

论著

DOI: 10.16369/j.oher.issn.1007-1326.2024.04.027

• 实验研究 •

自动顶空-气相色谱法测定人尿中 1,1,2,2-四氯乙烷

李思燕, 钟苑琴, 蔡小璇, 周常侠, 庄小舟, 马争, 叶立和, 杨佩珊, 熊劲光, 陈满连

东莞市第六人民医院, 广东 东莞 523008

摘要: **目的** 建立人尿中 1,1,2,2-四氯乙烷的自动顶空-气相色谱检测方法。**方法** 准确移取 5.00 mL 待检尿样于 20 mL 顶空瓶中, 加入 2.0 g 无水亚硫酸钠后立刻密封顶空瓶盖, 置于自动顶空仪中 80 °C 加热平衡 50 min。在加热条件下, 同时加入无水亚硫酸钠使得尿中 1,1,2,2-四氯乙烷发生完全消除反应生成三氯乙烯, 顶空瓶上方三氯乙烯蒸气经 DB-624 毛细管色谱柱分离, 火焰离子化检测器检测, 以三氯乙烯的峰面积对 1,1,2,2-四氯乙烷的质量浓度绘制标准曲线进行定量。**结果** 实验结果表明, 尿中 1,1,2,2-四氯乙烷在质量浓度为 0.008 3 ~ 32.000 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数 > 0.999 4, 方法检出限为 2.5 µg/L, 定量下限为 8.3 µg/L。批内相对标准偏差为 4.79% ~ 5.28%, 批间相对标准偏差为 4.61% ~ 6.44%。加标回收率为 87.53% ~ 101.17%。**结论** 自动顶空-气相色谱法测定尿中 1,1,2,2-四氯乙烷灵敏度高、线性关系好、干扰少、精密度好、样品前处理简单, 可用于人尿中 1,1,2,2-四氯乙烷质量浓度的测定。

关键词: 1,1,2,2-四氯乙烷; 三氯乙烯; 消除反应; 尿; 自动顶空-气相色谱法

中图分类号: R134⁺.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-1326(2024)04-0528-05

引用: 李思燕, 钟苑琴, 蔡小璇, 等. 自动顶空-气相色谱法测定人尿中 1,1,2,2-四氯乙烷[J]. 职业卫生与应急救援, 2024, 42(4): 528-532.

Determination of 1,1,2,2-tetrachloroethene in human urine by automated headspace-gas chromatography LI Siyan, ZHONG Yuanqin, CAI Xiaoxuan, ZHOU Changxia, ZHUANG Xiaozhou, MA Zheng, YE Lihe, YANG Peishan, XIONG Jinguang, CHEN Manlian (The Sixth People's Hospital of Dongguan, Dongguan, Guangdong 523008, China)

Abstract: Objective To establish an automated headspace-gas chromatography method for the determination of 1,1,2,2-tetrachloroethene in human urine. **Methods** A urine sample of 5.00 mL was placed in a 20 mL headspace vial, and 2.0 g of anhydrous sodium sulfite was added before sealing the vial. The vial was placed in an automated headspace sampler and heated at 80 °C for 50.00 min to equilibrate. Under these heating conditions, 1,1,2,2-tetrachloroethene in human urine was completely reacted with anhydrous sodium sulfite to form trichloroethylene. The trichloroethylene vapor above the headspace vial was separated by a DB-624 capillary column and detected with a flame ionization detector. Quantification was achieved by plotting a standard curve with the peak area of trichloroethylene and the mass concentration of 1,1,2,2-tetrachloroethane. **Results** The results showed good linear ranges of 1,1,2,2-tetrachloroethene in urine between 0.008 3 and 32.000 mg/L, and the correlation coefficient was higher than 0.999 4. For this method, the limit of detection was 2.5 µg/L, and the lower limit of quantification was 8.3 µg/L; the intra-batch precision was 4.79% to 5.28%, and the inter-batch precision was 4.61% to 6.44%; the average recovery rate was 87.53% to 101.17%. **Conclusions** The automated headspace gas chromatography method for determining 1,1,2,2-tetrachloroethene in human urine was characterized by high sensitivity, good linearity, minimal interference, high precision, and simple sample preparation. It is suitable for measuring the concentration of 1,1,2,2-tetrachloroethene in human urine.

