定含量。

GBZ/T 160.79—2004《工作场所空气有毒物质测定 药物类化合物》中考的松和炔诺孕酮用微孔滤膜采样,用甲醇洗脱后,分别以甲醇-水和四丁基溴化铵(0.967 g)-甲醇-水为流动相,经 C<sub>18</sub> 柱分离,在 240 nm 处测定其含量。

### 1.5 炸药类

GBZ/T 160.80—2004《工作场所空气有毒物质测定 炸药类化合物》中,空气中的硝基胍用微孔滤膜采集,加水后在 50℃水浴 60 min 洗脱,用甲醇-水(70:30)经 C<sub>18</sub> 柱分离后,在 264 nm 处测定其含量。三次甲基三硝基胺(黑索金)则用超细玻璃纤维滤纸采样,经 5.0 mL 丙酮洗脱,挥干后用甲醇定容,用甲醇-水(40:60)经 C<sub>18</sub> 柱分离后,在 210 nm 处测定其含量。

### 1.6 其他

空气中的苯胺用硅胶管采样后,用甲醇解吸,以甲醇为流动相,在 250 nm 处测定含量。三氯甲醛用 GDX-502 溶剂解吸管采样,用 2, 4-二硝基苯肼乙腈溶液超声洗脱,得到的衍生物以乙腈-水为流动相,在 346 nm 处测定含量。硫酸二甲酯以硅胶管采集后,以衍生化反应、萃取后,以 HPLC-UV 测定。

## 2 HPLC 较现行职业卫生标准方法更适合的应用研究

现行的职业卫生标准中,羧酸类化合物、异氰酸酯类化合物、酰胺类化合物及酰基卤类化合物中的部分有毒物质采用分光光度法或气相色谱法测定,均有一定的不足。而 HPLC 有明显的优势,较分光光度法

灵敏度高、抗干扰能力强,较气相色谱法操作简便、定量准确。

## 2.1 对苯二甲酸

GBZ/T 160.59—2004《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》中,对苯二甲酸用微孔滤膜采样、紫外分光光度法分析。黄振依等<sup>[1]</sup>比较了玻璃纤维滤纸采样和HPLC,在采样和洗脱效率实验中发现,玻璃纤维滤纸和混合纤维素酯微孔滤膜均符合要求,但是后者溶于流动相后会产生较强吸收峰,对色谱分离有一定影响。方法学结果表明,HPLC的线性范围较宽,灵敏度和精密度更好,抗干扰能力更强。

## 2.2 甲苯二异氰酸酯(TDI)

GBZ/T 160.67—2004中,TDI用溶液采集-气相色谱法分析,将水解产物在碱性条件下用甲苯萃取,进一步衍生后,用气相色谱仪-电子捕获检测器检测。此法影响因素较多,操作较繁琐。向仲朝等<sup>[2]</sup>提出并建立了用10%乙酸溶液采集空气中2,4-TDI和2,6-TDI,采样过程和衍生过程同时进行,20 min即生成稳定的衍生物,用HPLC测定。色谱条件以甲醇-0.02 mol/L乙酸铵(10:90)为流动相,用C<sub>18</sub>柱分离,在210 nm处测定其含量。结果表明,2,4-TDI和2,6-TDI在0~100 μg/mL范围内线性关系均良好,检出限满足限值要求,回收率为88.0%~103%。HPLC更加经济环保、简便准确。

## 2.3 酰胺类化合物

GBZ/T 160.62—2004《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》中,空气中的二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMAC)以水为吸收液,用多孔玻板吸收管采集,直接用填充柱-气相色谱法测定。水样直接进气相色谱柱,对气相色谱柱及气相色谱仪有一定的损伤,且峰形拖尾,对准确定量有一定影响。溶液采集也不适合长时间采样及样品长时间保存。余涛等<sup>[3]</sup>改用硅胶管采集样品,用水解吸后,进HPLC仪同时检测DMF和DMAC。以甲醇-乙酸铵溶液(5:95)为流动相,经C<sub>18</sub>柱分离,柱温40℃,在220 nm处测定。DMF和DMAC在20.00~400.0 mg/L范围内线性关系良好,检出限分别为0.10 mg/L和0.15 mg/L,批间和批内精密度为1.1%~3.6%,加标回收率分别是99.0%~99.6%和99.6%~100.2%。

