

工作场所空气中丙二醇单甲醚同分异构体的溶剂解吸—气相色谱测定法

潘俊宇^{1,2}, 刘蒙蒙², 曾强^{1,2}

1. 天津医科大学公共卫生学院, 天津 300070

2. 天津市疾病预防控制中心, 天津 300011

摘要:

[背景] 丙二醇单甲醚 (PGME) 是一种被广泛使用的有机溶剂, 在工作场所中以两种异构体的形式存在, 会引起职业人员眼部和上呼吸道刺激等不良影响。但是, 我国尚缺乏同时检测 PGME 两种异构体的标准检测方法。

[目的] 建立工作场所空气中 PGME 的两种同分异构体 [1-甲氧基-2-丙醇 (α -PGME)、2-甲氧基-1-丙醇 (β -PGME)] 的溶剂解吸-气相色谱法。

[方法] 用溶剂解吸型活性炭管采集工作场所空气中 α -PGME、 β -PGME, 使用二氯甲烷/甲醇 (85:15) 的解吸液解吸后, 经具有游离脂肪酸固定相 (FFAP) 的熔融二氧化硅毛细管色谱柱分离, 带氢焰离子化检测器 (FID) 检测, 以峰面积定量, 建立工作场所空气中 α -PGME、 β -PGME 的溶剂解吸-气相色谱法, 得到标准曲线、检出限、定量下限等指标, 以相对标准偏差 (RSD) 考察精密度, 采用测定样品溶液加标回收率来评估本标准方法的准确度。进行解吸效率、采样效率、吸附容量试验, 使用加标活性炭管保存试验评价样品稳定性, 并进行干扰实验。将所建立的方法应用到现场空气样品检测中。

[结果] 本法使用二氯甲烷/甲醇 (85:15) 作为样品解吸溶液, α -PGME 和 β -PGME 的定量检测范围分别为 $0.95\sim 923.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.97\sim 912.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 相关系数均为 0.9999, 方法检出限分别为 $0.28\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.29\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 方法定量下限分别为 $0.95\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.97\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。在采样体积为 1.5 L, 解吸液体积为 1.0 mL 的条件下, 最低检出质量浓度 (简称浓度) 均为 $0.19\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 最低定量浓度分别为 $0.63\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.65\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。本法 α -PGME 和 β -PGME 的批内精密度分别为 2.8%~4.9% 和 2.8%~5.1%, 批间精密度分别为 4.2%~5.7% 和 4.5%~5.9%, 加标回收率分别为 98.8%~100.3% 和 96.4%~102.9%, 解吸效率分别为 92.7%~97.3% 和 92.2%~98.1%, 本法平均采样效率均为 100%, 样品在室温 (25~30 °C) 下至少可保存 7 d, 在 4 °C 下至少可保存 15 d。活性炭采样管对 α -PGME 和 β -PGME 的吸附容量分别大于 13.9 mg 和 2.7 mg (100 mg 活性炭吸附剂)。工作场所可能共存成分不干扰 α -PGME 和 β -PGME 的测定。使用本法测定某汽车制造公司喷涂空间空气, α -PGME 和 β -PGME 的短间接接触浓度为 $18.69\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.19\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 时间加权平均浓度为 $6.03\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.08\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

[结论] 本方法准确度高, 精密度好, 适用于工作场所空气中 PGME 的两种同分异构体的现场监测。

关键词: 工作场所; 空气; 1-甲氧基-2-丙醇; 2-甲氧基-1-丙醇; 气相色谱法

Propylene glycol monomethyl ether isomers in workplace air determined by solvent desorption-gas chromatography PAN Junyu^{1,2}, LIU Mengmeng², ZENG Qiang^{1,2} (1. School of Public Health, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China; 2. Tianjin Center for Disease Control and Prevention, Tianjin 300011, China)

Abstract:

[Background] Propylene glycol monomethyl ether (PGME) is a widely used organic solvent. It exists in the form of two isomers in the workplace, which will cause adverse effects such as eye and upper respiratory tract irritation in workers. However, there is still a lack of standard detection methods for simultaneous detection of two isomers of PGME in China.

[Objective] To establish a solvent desorption-gas chromatographic method for two isomers of PGME [1-methoxy-2-propanol (α -PGME), 2-methoxy-1-propanol (β -PGME)] in workplace air.