Keywords: 1,1,2,2-tetrachloroethene; trichloroethylene; elimination reaction; urine; automated headspace-gas chromatography

基金项目: 东莞市社会发展科技项目(20231800902442); 东莞市社会发展科技项目(20211800900962); 东莞市职业卫生检测重点实验室

作者简介: 李思燕(1991—), 女, 硕士, 工程师

通信作者: 蔡小璇, 主任技师, E-mail: caixiaoxuan11@163.com

1,1,2,2-四氯乙烷是一种无色、有氯仿样气味、难溶于水, 但能随水蒸气挥发的高毒类物质^[1], 其毒性在氯代烃中高于三氯甲烷和四氯化碳。人体短期吸入 1,1,2,2-四氯乙烷主要表现为黏膜刺激症状, 长期吸入可引起无力、头痛、失眠、便秘或腹

泻、肝功能损害、多发性神经炎等。1,1,2,2-四氯乙烷急性中毒表现为消化道和神经系统症状,可能有食欲减退、呕吐、腹痛、黄疸、肝大、腹水等表现,严重者可致黄色肝萎缩、肝性脑病,甚至死亡^[2-3]。1,1,2,2-四氯乙烷主要用作工业溶剂(如树脂、橡胶、脂肪等的溶剂)和有机合成原料(如用于生产金属净洗剂、杀虫剂、除草剂、干洗剂、灭火剂等)^[4-5]。在职业活动中,1,1,2,2-四氯乙烷可通过呼吸道吸入或皮肤吸收等途径进入人体。近年来,1,1,2,2-四氯乙烷中毒事故时有发生,严重影响劳动者的身体健康。本研究拟参考相关文献^[6-7]以及 GBZ/T 295—2017《职业人群生物监测方法总则》^[8]和 GBZ/T 210.5—2008《职业卫生标准制定指南 第 5 部分:生物材料中化学物质测定方法》^[9]的相关要求,建立尿中 1,1,2,2-四氯乙烷的自动顶空-气相色谱测定方法,为制定 1,1,2,2-四氯乙烷职业接触人群的生物监测方法及中毒患者的诊断救治提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪(带火焰离子化检测器、G1888A 顶空进样器,美国 Agilent 公司),质量分数为 6%的氰丙基-苯基,质量分数为 94%的二甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱(30.00 m × 0.25 mm × 1.4 μm,以下简称 DB-624 色谱柱,美国 Agilent 公司),20 mL 顶空瓶(带聚四氟乙烯垫片帽,美国 Agilent 公司),1,1,2,2-四氯乙烷(色谱纯,成都博瑞特化学技术有限公司)。

1.2 仪器条件

1.2.1 气相色谱仪

柱温:初温为 100 ℃,以 20 ℃/min 升至 180 ℃,并保持 1 min;柱流量为 2.0 mL/min。进样口温度为 200 ℃;检测器温度为 250 ℃。氢气、空气、尾吹气、载气(氮气)流量依次为 30.0、300.0、30.0、2.0 mL/min,分流比为 5:1。

1.2.2 顶空进样器

顶空瓶平衡时间 50 min,气相循环时间 10 min;定量环路充装时间、平衡时间、进样时间依次设置为 0.20、0.05、1.00 min;顶空瓶加热箱、定量环路、传输线温度依次设置为 80、110、120 ℃;载气压力设置为 24.0 psi(1 psi = 6 894.76 Pa),顶空瓶压力设置为 15.0 psi,振摇设置为“低”。

1.3 样品采集与保存

用洁净的聚乙烯塑料瓶采集每名待测对象的

尿样约 50.0 mL。样品瓶密封后,于 4 ℃以下保存并运输至实验室。

1.4 标准储备液配制

于 10.0 mL 容量瓶中加入约 5.0 mL 蒸馏水,再加入 10.0 μL 的 1,1,2,2-四氯乙烷(色谱纯)标准溶液,用蒸馏水定容至 10.0 mL 刻度并摇匀,即配制的 1,1,2,2-四氯乙烷标准储备液质量浓度为 1 600.0 mg/L(临用前配制)。