GBZ/T 160.62—2004中,空气中的丙烯酰胺以水为吸收液,用冲击式吸收管采集,用硫酸溶液调节pH值后,滴入饱和溴水,于紫外灯下照射20 min,溴

化反应生成α,β-二溴丙酰胺,用乙酸乙酯提取后,加入0.2 g无水硫酸钠除水后进样,用气相色谱-电子捕获检测器检测。此法前处理操作繁琐、耗时长,试剂用量大,测定结果受衍生效率等多种因素影响。多篇文献报道<sup>[4~6]</sup>,将采样后的水溶液过膜后,可直接用HPLC测定,以甲醇-水(5:95)为流动相,经C<sub>18</sub>柱分离,在200 nm左右测定其含量。HPLC较气相色谱方法操作简便,分析速度快,灵敏度及精密度均符合要求,建议将其纳入标准中。

## 2.4 光气

GBZ/T 160.61—2004《工作场所空气中酰基卤类化合物浓度的测定》中光气采用苯胺溶液采集,反应生成1,3-二苯基脲后,加入浓硫酸,用正己烷、二氯甲烷、异戊醇的混合溶剂在分液漏斗中振摇萃取,采用紫外分光光度法定量。该法前处理操作繁琐,且易受共存干扰物影响;其次用到强酸和大量有毒有机试剂,且异戊醇刺激性气味大,污染环境,危害实验人员健康。OSHA 61—1986《采样和分析方法 光气》有空气中光气的检测方法,美国国家职业安全与健康研究所(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)的分析方法手册中无相关方法。OSHA方法的标准曲线制备较为繁琐,需在样品分析前将光气气体注入到放有一定量吸附剂的顶空瓶中平衡16 h,再与样品一起用甲苯溶液解吸。因此实验中分析人员不仅会直接接触到光气和甲苯,而且安全隐患大,易发生实验室安全事故。日本工业标准JIS K 0090—1998《废出气体中光气的测定方法》采用了HPLC作为参考方法来测定废气中的光气,并且国内也有相关文献报道。韦桂欢等<sup>[7]</sup>按国标方法采集空气中的光气后直接将吸收液注入HPLC仪进行分析,用甲醇-水(70:30)为流动相,经C<sub>18</sub>柱分离,在257 nm处测定,苯胺与1,3-二苯基脲分离完全。HPLC较分光光度法简便灵敏,精密度和准确度符合要求。

## 3 HPLC在职业卫生检测中应用的研究进展

工作场所空气中大分子的有机酸类、有机胺类、酰胺类、杀鼠剂、除草剂、除虫剂等不易挥发的、具有紫外吸收的有毒物质,均适合用HPLC-UV测定;大分子的、不易挥发的醛酮类化合物,也可经紫外衍生后用HPLC-UV测定。具有荧光基团或经衍生后能产生荧光吸收的有毒物质如多环芳烃类和异氰酸酯类化合物,也可用HPLC-荧光法测定,有特异性好、灵

敏度高的优点。

### 3.1 多环芳烃类化合物

多篇文献均报道用HPLC联用紫外检测器和荧光检测器同时测定多种多环芳烃的方法。白玉萍等<sup>[8]</sup>分别用超细玻璃纤维滤膜、聚氨酯泡沫(polyurethane foam, PUF)和XAD-2吸收管进行空气中16种多环芳烃的样品采集,比较其采样效率。除萘、苊烯、苊、芴外,其他12种多环芳烃用XAD-2吸收管采集后,用苯溶液超声解吸60 min,过膜后用HPLC检测。选择多环芳烃专用色谱柱,乙腈和甲醇梯度洗脱均能满足要求,调节最适柱温至25℃,使用二极管阵列检测器(diode array detector, DAD)和荧光检测器筛选出最佳的紫外波长和荧光波长。结果显示,12种多环芳烃的采样效率为90.9%~100%,批内和批间相对标准偏差(RSD)分别为1.83%~3.99%和1.43%~4.49%,加标回收率为92.1%~107.4%,解析效率为93.2%~103.6%。

何燕等<sup>[9]</sup>用玻璃滤膜采集大气中的16种多环芳烃,经固相萃取柱过滤、浓缩,以乙腈和水梯度淋洗,联用紫外检测器和荧光检测器进行检测。紫外检测器在230 nm处测定苊烯,荧光检测器使用一个通道采集信号,随时间变化调节激发波长和发射波长,检测萘、芴、苊、蒽、菲、芘、苯并(a)蒽等15种多环芳烃的含量。结果显示,16种多环芳烃的线性关系和精密度均良好,回收率在63.2%~102.9%之间。其中仅有菲、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a, h)蒽、茚并(1, 2, 3-c, d)芘的回收率满足GBZ/T 210.4—2008《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》中对于样品回收率的要求:95%~105%。