DOI 10.11836/JEOM23351

基金项目

职业健康标准前期研究项目 (20230203); 天津市卫生健康科技项目 (TJWJ2023QN087); 天津市医学重点学科建设项目 (TJYXZDXK-066B)

作者简介

潘俊宇 (2000—), 男, 硕士生;
E-mail: pjy15703339613@163.com

通信作者

曾强, E-mail: tjcdczys@163.com

作者中包含编委会成员 有

伦理审批 不需要
利益冲突 无申报
收稿日期 2023-10-12
录用日期 2024-03-15

文章编号 2095-9982(2024)05-0567-07

中图分类号 R13

文献标志码 A

引用

潘俊宇, 刘蒙蒙, 曾强. 工作场所空气中丙二醇单甲醚同分异构体的溶剂解吸—气相色谱测定法 [J]. 环境与职业医学, 2024, 41(5): 567-573.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.11836/JEOM23351

Funding

This study was funded.

Correspondence to

ZENG Qiang, E-mail: tjcdczys@163.com

Editorial Board Members' authorship Yes

Ethics approval Not required

Competing interests None declared

Received 2023-10-12

Accepted 2024-03-15

To cite

PAN Junyu, LIU Mengmeng, ZENG Qiang. Propylene glycol monomethyl ether isomers in workplace air determined by solvent desorption-gas chromatography[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2024, 41(5): 567-573.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.11836/JEOM23351

[Methods] A method of solvent desorption-gas chromatography for α -PGME and β -PGME in workplace air were proposed. Air samples were collected with solvent desorption activated carbon tubes, desorbed using a desorption solution of dichloromethane/methanol (85:15), and then separated on a free fatty acid phase (FFAP) fused silica capillary chromatography column, detected with a flame ionization detector (FID), and quantified by peak area. Standard evaluation protocol was followed to obtain key indicators: standard curve, limit of detection, lower limit of quantification, relative standard deviation (RSD) that measures precision, and spiked recovery of sample solutions that measures accuracy. Desorption efficiency, sampling efficiency, and adsorption capacity tests were conducted, sample stability was evaluated using spiked activated carbon tube preservation test, and interference test was also assessed. The developed method was then applied to field air sample testing.

[Results] In this method, using dichloromethane/methanol (85:15) as the sample desorption solution, the quantitative detection ranges of α -PGME and β -PGME were $0.95\text{--}923.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and $0.97\text{--}912.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ with both correlation coefficients of 0.999 9, the method limits of detection were $0.28\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and $0.29\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, and the lower limits of quantification were $0.95\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and $0.97\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectively. The lowest concentrations detected were both $0.19\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, and the lowest concentrations quantified were $0.63\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.65\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, under the conditions of sampling volume of 1.5 L and the volume of desorption solution of 1.0 mL. The intra-batch precisions for α -PGME and β -PGME were 2.8%–4.9% and 2.8%–5.1%, the inter-batch precisions were 4.2%–5.7% and 4.5%–5.9%, the spiked recoveries were 98.8%–100.3% and 96.4%–102.9%, and the desorption efficiencies were 92.7%–97.3% and 92.2%–98.1%, respectively. The average sampling efficiency was 100%, and the samples could be stored at room temperature (25–30 °C) for at least 7 d and at 4 °C for at least 15 d. The adsorption capacities of the activated carbon sampling tube for α -PGME and β -PGME were greater than 13.9 mg and 2.7 mg (100 mg of activated carbon adsorbent), respectively. Possible co-existing components in workplace did not interfere with the determination of α -PGME and β -PGME. The short-time exposure concentrations of α -PGME and β -PGME in the spray painting unit of an automobile manufacturing company were determined to be $18.69\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $2.19\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, and the time-weighted average concentrations were $6.03\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $1.08\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively.

[Conclusion] This method is accurate, precise and suitable for on-site monitoring of the two isomers of PGME in workplace air.

Keywords: workplace; air; 1-methoxy-2-propanol; 2-methoxy-1-propanol; gas chromatography

丙二醇单甲醚(propylene glycol monomethyl ether, PGME)是由 1,2-环氧丙烷和甲醇在催化剂作用下反应后生成,是一种高可溶性仲醇,可与水互溶,溶于醚、氯仿等有机溶剂^[1-2]。工业中使用的 PGME 通常以两种异构体形式存在,主要形式为 1-甲氧基-2-丙醇(1-methoxy-2-propanol, α -PGME),美国化学会的下设组织化学文摘社(Chemical Abstracts Service, CAS)将其编号为 107-98-2,又称丙二醇甲醚。次要形式为 2-甲氧基-1-丙醇(2-methoxy-1-propanol, β -PGME),其 CAS 编号为 1589-47-5,又称 2-甲氧基丙醇,被认为是杂质(0.2%~2%)。PGME 是丙二醇醚类中最易挥发的化合物,在使用含有 PGME 的产品时,会产生高浓度的 PGME 蒸气,PGME 蒸气中的两种异构体均会对工作人员产生急性毒性,表现为对眼部、上呼吸道和皮肤的急性刺激作用,引起头痛、恶心、晕眩、嗜睡等不良反应,同时具有短期毒性、亚慢性毒性和慢性毒性。 β -PGME 及其代谢产物的主要毒性作用为生殖毒性,会对接触的工作人员的健康产生严重危害,因此对 PGME 两种异构体进行同时检测对于保护工作人员健康具有重要意义。 α -PGME 主要通过微粒体内的混合功能氧化酶(mixed-function oxidase, MFO)系统进行 O-去甲基化代谢,产生丙二醇、二氧化碳、葡萄糖醛酸以及母体化合物的硫酸盐缀合物等相对无毒的代谢