1.5 标准工作曲线绘制

于 10.0 mL 容量瓶中加入约 5.0 mL 蒸馏水,加入 40.0 μL 标准储备液,用蒸馏水定容至刻度,摇匀制备得 6.4 mg/L 的标准使用液。取 21 个 20.0 mL 顶空瓶,分成 3 组,每瓶中分别加入 2.0 g 无水亚硫酸钠及一定量蒸馏水,再分别加入 10.0、50.0 μL 的标准使用液和 2.0、5.0、20.0、50.0、100.0 μL 标准储备液,用蒸馏水定容至 5.0 mL,密封,配制成质量浓度分别为 0.013、0.064、0.640、1.600、6.400、16.000、32.000 mg/L 的 1,1,2,2-四氯乙烷标准系列。标准系列在 1.2 的仪器条件下每个浓度点平行测定 3 次,以消去反应产物三氯乙烯峰面积的均值对 1,1,2,2-四氯乙烷的质量浓度(mg/L)作线性回归,绘制标准曲线。

1.6 样品检测

取 20.0 mL 顶空瓶,加入 2.0 g 无水亚硫酸钠,再准确移取 5.0 mL 待测样品,立刻密封顶空瓶盖。以等体积蒸馏水代替尿样,制备试剂空白,按 1.2 所述仪器条件同时测定标准溶液和样品。若样品中待测物的质量浓度超出标准工作曲线范围,以蒸馏水稀释后测定。

1.7 准确度和精确度实验

以健康人群混合尿样作为本底尿样,分别加入一定量的标准储备液,配制成质量浓度分别为 1.280、6.400、16.000 mg/L 的 1,1,2,2-四氯乙烷低、中、高浓度加标尿样,每组 6 个样品,进行加标回收实验。依据 GBZ/T 295—2017 和 GBZ/T 210.5—2008 中相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ≤ 10%和平均回收率 75% ~ 105%进行判定。

1.8 灵敏度和稳定性实验

配制接近空白值的标准溶液并测定 11 次,得到 3 倍平均噪声所对应的浓度为检出限,10 倍平均噪声所对应的浓度为定量下限。以健康人群混合尿样作为本底尿样,加入一定量的标准储备液,配制成质量浓度为 8.000 mg/L 的 1,1,2,2-四氯乙烷加标尿样 600.0 mL,分别置于 12 个 50.0 mL 的聚乙烯塑料瓶中,分成 3 组,每组 4 份,分别于室温、4 ℃、

-20 ℃ 保存。分别在第 0、3、7、14 天测定每份各 6 个平行样品,依据 GBZ/T 295—2017 和 GBZ/T 210.5—2008 中下降率(reduction rate, RE)的绝对值 $\leq 10\%$ 的天数判定稳定时间。

1.9 干扰实验

配制加标的混合尿样,同时添加人尿样中可能存在的丙酮、甲醇、乙醇、乙酸甲酯、异丙醇、丁酮、二氯甲烷等干扰物质,按本法测定,以色谱峰保留时间(分离度)判定。

1.10 方法应用

根据 GBZ/T 295—2017 采集无接触 1,1,2,2-四氯乙烷的职业人群的尿样进行实际样品加标试验,同时采集蒸馏水作为样品空白,在 4 ℃ 以下运输和保存,按上述 1.2 的仪器条件进行检测。

2 结果

2.1 样品前处理方法优化

2.1.1 钠盐选择

(1) 钠盐种类选择:以健康人群混合尿样作为本底尿样,加入一定量的标准储备液,配制质量浓度为 6.400 mg/L 的 1,1,2,2-四氯乙烷加标尿样 1 000.0 mL。取 12 个 20.0 mL 顶空瓶,分成 4 组(每组 3 个平行样),每瓶加入加标尿样各 5.0 mL。其中 1 组不加任何无机盐,其余 3 组分别加入 2.0 g 无水亚硫酸钠、无水硫酸钠、氯化钠,立刻密封顶空瓶盖。所有样品在 80 ℃ 的条件下,平衡 60 min 后进样分析。结果如图 1 所示,加无水亚硫酸钠组(图 1 B)只有 1 个色谱峰且响应最高,其他 3 组(图 1 A:不加无机盐组;C:加 2.0 g 无水硫酸钠组;D:加 2.0 g 氯化钠组)全部有 2 个色谱峰。通过气相色谱-质谱联用仪辅助定性确认,检出物质分别为三氯乙烯和 1,1,2,2-四氯乙烷。实验结果表明,在加热条