### 3.2 磺酸等酸类化合物

HPLC也被用于磺酸等酸类化合物的测定。杜洪凤等<sup>[10]</sup>在NIOSH的测定工作场所空气中气溶胶态对甲苯磺酸的采样和分析方法基础上进行改进,还进一步摸索了对甲苯磺酸与空气中可能共存的其他9种苯磺酸类及苯磺酸酯类物质的液相梯度洗脱程序。实验用浸渍过氢氧化钠溶液的玻璃纤维滤膜采集工作场所空气中气溶胶态和蒸气态对甲苯磺酸后,用异丙醇-水(2:98)超声洗脱,洗脱液用离子对-HPLC测定。采用0.005 mol/L四丁基硫酸氢铵溶液-乙腈(79:21)为流动相,用C<sub>18</sub>柱分离,柱温30℃,用DAD检测器在222 nm处测定。对甲苯磺酸在0~1 000.0 μg/mL范围内线性良好,检出限为1.0 μg/mL,日内及日间精密度

均<3%,样品加标回收率为91.6%~102.8%。该方法应用于现场检测,结果满意。该法即将在GBZ/T 160系列的新标准中颁布。杨晓松等<sup>[11]</sup>也研究了工作场所空气中对甲苯磺酸的高效液相色谱方法,其制备浸渍滤膜和采样的方法与前法一致,仅液相色谱的条件略有不同:以甲醇-乙酸/乙酸铵缓冲液(20:80)为流动相,用DAD检测器在220 nm处测定含量。

黄淑莲等<sup>[12]</sup>串联两张玻璃纤维滤纸采集空气中的乙酰水杨酸,用HPLC流动相超声洗脱后进行测定。优化色谱条件,采用甲醇-0.1%磷酸水溶液(70:30)为流动相,保持柱温30℃,用DAD检测器选择230 nm次强吸收波长进行测定。结果显示乙酰水杨酸在1~200 mg/L范围内线性良好,检出限为0.05 mg/L,方法洗脱效率为95.5%~101.0%,RSD 1.1%~1.6%,方法学结果均满足要求。

### 3.3 异氰酸酯类化合物

其他异氰酸酯类也有文献报告用HPLC测定其衍生产物。宋利群等<sup>[13]</sup>用浸渍过1, 2-吡啶基哌嗪(1, 2-PP)的XAD-7管采集工作场所空气中蒸气态的异氰酸甲酯(MIC),生成稳定的荧光衍生物,用乙腈解析,HPLC-荧光检测器测定含量。实验采用氰基柱,以乙腈-乙酸铵溶液(0.01 mol/L,乙酸调pH 6.0)(50:50)为流动相,当缓冲液的pH=6.0时,1, 2-PP与MIC衍生物的分离较好。方法的线性范围为0.01~10 μg/mL,其采样效率、穿透容量、解析效率、精密度及样品的稳定性均符合GBZ/T 210.4—2008的要求。

温忆敏等<sup>[14]</sup>采用冲击式采样管,以色胺/二甲亚砜吸收液采集工作场所空气中的1, 6-己二异氰酸酯(HDI),生成HDI衍生物,用HPLC-荧光检测器测定。实验制备了HDI色胺衍生物结晶来配制标准溶液,筛选了合适的C<sub>18</sub>柱,优化了流动相:以6.0 g/L乙酸钠溶液(pH=5.5)和乙腈梯度程序洗脱,能实现与2, 4-TDI、2, 6-TD及二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的完全分离,方法学考察结果满意。

### 3.4 酰胺类化合物

工作场所空气中的己内酰胺目前有限值而无标准方法,据文献报道<sup>[15]</sup>也可同丙烯酰胺一样,以水为吸收液,用冲击式吸收管采集后,进HPLC仪分析。选择C<sub>18</sub>柱,以乙腈-水(11:89)为流动相,在210 nm处测定。采样效率、精密度、回收率、稳定性等均符合要求,且方法简便,易于推广,可用于车间空气监测检验。OSHA方法(方法号:OSHA PV2012—1988)<sup>[16]</sup>

中采用离子交换树脂XAD-7为吸附材料采集空气中己内酰胺,甲醇解吸后注入HPLC仪中,经Supelco LC-18DB色谱柱分离,以甲醇-水(25:75)为流动相,1.1mL/min流速,在218nm处测定。