物^[3-4]。而 β -PGME 是伯醇,其在体内通过醇脱氢酶和醛脱氢酶代谢生成 2-甲氧基丙酸(2-noneneba methoxy propionic acid, 2-MPA), 2-MPA 是一种结构类似于已知具有生殖毒性的乙氧基乙酸的代谢物^[5-7]。

美国国家职业安全卫生研究所(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)规定的 α -PGME 的职业接触限值:时间加权平均容许浓度(permissible concentration-time weighted average, PC-TWA)为 $360\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,短时间接触容许浓度(short-term exposure permitable concentrations, STEL)为 $540\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[8]。澳大利亚规定的 β -PGME 的职业接触限值:PC-TWA 为 $75\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,STEL 为 $150\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$;德国、瑞士和西班牙规定的 β -PGME 的职业接触限值:PC-TWA 为 $19\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,STEL 为 $38\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[9]。而我国尚未制定 α -PGME 和 β -PGME 的职业接触限值。NIOSH 在 2003 年出版的《检测方法手册》第 4 版中收录了乙二醇醚类的气相色谱检测方法(方法 2554),即空气中蒸气态的 α -PGME 用活性炭管采集,二氯甲烷/甲醇(体积比为 85:15)解吸后,经气相色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测,以峰面积定量^[10]。宋景平等^[11]建立了工作场所空气中 α -PGME 的气相色谱法,用活性炭管采集,二氯甲烷/甲醇(体积比为 95:5)解吸后,经气相色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测。但是,我国还未制定工作场所空

气中 β -PGME 标准检测方法。由于工作场所空气中 PGME 的两种同分异构体常以共存形式存在,因此建立同时检测 PGME 的两种同分异构体的方法具有重要意义。根据 α -PGME 和 β -PGME 的理化性质,参考国内外的检测方法,按 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》的要求,本研究建立了活性炭管采集蒸气态 α -PGME 和 β -PGME 的溶剂解吸-气相色谱测定法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 气相色谱仪(型号 7890A,美国安捷伦),带氢焰离子化检测器(flame ionization detector, FID);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);空气采样器(流量 0~4 L·min⁻¹,美国 Gilair-3 空气采样泵);容量瓶(5 mL,德国 Brand);微量注射器(1、5、25、100 μ L,上海高鸽工贸)。

1.1.2 试剂 α -PGME(纯度大于 99.9%,上海 Aladdin); β -PGME(纯度大于 99.9%,德国 Dr. Ehrenstorfer);二氯甲烷(分析纯,天津市风船);甲醇(色谱纯,天津市渤化);1,2-环氧丙烷(色谱纯,天津市津科);解吸溶液:二氯甲烷/甲醇(体积比为 85:15)。

1.2 样品采集、运输与保存

采样点随机选取于某汽车制造公司的喷涂车间,参考 GBZ 159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》,进行现场采样。短时间采样:在采样点,以 100 mL·min⁻¹ 流量,用活性炭管采集空气样品 15 min;长时间采样:在采样点,以 50 mL·min⁻¹ 流量,用活性炭管采集空气样品 2 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,样品放置在室温下可保存 7 d,4 °C 冰箱内可保存 15 d。每批次样品不少于 2 个样品空白。上机检测前分别将前、后段活性炭倒入不同的溶剂解吸瓶中,各加入 1.0 mL 的解吸溶液,盖上盖子后,解吸 30 min,不时振摇,以供测定。