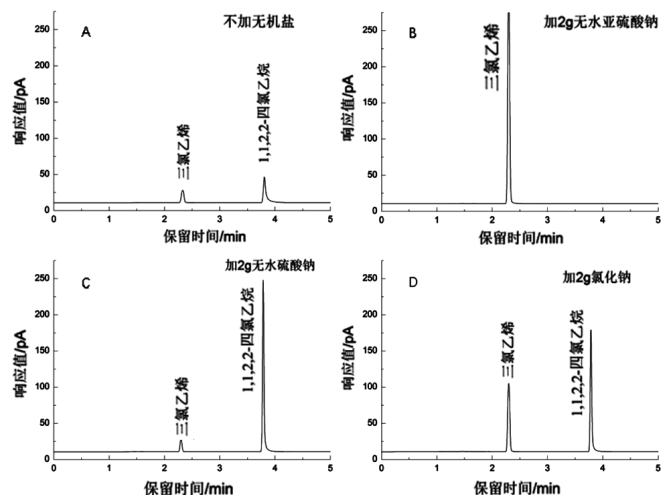


图 1 不同钠盐前处理后的气相色谱情况

件下,样品中加入无水亚硫酸钠,可消去其中的 1,1,2,2-四氯乙烷,使得顶空气中只有三氯乙烯产物。多次平行进样得出顶空气中三氯乙烯的含量稳定。因此,本研究选择无水亚硫酸钠进行样品前处理。

(2) 钠盐用量选择:取 15 个 20.0 mL 顶空瓶,分成 5 组(每组 3 个),向其中分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 g 无水亚硫酸钠,再加入 2.1.1 节中第 1 段所述加标尿样各 5.0 mL,立刻密封顶空瓶盖。在 80 ℃ 的条件下,平衡 60 min 后进样分析。结果显示,加入 2.0 g 和 3.0 g 无水亚硫酸钠的样品,待测物的峰面积最高。因此,本研究选择加入 2.0 g 的无水亚硫酸钠,此时可处理的 1,1,2,2-四氯乙烷最大量为线性范围的最高点,即 32.000 mg/L。

2.1.2 顶空平衡温度选择

取 15 个 20.0 mL 顶空瓶,分别加入 2.0 g 无水亚硫酸钠,再加入 2.1.1 节第 1 段所述加标尿样各 5.0 mL,立刻密封顶空瓶盖。将上述 15 个样品分成 5 组(每组 3 个平行样),分别在顶空平衡温度为 50、60、70、80、90 ℃ 条件下平衡 50 min 后进样分析。结果显示,顶空平衡温度较低时,1,1,2,2-四氯乙烷的响应值较低。在 50 ~ 90 ℃,随着平衡温度的升高,1,1,2,2-四氯乙烷的色谱峰面积不断增大,检测灵敏度不断提高,其中 80 ℃ 时待测物的峰面积最高。因此,本研究选择 80 ℃ 作为顶空平衡温度。

2.1.3 顶空平衡时间选择

如 2.1.2 节所述配制 15 个加标尿样并分成 5 组,在顶空平衡温度 80 ℃ 的条件下,分别在恒温平衡时间为 30、40、50、60、70 min 条件下对样品进样分析。结果显示,当恒温平衡时间为 50 min 时,1,1,2,2-四氯乙烷色谱峰面积变化趋于平缓;在 50 min 后,两相达到完全平衡;当平衡时间超过 60 min,随着时间的增加,待测物的峰面积反而减小。因此,本研究选择 50 min 作为最佳恒温平衡时间。

2.2 线性范围和检出限

在本方法条件下,1,1,2,2-四氯乙烷在质量浓度为 0.008 3 ~ 32.000 0 mg/L 范围内线性良好,回归方程为 $y = 38.818x - 3.700$,相关系数 $r > 0.9994$ 。本方法检出限为 2.5 $\mu\text{g/L}$ (以 5.0 mL 尿样计算),定量下限为 8.3 $\mu\text{g/L}$ (以 5.0 mL 尿样计算),具体见表 1。