### 3.5 农药类

黄淑莲等<sup>[17]</sup>同样也用玻璃纤维滤纸采集空气中右旋丙烯菊酯,以甲醇-水(98:2)为流动相,经C<sub>18</sub>柱分离,在230nm处测定甲醇洗脱液中的丙烯菊酯含量,方法学结果表明采样效率、洗脱效率、稳定性、检出限等均满足要求。

杀鼠灵和溴鼠灵均属广谱抗凝血杀鼠剂,国内尚未制定其职业接触限值,也无其空气浓度测定方法的相关报道。付朝晖等<sup>[18-19]</sup>参照NIOSH杀鼠灵的采样方法,用聚四氟乙烯滤膜采集,分别用甲醇、甲醇-二氯甲烷混合溶液(80:20)震荡洗脱,以甲醇-磷酸溶液、甲醇-水-冰醋酸为流动相,经C<sub>18</sub>柱分离,用UV检测器测定其含量。杀鼠灵、溴鼠灵分别在1~50μg/mL、0.2~10μg/mL范围内线性关系良好,其聚四氟乙烯滤膜的采样及洗脱效率分别为99.5%~100%、95.8%~100.0%和92.7%~96.1%、91.6%~95.1%。两种方法均经过现场采样检测验证,说明其适用于工作场所空气中杀鼠灵、溴鼠灵浓度的测定。

除草剂敌草隆虽然有国家规定的职业接触限值,但未建立相应的检测方法,而除虫剂西维因两者皆无。倪蓉等<sup>[20-21]</sup>先后研究了工作场所空气中敌草隆和西维因的检测方法。采用超细玻璃纤维滤纸采集,用甲醇-水、甲醇分别超声洗脱,以甲醇-水为流动相,经C<sub>18</sub>柱分离,用紫外检测器测定其含量。

百草枯为中等毒性的除草剂,我国规定了工作场所中其时间加权平均容许浓度(PC-TWA)为0.5mg/m<sup>3</sup>,但无相应检测方法。刘彤等<sup>[22]</sup>参照NIOSH方法,用聚四氟乙烯滤膜采集,用去离子水振荡洗脱,上清液注入液相色谱分析。用乙腈-庚烷磺酸钠为流动相,用C<sub>18</sub>柱保持55℃柱温,在254nm处测定其含量。线性关系、检出限、精密度、准确度、稳定性、采样效率及洗脱效率等均符合要求,且生产现场共存物吡啶、氯甲烷不干扰其测定。

### 3.6 其他

HPLC还被应用于工作场所空气中芳香胺类的测定,如硝基苯胺、二硝基苯胺、N-异丙基苯胺<sup>[23]</sup>;甲醛等醛酮类可用2,4-二硝基苯肼衍生后用HPLC测定。

## 4 结语

综上所述,HPLC目前在我国职业卫生检测中的应用相当有限,而实验研究表明该法比气相色谱法及分光光度法等更适于酰胺类、异氰酸酯类化合物、酚/羧酸/磺酸类化合物等有毒物质的分析检测。随着HPLC检测技术的研究发展,各种先进的检测仪器和方法、联用检测技术、自动化技术也不断更新改进,HPLC会以更加高效、准确、灵敏等优点,在职业卫生检测领域发挥其应有的作用。

## 参考文献

- [1] 黄振依, 梁疆丽, 阮小林, 等. 高效液相色谱法测定工作场所空气中对苯二甲酸[J]. 中国职业医学, 2006, 33( 4 ): 295-296.
- [2] 向朝, 罗贊, 岳蕴瑶, 等. 空气中甲苯二异氰酸酯异构体的高效液相色谱测定法[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23( 8 ): 1869-1871.
- [3] 余涛, 谭倩, 陈秀杰. 高效液相色谱法同时测定工作场所空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺[J]. 中国职业医学, 2015, 42( 1 ): 70-73.
- [4] 杨华梅. 高效液相色谱法测定工作场所中丙烯酰胺的研究[J]. 现代预防医学, 2011, 38( 6 ): 1099-1100.
- [5] 潘亚娟, 杜会方, 闫慧芳. 工作场所空气中丙烯酰胺的超高效液相色谱测定法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2009, 27( 5 ): 286-287.
- [6] 高庆云, 杜兆东, 申文红. 空气中丙烯酰胺的高效液相色谱法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25( 11 ): 1711-1712.
- [7] 韦桂欢, 张海霞, 赵明, 等. 反相高效液相色谱法间接测定空气中的光气[J]. 化学分析计量, 2004, 13( 2 ): 23-25.
- [8] 白玉萍, 郑国颖, 吴立新, 等. 工作场所空气中多环芳烃的采样和高效液相色谱分析[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2014, 32( 5 ): 386-390.
- [9] 何燕, 王淑惠, 解彦平, 等. 高效液相色谱法测定空气中的16种多环芳烃[J]. 现代预防医学, 2015, 42( 8 ): 1475-1478, 1500.
- [10] 杜洪凤, 游钒, 沈月华, 等. 高效液相色谱法测定工作场所空气中对甲苯磺酸[J]. 预防医学情报杂志, 2012, 28( 9 ): 751-757.
- [11] 杨晓松, 余辉菊. 工作场所空气中对甲苯磺酸的高效液相色谱法测定[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2013, 31( 6 ): 469-471.
- [12] 黄淑莲, 阮小林, 黄春英. 高效液相色谱法测定工作场所(下转第372页)