1.3 色谱检测

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 α -PGME、 β -PGME 质量浓度(简称浓度):

$$C = \frac{(C_1 + C_2)v}{V_0 D} \quad (1)$$

式(1)中: C 为空气中 α -PGME、 β -PGME 的浓度(mg·m⁻³); C_1 、 C_2 分别为测得的前、后段活性炭样品溶液中 α -

PGME、 β -PGME 浓度(减去样品空白)(μ g·mL⁻¹); v 为样品溶液的体积(mL); V_0 为标准采样体积(L); D 为解吸效率(%)。

1.4 解吸溶液的选择

参照标准方法,选择体积比分别为 10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、75:25、80:20、85:15、90:10 和 95:5 的二氯甲烷-甲醇溶液进行解吸溶液筛选实验,与纯甲醇组(0%)和纯二氯甲烷组(100%)进行比较,以加标回收率评价解吸效率。具体方法:取 14 组活性炭管,每组 6 支活性炭管,分别加入 0.923 μ g·mL⁻¹ 的 α -PGME 和 0.912 μ g·mL⁻¹ 的 β -PGME 色标 0.2 μ L(加标量分别为 184.6 μ g 和 182.4 μ g),于 4 °C 冰箱密封放置过夜,按照实验条件进行样品分析。

1.5 气相色谱条件

色谱柱:具有游离脂肪酸固定相(free fatty acid phase, FFAP)的熔融二氧化硅毛细管柱(30 m×0.320 mm×1.0 μ m);色谱柱柱温:100 °C 保持 4 min,以 10 °C·min⁻¹ 升到 130 °C,再保持 2 min;进样口温度:250 °C;检测器温度:250 °C;载气(氮气)柱流速:1 mL·min⁻¹;进样体积:1 μ L;进样方式为 10:1 分流进样。

1.6 标准溶液的配制

加约 2 mL 解吸溶液于 5 mL 容量瓶中,用微量注射器准确加入 50.0 μ L α -PGME、50.0 μ L β -PGME(20 °C 时,1 μ L α -PGME 的质量是 0.923 mg、1 μ L β -PGME 的质量是 0.912 mg),用解吸溶液稀释至刻度,得浓度为 9230 μ g·mL⁻¹ 的 α -PGME、9120 μ g·mL⁻¹ 的 β -PGME 的标准混合溶液。

1.7 标准曲线绘制

在 7 个 5 mL 容量瓶中,用解吸溶液稀释标准混合溶液为 0、28.85、57.70、115.4、230.8、461.5、923.0 μ g·mL⁻¹ 的 α -PGME;0、28.50、57.00、114.0、228.0、456.0、912.0 μ g·mL⁻¹ 的 β -PGME 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,以峰面积值对 α -PGME、 β -PGME 浓度(μ g·mL⁻¹)绘制标准曲线。

1.8 检出限、定量下限试验

在 10 支活性炭管中,分别加 α -PGME 溶液(923.0 μ g·mL⁻¹)、 β -PGME 溶液(912.0 μ g·mL⁻¹)各 1 μ L,密封活性炭管,放置过夜。第 2 天,连续测定 10 个加标炭管解吸液(α -PGME 配制浓度为 0.923 μ g·mL⁻¹; β -PGME 配制浓度为 0.912 μ g·mL⁻¹),计算测定浓度的标准差。方法的检出限和最低检出浓度按照 3 倍标准差计算,定量下限和最低定量浓度按照 10 倍标准差计算。

1.9 精密度和准确度试验

在方法规定的采样流量范围内,采集 480 min 或 15 min 的样品,结合标准曲线的范围和 0.1 倍、0.5 倍、1.0 倍和 2.0 倍的 PC-TWA 和 STEL 对应的浓度,制备高、中、低剂量的模拟样品。以相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)考察精密度,在空白活性炭管中,分别加入相当于 184.6、369.2、738.4 μg 的 α -PGME 的标准贮备溶液;182.4、364.8、729.6 μg 的 β -PGME 的标准贮备溶液。按样品处理方法处理,同一批次每组测定 6 支活性炭管,得到 α -PGME 和 β -PGME 的批内精密度。在 6 d 内测定 6 次,每批次的测定分别代入当日制作的回归方程计算测得量,同时测定空白活性炭管,得到 α -PGME 和 β -PGME 的批间精密度 RSD。采用测定样品溶液加标回收率来评估本标准方法的准确度。取 3 组空白活性炭管,每组 6 支,分别加入一定剂量的 α -PGME 和 β -PGME 的标准贮备溶液,配制成低、中、高浓度组,密封后于室温下放置过夜,按本标准方法进行样品解吸。每个剂量组每个样品解吸溶液分成一式两份,一份样品解吸溶液作为本底值测试,一份样品解吸溶液加入一定剂量的 α -PGME 和 β -PGME 标准贮备溶液(低、中、高浓度组分别加入不同剂量的 α -PGME 和 β -PGME 标准贮备溶液)后进行检测。