2.3 准确度实验

在健康人群混合尿液中分别加入一定质量的 1,1,2,2-四氯乙烷标准储备液,配制低、中、高质量组,每组 6 个样品,详见 1.7 节,按照本方法测定。结果显示,本研究方法平均回收率为 87.53% ~ 101.17%。见表 2。

表 1 尿中 1,1,2,2-四氯乙烷标准系列检测结果
($n = 3$)

1,1,2,2-四氯乙烷	标准系列质量浓度/ (mg/L)	测得峰面积 ^① / (pA·min)	RSD /%
标准 1	0.013	0.525 ± 0.020	3.86
标准 2	0.064	2.409 ± 0.081	3.37
标准 3	0.640	18.754 ± 1.069	5.70
标准 4	1.600	43.853 ± 2.544	5.80
标准 5	6.400	242.712 ± 9.460	3.90
标准 6	16.000	638.271 ± 11.796	1.85
标准 7	32.000	1 229.198 ± 65.363	5.32

注:① 以均数 ± 标准差($\bar{x} \pm s$)表示。

2.4 精密度实验

以 2.3 节的测定结果计算批内精密度,结果显示,本研究方法的批内 RSD 为 4.79% ~ 5.28%。按照 1.7 配制加标尿样各 3 组,每组 6 个样品。按照本研究方法在非连续的 3 d 内进行 6 次测定,结果显示,批间 RSD 为 4.61% ~ 6.44%。见表 2。其中 1,1,2,2-四氯乙烷本底值 < 0.008 3 mg/L,相关结果无须减去本底值。

表 2 尿液样品中 1,1,2,2-四氯乙烷准确度与精密度实验结果

组别	加标量/ (mg/L)	样品数	测定值 ^① / (mg/L)	加标回收率/%	批内精密度				批间精密度	
					测定次数	测定值 ^① / (mg/L)	RSD/%		测定值 ^① / (mg/L)	RSD/%
低质量组	1.280	6	1.295 ± 0.062	101.17	4.79	6	1.309 ± 0.060	4.61		
中质量组	6.400	6	5.453 ± 0.495	87.53	4.98	6	5.527 ± 0.263	4.77		
高质量组	16.000	6	14.490 ± 0.765	90.56	5.28	6	14.114 ± 0.909	6.44		

注:① 以均数 ± 标准差($\bar{x} \pm s$)表示。

2.5 样品稳定性实验

配制 1,1,2,2-四氯乙烷的加标尿样 3 组,每组 4 份,分别于室温、4 ℃、-20 ℃保存,详见 1.8,分别在当天和第 3、7、14 天测定每份各 6 个平行样品。结果显示,加标尿样在室温保存 3 d 的 RE 为 18.14%,样品在 4 ℃和-20 ℃下可以保存 7 d,见表 3。因此,尿样采集后应低温保存带回实验室,尽快测定。若不能尽快测定,必须在-20 ℃以下保存,且 7 d 内完成测定。

表 3 样品稳定性试验($n = 6$)

保存条件	当天		第 3 天		第 7 天		第 14 天	
	测定值 ^① /(mg/L)	RE/%	测定值 ^① /(mg/L)	RE/%	测定值 ^① /(mg/L)	RE/%	测定值 ^① /(mg/L)	RE/%
室温	7.079 ± 0.319	0	5.795 ± 0.351	18.14	1.744 ± 0.144	75.37	0.827 ± 0.252	88.31
4 ℃	7.079 ± 0.319	0	7.102 ± 0.145	- 0.32	7.536 ± 0.223	- 6.45	5.617 ± 0.135	20.65
-20 ℃	7.079 ± 0.319	0	6.805 ± 0.384	3.87	6.600 ± 0.103	6.77	5.261 ± 0.220	25.67