- spermatozoa among pesticide factory workers exposed to fenvalerate [J]. Toxicology, 2004, 203( 1/2/3 ): 49-60.
- [37] Zhao X F, Wang Q, Ji Y L, et al. Fenvalerate induces germ cell apoptosis in mouse testes through the Fas/FasL signaling pathway [J]. Arch Toxicol, 2011, 85( 9 ): 1101-1108.
- [38] Yu H M, Wu Y, Ju P, et al. eNOS-JNK1-AR signaling pathway mediates deltamethrin-induced germ cells apoptosis in testes of adult rats [J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2014, 38( 3 ): 733-741.
- [39] Madhubabu G, Yenugu S. Allethrin induces oxidative stress, apoptosis and calcium release in rat testicular carcinoma cells (LC540) [J]. Toxicol in Vitro, 2014, 28( 8 ): 1386-1395.
- [40] Gao X, Wang Q, Wang J, et al. Expression of calmodulin in germ cells is associated with fenvalerate-induced male reproductive toxicity [J]. Arch Toxicol, 2012, 86( 9 ): 1443-1451.

(收稿日期: 2016-10-13; 录用日期: 2016-11-16)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 陶黎纳)

(上接第 366 页)

- 空气中乙酰水杨酸方法的研究 [J]. 中国职业医学, 2006, 33( 6 ): 458-459.
- [13] 宋利群, 于洋, 王晓云. 工作场所空气中异氰酸甲酯的高效液相色谱测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2012, 30( 8 ): 618-620.
- [14] 温忆敏, 沈朝烨, 梁卫玖, 等. 工作场所空气中 1, 6-己二异氰酸酯的吸收液衍生 - 液相色谱检测方法 [J]. 环境与职业医学, 2015, 32( 5 ): 481-485.
- [15] 张存玲, 王勤. 车间空气中己内酰胺的高效液相色谱测定法 [J]. 工业卫生与职业病, 1999, 25( 6 ): 375-377.
- [16] Occupational Safety and Health Administration. Caprolactam PV 2012 [S/OL].[ 2008-10-29 ]. <http://www.aresok.org/npg/nioshdb/oshamethods/partial/pv2012/2012.html>.
- [17] 黄淑莲, 叶能权, 黄春英. 空气中右旋丙烯菊酯的高效液相色谱测定法 [J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11( 3 ): 277-278.
- [18] 付朝晖, 王全凯, 俞文兰, 等. 工作场所空气中杀鼠灵的高效液相色谱测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2012, 30( 2 ): 133-134.
- [19] 付朝晖, 许建宁, 俞文兰, 等. 工作场所空气中溴鼠灵测定的高效液相色谱法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2013, 31( 8 ): 625-626.
- [20] 倪蓉, 杨龙彪, 张燕. 工作场所空气中敌草隆的高效液相色谱测定方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17( 9 ): 1549-1551.
- [21] 倪蓉, 杨龙彪, 刘兰侠. 工作场所空气中西维因的高效液相色谱测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2010, 28( 5 ): 365-366.
- [22] 刘彤, 杨宝玺, 曹思愈, 等. 工作场所空气中百草枯的高效液相色谱测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2010, 28( 11 ): 854-856.
- [23] 谭启涛, 张兆志, 白怀生. 工作场所空气中 N- 异丙基苯胺测定的高效液相色谱法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2015, 33( 4 ): 294-296.

(收稿日期: 2016-10-11; 录用日期: 2016-12-28)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 陶黎纳; 校对: 陈姣)