1.10 解吸效率试验

方法同“1.9”,制备高、中、低剂量水平的模拟样品。取 3 组空白活性炭管,每组 6 支,分别加入相当于 184.6 μg 、369.2 μg 、738.4 μg 的 α -PGME 的标准贮备溶液;182.4 μg 、364.8 μg 、729.6 μg 的 β -PGME 的标准贮备溶液,配制成低、中、高浓度组,密封后于室温下放置过夜,按本方法测定,同时测定空白活性炭管。

1.11 采样效率试验

本试验以 0.1~2 倍 PC-TWA 对应的浓度作为长时采样的模拟现场样品,以 0.1~2 倍 STEL 对应的浓度作为短时采样的模拟现场样品。配制浓度为 55.8~1 112 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 α -PGME 实验气体和 30.33~593.1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 β -PGME 实验气体,在 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量下采样 15 min;配制浓度为 35.95~747.3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 α -PGME 实验气体和 7.71~148.1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 β -PGME 实验气体,使用活性炭管收集器以 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量采样 120 min。各采集 3 次,同时采集样品空白,按方法分别测定前、后管中 α -PGME 和 β -PGME 含量,计算采样效率。

1.12 吸附容量试验

方法同采样效率试验,在实验室分别配制浓度为

771 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 α -PGME 标准气体、151 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 β -PGME 标准气体,分别用活性炭采样管以 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量采样 6 h,分别测得前、后段的样品量。

1.13 样品稳定性试验

将 36 支活性炭管分成 6 组,每组 6 支,每支添加相当于 369.2 μg 的 α -PGME 的标准贮备溶液、364.8 μg 的 β -PGME 的标准贮备溶液,将加标的 α -PGME 和 β -PGME 的活性炭管样品用配套塑料帽密封,分别置于室温(25~30 $^{\circ}\text{C}$)下和 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内分别保存 4 组和 2 组。室温下保存的加标活性炭管样品分别于加标后第 1、4、6 和 8 天(相当于保存时间 0、3、5、7 d)各分析测定 1 组,4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存的加标活性炭管样品分别于加标后第 1 和 16 天(相当于保存时间 0 和 15 d)各分析测定 1 组。同时测定空白活性炭管,以保存时间 0 d 的测定结果为 100.0%,分别计算不同保存时间的平均下降率,以平均下降率不大于 10.0%的天数为稳定时间,评估样品的稳定性。

1.14 干扰试验和方法应用

PGME 是由 1,2-环氧丙烷和甲醇在催化剂作用下反应后生成,因此在 PGME 产物中可能会存在 1,2-环氧丙烷和甲醇。在 1 mL 解吸溶液中加入 1 μL 的 α -PGME、 β -PGME、1,2-环氧丙烷和甲醇,在本方法色谱条件下进行测定,观察干扰情况。为验证方法是否实用,使用本方法对天津市某汽车制造公司的喷涂岗位的空气进行现场短时间采样(100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 采样 15 min)和长时间采样(50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 采样 2 h)并测定。

2 结果

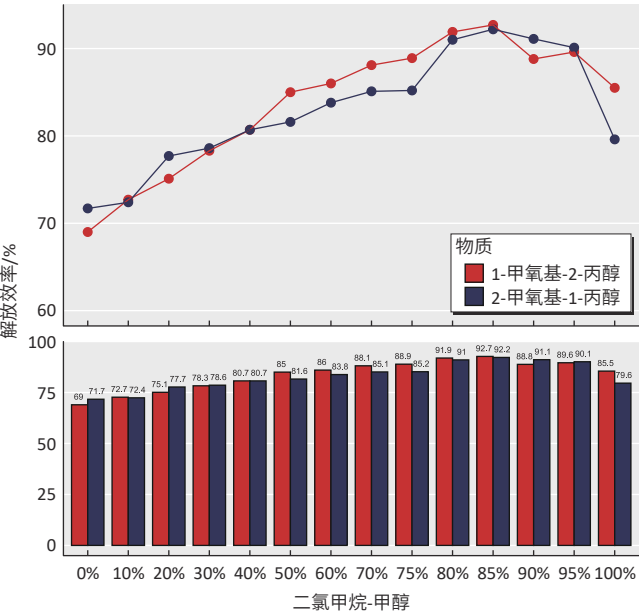
2.1 解吸溶液的选择

实验结果如图 1 所示,PGME 两种异构体的解吸效率随着二氯甲烷/甲醇比例的增加而迅速升高,到二氯甲烷/甲醇(85:15)时解吸效率最高,而后整体下降。因此,本实验选择二氯甲烷/甲醇(85:15)作为解吸溶液。