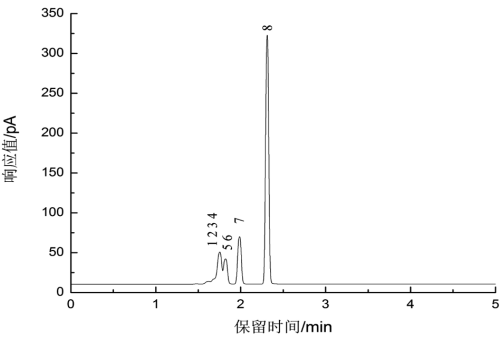
注:① 以均数 ± 标准差($\bar{x} \pm s$)表示。

2.6 干扰实验

本研究中待测物 1,1,2,2-四氯乙烷沸点为 146.5 ℃,同时考虑到职业接触后尿液中可能存在的干扰物质^[10-13]。如 1.9 所述配制 1,1,2,2-四氯乙烷的加标尿样,同时添加人尿样中可能存在的丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸甲酯、丁酮、二氯甲烷等干扰物质,按本法测定,以色谱峰保留时间(分离度)判定。结果表明,在该条件下,待测物(1,1,2,2-四氯乙烷发生消去反应的产物三氯乙烯)的保留时间为 2.312 min,其余 7 个干扰物在 2.1 min 内已全部出峰,且有部分色谱峰重叠,见图 2。

2.7 实际应用

按本方法测定无接触 1,1,2,2-四氯乙烷职业人群的 50 份尿样,均未检出 1,1,2,2-四氯乙烷,通过 1.280、6.400、16.000 mg/L 低中高 3 个浓度水平的加标回收试验,测得样品加标回收率为 85.32% ~ 100.63%,相对标准偏差为 3.07% ~ 7.70%,满足 GBZ/T 295—2017 和 GBZ/T 210.5—2008 中 RSD ≤ 10%和平均回收率 75% ~ 105%的要求。结果表



注:1:甲醇(15.84 mg/L);2:乙醇(32.00 mg/L);3:丙酮(47.28 mg/L);4:异丙醇(62.81 mg/L);5:乙酸甲酯(92.80 mg/L);6:二氯甲烷(159.12 mg/L);7:2-丁酮(112.85 mg/L);8:三氯乙烯(32.00 mg/L)的 1,1,2,2-四氯乙烷的消去产物)。

图 2 干扰物分离气相色谱情况

明,本方法可用于人尿中 1,1,2,2-四氯乙烷水平的测定。

3 讨论

有文献^[14]报道,影响卤代烃消去反应最主要的因素是卤代烃的理化特性和反应温度的控制,其中

对卤代烃理化特性的要求是:沸点要较高,以避免在反应温度下卤代烃原型直接挥发。同时卤代烃消去反应的生成物最好是较低沸点物质,才能更容易从反应溶液中挥发至顶空气中,促进消去反应的顺利进行;对反应温度的控制,应尽可能避免卤代烃原型的汽化,同时又能够保证消去反应的生成物能够较多的挥发至顶空气中。

1,1,2,2-四氯乙烷的沸点(146.5℃)较高,在本研究反应条件(顶空平衡温度 80℃)下不容易从溶液中逸出,但其消去反应的生成物三氯乙烯在加热并振摇条件下,容易从液体中挥发。1,1,2,2-四氯乙烷发生消去反应的成功率较高,同时三氯乙烯挥发速率较快,使得消去反应的转换率也更高。因此,首先依据 1,1,2,2-四氯乙烷理化特性选择使用消去反应产物三氯乙烯作为本实验的待测物。

其次,选择顶空平衡温度(反应温度)时,应考虑提高消去反应的速度以及应避免尿液沸腾。顶空平衡温度越高,消去反应的速率越快,转换率越高。但是,选择顶空平衡温度时,也要考虑避免尿液的沸腾或水的汽化。一方面,水蒸气进入色谱柱后,容易造成色谱柱固定相流失,降低柱效,缩短色谱柱寿命。另一方面,顶空瓶内压力不断增大,容易导致取样时垫片周围漏气,从而导致重现性差。因此,选择 80℃作为最佳顶空平衡温度。

为了提高 1,1,2,2-四氯乙烷的消去反应转化率,本研究选择在消去反应中加入无机钠盐。选取 3 种无机钠盐(无水亚硫酸钠、无水硫酸钠、氯化钠)分别进行前处理时发现,在加热并振摇的条件下,仅无水亚硫酸钠前处理后,顶空气中只检出三氯乙烯,未检测到 1,1,2,2-四氯乙烷原型,且平行多次进样得出顶空气中三氯乙烯含量稳定。有文献^[15]报道,亚硫酸钠可以用于化学法脱氯,其较强的还原性可以促进 1,1,2,2-四氯乙烷中的氯消去反应还原为氯离子 Cl⁻,同时亚硫酸钠兼具较强的碱性,可有效中和反应产物 H⁺,使得 1,1,2,2-四氯乙烷的消去反应转化率大大提高,这也印证了本研究选择无水亚硫酸钠以提高 1,1,2,2-四氯乙烷的消去反应转化率的可行性。

因此,本研究最终选择加入 2.0 g 无水亚硫酸钠,设置自动顶空仪温度 80℃平衡 50 min,以顶空气中 1,1,2,2-四氯乙烷消去反应的生成物三氯乙烯作为目标检测物。其中需要注意的是,当尿样中本身存在三氯乙烯时,本研究将无法准确定量尿中的 1,1,2,2-四氯乙烷含量,因此,在实际应用时需要结合现场调查排除相关干扰。

本研究建立的检测方法可用于检测 1,1,2,2-四氯乙烷中毒者的 1,1,2,2-四氯乙烷内暴露剂量。同时,本研究方法也可应用于 1,1,2,2-四氯乙烷的日常监测中。本研究中自动顶空仪的使用能够有效避免生物样品复杂基体的干扰,节约时间和人力成本。整个方法前处理简单,灵敏度高,准确度和精密度好,可为制定 1,1,2,2-四氯乙烷生物监测方法及职业接触生物限值提供科学依据。

作者声明 本文无实际或潜在的利益冲突

参考文献

- [1] AVSKY L, BORKHARI A F, ADAMOV A Y, et al. Negative atmospheric pressure chemical ionization of chlorinated hydrocarbons studied by ion mobility spectrometry (IMS) and IMS-MS techniques [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2022, 33(8): 1569-1576.
- [2] PHILIP WEXLER. Encyclopedia of toxicology [M]. 3rd ed. USA: Academic Press, 2014: 493-497.
- [3] NIOSH. CDC NIOSH pocket guide to chemical hazards: 1,1,2,2-tetrachloroethane [EB/OL]. (2020-09-01) [2023-03-30]. <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0598.html>.
- [4] 麻忠勤, 江泳. 电石渣清液在四氯乙烷生产中的应用[J]. 氯碱工业, 2020, 56(6): 25-26.
- [5] 林宁婷. 气相色谱-质谱法测定鞋用橡胶中的 1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯[J]. 橡胶科技, 2019, 17(4): 220-225.
- [6] 吴健华. 1,1,2,2-四氯乙烷检测方法研究及防控措施探讨[J]. 广东化工, 2023, 50(7): 206-207.
- [7] 施逸岚, 杨清华, 杨娟, 等. 顶空-气相色谱法测定尿中 TCA 方法的改进[J]. 职业与健康, 2022, 38(11): 1560-1562.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 职业人群生物监测方法 总则: GBZ/T 295—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [9] 中华人民共和国卫生部. 职业卫生标准制定指南 第 5 部分: 生物材料中化学物质测定方法: GBZ/T 210.5—2008[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [10] 阮征, 王晗, 唐红芳, 等. 顶空-气相色谱法检测职业人群尿丙酮和丁酮研究[J]. 预防医学, 2022, 34(1): 37-41.
- [11] 李思燕, 钟权锦, 蔡小璇, 等. 利用溶剂型原辅材料挥发组分识别职业病危害因素[J]. 中国职业医学, 2020, 47(1): 96-99.
- [12] 蔡小璇, 钟新光, 彭建梅, 等. 血清中丙酮和 3 种醇类的气相色谱内标同时测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2019, 36(4): 369-372.
- [13] 夏红芳, 梅勇, 张鑫, 等. 尿中二氯甲烷的顶空固相微萃取-气相色谱测定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(1): 32-34.
- [14] 夏立先, 梅娟, 卢方平. 卤代烃发生消去反应实验的探索[J]. 化学教学, 2011(6): 49-50.
- [15] 王海滨, 刘畅, 宗敬忠, 等. 用焦亚硫酸钠替代亚硫酸钠脱氯的可行性分析[J]. 氯碱工业, 2007(8): 16.

收稿日期: 2024-01-30