2.2 标准曲线与检出限、定量下限

α -PGME 在 0.95~923.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的浓度范围内呈良好线性关系,线性方程为: $y=3.3694x-0.861$,相关系数 $r=0.9999$ 。 β -PGME 在 0.97~912.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的浓度范围内呈良好线性关系,线性方程为: $y=3.8134x-0.449$,相关系数 $r=0.9999$ 。 α -PGME 和 β -PGME 的方法检出限分别为 0.28 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 0.29 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,方法定量下限分别为 0.95 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 0.97 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。在采样体积为 1.5 L,解吸液体积为 1.0 mL 的条件下,得到方法的最

低检出浓度和最低定量浓度, α -PGME 和 β -PGME 的方法最低检出浓度均为 $0.19\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 方法最低定量浓度分别为 $0.63\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.65\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。



[注] 横坐标表示二氯甲烷-甲醇中二氯甲烷所占的百分比。
图 1 不同比例解吸溶液应用于 α -PGME 和 β -PGME 的解吸效率比较图
Figure 1 Desorption efficiencies of α -PGME and β -PGME by different proportions of desorption solution

2.3 方法精密度与准确度

α -PGME 的批内精密度 RSD 为 2.8%~4.9%; β -PGME 的批内精密度 RSD 为 2.8%~5.1%。 α -PGME 的批间精密度 RSD 为 4.2%~5.7%; β -PGME 的批间精密度 RSD 为 4.5%~5.9%。见表 1。本方法的 α -PGME 的平均加标回收率为 98.8%~100.3%, β -PGME 的平均加标回收率为 96.4%~102.9%。见表 2。

表 1 检测方法的批内、批间精密度试验结果 (n=6)
Table 1 Results of intra - and inter-batch precision tests for the proposed method (n=6)

名称	加标量/ μg	批内		批间	
		测定量($\bar{x}\pm s$)/ μg	批内RSD/%	测定量($\bar{x}\pm s$)/ μg	批间RSD/%
α -PGME	184.6	171.5 $\pm$ 4.8	2.8	171.0 $\pm$ 7.2	4.2
	369.2	346.2 $\pm$ 14.7	4.2	346.1 $\pm$ 19.4	5.6
	738.4	714.9 $\pm$ 34.8	4.9	715.2 $\pm$ 41.1	5.7
β -PGME	182.4	167.2 $\pm$ 4.7	2.8	167.9 $\pm$ 7.5	4.5
	364.8	350.4 $\pm$ 15.0	4.3	353.5 $\pm$ 18.0	5.1
	729.6	721.0 $\pm$ 37.0	5.1	708.6 $\pm$ 41.9	5.9

2.4 解吸效率

活性炭管对 α -PGME 的解吸效率为 92.7%~97.3%,

平均解吸效率为 94.7%; β -PGME 的解吸效率为 92.2%~98.1%, 平均解吸效率为 95.9%。见表 3。

表 2 准确度试验结果 (n=6)
Table 2 Accuracy test results for the proposed method (n=6)

名称	本底量/ μg	加标量/ μg	测得量/ μg	平均加标回收率/%
α -PGME	92.41 $\pm$ 4.7	92.30	184.2 $\pm$ 6.3	99.4
	181.3 $\pm$ 8.6	184.6	363.6 $\pm$ 15.8	98.8
	366.6 $\pm$ 12.9	369.2	736.8 $\pm$ 36.8	100.3
β -PGME	91.80 $\pm$ 5.3	91.20	185.6 $\pm$ 6.8	102.9
	182.7 $\pm$ 9.8	182.4	367.3 $\pm$ 16.9	101.2
	360.8 $\pm$ 14.8	364.8	712.4 $\pm$ 40.2	96.4

[注] 平均加标回收率= | 测得量-本底量 | / 加标量 $\times$ 100%; 空白活性炭管均未检出 α -PGME 和 β -PGME。

表 3 解吸效率试验结果 (n=6)
Table 3 Desorption efficiency test results for the proposed method (n=6)

名称	加入量/ μg	测得量/ μg	平均解吸效率/%
α -PGME	184.6	171.2 $\pm$ 5.8	92.7
	369.2	347.4 $\pm$ 12.5	94.1
	738.4	718.1 $\pm$ 33.3	97.3
β -PGME	182.4	168.1 $\pm$ 5.4	92.2
	364.8	355.8 $\pm$ 16.0	97.5
	729.6	716.0 $\pm$ 41.5	98.1

2.5 采样效率

在高、低两种浓度(0.1 倍和 2 倍的容许浓度)下, 无论长时间还是短时间采样, 平均采样效率均为 100%。见表 4。

2.6 吸附容量

后段测得的 α -PGME 和 β -PGME 量小于前段的 5%, 故活性炭采样管对 α -PGME 的吸附容量大于 13.9 mg (100 mg 活性炭吸附剂), 对 β -PGME 的吸附容量大于 2.7 mg (100 mg 活性炭吸附剂)。

2.7 稳定性试验

结果显示: α -PGME 在室温(25~30 $^{\circ}\text{C}$)下保存 7 d 和 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存 15 d, 下降率为 4.2%和 5.1%, β -PGME 在室温(25~30 $^{\circ}\text{C}$)下保存 7 d 和 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存 15 d, 下降率为 4.5%和 4.8%, 说明活性炭管中 α -PGME 和 β -PGME 可稳定保存 7 d (室温下)和 15 d (4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内)。见表 5 和表 6。

2.8 干扰试验和应用结果

本方法能将 α -PGME 和 β -PGME 与环氧丙烷、甲醇和二氯甲烷同时进行分离, 分离效果理想, 互不干扰。见图 2。

使用本方法对天津市某汽车制造公司的喷涂岗位的空气进行现场短时间采样($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 采样 15 min)和长时间采样($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 采样 2 h)并测定。结果显示,该岗位工作时的工作场所空气中 α -PGME 和 β -PGME 的短间接接触浓度为 $18.69\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.19\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 时间加权容许浓度为 $6.03\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.08\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。此外,该岗位工作时的工作场所空气中甲苯、异丙醇、丙酮、甲基丙烯酸甲酯等有机溶剂均有检出。

表 4 采样效率和吸附容量试验结果 ($n=3$)

Table 4 Sampling efficiency and adsorption capacity test results for the proposed method ($n=3$)

名称	采样流 量/(L·min ⁻¹)	采样时 间/min	采样 体积/L	测定时段	前段测得 均量/μg	后段测得 均量/μg	平均采样 效率/%
				的平均 质量浓 度/(mg·m ⁻³)			
α-PGME	0.10	15	1.5	55.8	83.7	<0.95	100.0
	0.10	15	1.5	1 112	1 668	<0.95	100.0
	0.05	120	6.0	35.95	215.7	<0.95	100.0
	0.05	120	6.0	747.3	4 484	<0.95	100.0
β-PGME	0.10	15	1.5	30.33	45.50	<0.97	100.0
	0.10	15	1.5	593.1	889.7	<0.97	100.0
	0.05	120	6.0	7.71	46.27	<0.97	100.0
	0.05	120	6.0	148.1	888.7	<0.97	100.0

[注] 平均采样效率=前段测得均量/(前段测得均量+后段测得均量) $\times 100\%$; 空白活性炭管前后段均未检出 α -PGME 和 β -PGME。

表 5 样品稳定性试验结果(室温下保存, $n=6$)

Table 5 Sample stability test results (stored at room temperature, $n=6$)

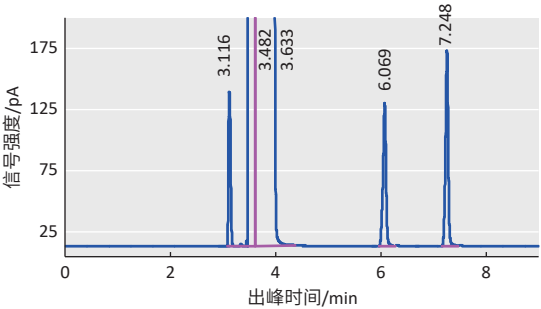
名称	加标量/ μg	保存时间/d	测得量/ μg	平均下降率/%
α -PGME	369.2	0	367.8	—
		3	357.7	2.7
		5	355.8	3.3
		7	352.5	4.2
β -PGME	364.8	0	368.0	—
		3	360.9	1.9
		5	359.4	2.3
		7	351.4	4.5

[注] 平均下降率=(当天的测得量-保存天的测得量)/当天的测得量 $\times 100\%$; 空白活性炭管均未检出 α -PGME 和 β -PGME。

表 6 样品稳定性试验结果($4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存, $n=6$)

Table 6 Sample stability test results (stored in a refrigerator at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=6$)

名称	保存时间/d	加标量/ μg	测得量/ μg	平均下降率/%
α -PGME	0	369.2	366.1	—
	15		347.6	5.1
β -PGME	0	364.8	366.2	—
	15		348.7	4.8



[注] 环氧丙烷: 3.116; 甲醇: 3.482; 二氯甲烷: 3.633; α -PGME: 6.069; β -PGME: 7.248。

图 2 α -PGME、 β -PGME 与环氧丙烷、甲醇和二氯甲烷的分离色谱图

Figure 2 Separation chromatograms of 1-methoxy-2-propanol and 2-methoxy-1-propanol with epoxy propane, methanol, and dichloromethane

3 讨论

PGME 的挥发性强, 适合使用气相色谱法进行检测, 本研究对国内外现有的方法进行了优化修改, 对于 α -PGME, 本研究解吸液的配比采用的是 NIOSH(方法 2 554)^[10]的二氯甲烷/甲醇(85:15), 与宋景平等^[11]方法的溶剂二氯甲烷/甲醇(95:5)有所差异, 目前没有文献报道 β -PGME, 本研究为同时检测 PGME 两种异构体, 进行了解吸溶液筛选实验, 结果表明对于 PGME 两种异构体, 二氯甲烷/甲醇(85:15)作为解吸液的效果最好。可能影响方法准确的因素包括: 样品的前处理是否规范, 活性炭管中的碳粒是否全部导入解吸小瓶中、标准曲线线性是否良好, 使用的标准品的纯度和稳定性等因素均会直接影响检测结果的准确性。

本研究采用活性炭管采集工作场所空气中的 α -PGME 和 β -PGME, 以二氯甲烷/甲醇(85:15)作为解吸溶液解吸, 用气相色谱柱分离, 以 FID 检测, 建立了作业场所空气中 α -PGME 和 β -PGME 的溶剂解吸-气相色谱测定法。使用此方法同时测定工作场所空气常见共存成分, 干扰实验和现场检测结果均表明共存成分不干扰测定。

PGME 未纳入我国职业病危害因素监测目录, 但是其存在的危害不能被忽视, 使用企业应意识到其存在的危害和预防的必要性, 改善生产环境, 加强职工职业防护, 加强对各级人员宣传教育, 强化各级人员防护意识, 预防职业病的发生。我国尚未制定 PGME 的职业接触限值, 因此相关职能部门需要根据其毒性资料 and 国内职业接触情况, 尽快制定职业接触限值, 对工作场所浓度进行控制, 包括接触 PGME 相关职业人

群的健康。本方法分离效果好,准确度高,检出限低,方法各项指标均达到 GBZ/T 210.4—2008《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》的要求,可以满足职业卫生监测工作的需要。

参考文献

- [1] MULTIGNER L, CATALA M, CORDIER S, et al. The INSERM expert review on glycol ethers: findings and recommendations[J]. *Toxicol Lett*, 2005, 156(1): 29-37.
- [2] LAFITA C, PENYA-ROJA JM, GABALDÓN C. Anaerobic removal of 1-methoxy-2-propanol under ambient temperature in an EGSB reactor[J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2015, 38(11): 2137-2146.
- [3] DEVANTHÉRY A, DENTAN A, BERODE M, et al. Propylene glycol monomethyl ether (PGME) occupational exposure. 1. Biomonitoring by analysis of PGME in urine[J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 2000, 73(5): 311-315.
- [4] CARNEY EW, POTTINGER LH, JOHNSON KA, et al. Significance of 2-methoxypropionic acid formed from β -propylene glycol monomethyl ether: integration of pharmacokinetic and developmental toxicity assessments in rabbits[J]. *Toxicol Sci*, 2003, 71(2): 217-228.
- [5] MILLER RR, HERMANN EA, LANGVARDT PW, et al. Comparative metabolism and disposition of ethylene glycol monomethyl ether and propylene glycol monomethyl ether in male rats[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1983, 67(2): 229-237.
- [6] MILLER RR, LANGVARDT PW, CALHOUN LL, et al. Metabolism and disposition of propylene glycol monomethyl ether (PGME) beta isomer in male rats[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1986, 83(1): 170-177.
- [7] TOMICIC C, BERODE M. Sensitive headspace gas chromatography analysis of free and conjugated 1-methoxy-2-propanol in urine[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 396(7): 2709-2714.
- [8] CDC. Propylene glycol monomethyl ether[EB/OL]. (2019-10-30)[2023-09-22]. <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0536.html>.
- [9] GESTIS-International Limit Values. Terms of use - GESTIS-ILV[EB/OL]. [2024-01-03]. <https://limitvalue.ifa.dguv.de/>.
- [10] National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH manual of analytical methods 4th edition-method numbers-2554[EB/OL]. (2003-03-15)[2023-09-22]. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2554.pdf>.
- [11] 宋景平, 崔强, 季永平, 等. 工作场所空气中1-甲氧基-2-丙醇的气相色谱法测定[J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 2003, 21(2): 157.
- SONG JP, CUI Q, JI YP, et al. Determination of 1-methoxy-2-propanol in workplace air by gas chromatography[J]. *Chin J Ind Hyg Occup Dis*, 2003, 21(2): 157.

(英文编辑: 汪源; 责任编辑: 张晨晨、王晓宇)