

# 1,2-二氯丙烷的简化检测法和吸附热解吸针的应用

川村幸嗣<sup>1</sup>, 宫泽和正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>光明理化学工业株式会社, 发展支援室, 日本 川崎

<sup>2</sup>光明理化学工业株式会社, 化学部门, 日本 川崎

收稿日期: 2022年1月22日; 录用日期: 2022年2月11日; 发布日期: 2022年2月18日

## 摘要

1,2-二氯丙烷(DCP)是致癌物质, 并且此测量用活性炭管对空气中的1,2-DCP进行采样时, 然后使用活性炭管的玻璃管-气相色谱仪法进行分析, 操作过程复杂。相对于此, 在这个项目中, 我们尝试评估一种简单而快速的方法, 其中包括对一种带有吸附剂的萃取针对空气中1,2-DCP含有量进行了测量。此吸附剂在针头里面呈现颗粒状, 针的名称是“NeedlEx™有机溶剂用”。通过拉动连接到吸附热解吸针的鲁尔锁注射器的柱塞, 让样气被吸入针内, 之后将吸附热解吸针插入加热的气体色谱仪(GC)进样口, 以使针头中收集到的1,2-DCP解吸后, 将1,2-DCP与氮气一起注入GC-火焰离子化检测器(FID), 以分离和测定1,2-DCP。因此, 此论文中, 我们证明吸附热解吸针是现场进行1,2-DCP采样的可期待的候选之一。

## 关键词

1,2-DCP, 直接注射针解吸方法, 气相色谱

# Simplified Sampling and Detection Method for 1,2-Dichloropropane with Extraction Needle

Koji Kawamura<sup>1</sup>, Kazumasa Miyazawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Development Supporting Department, Komyo Rikagaku Kogyo K. K., Kawasaki Japan

<sup>2</sup>Chemical Division, Komyo Rikagaku Kogyo K. K., Kawasaki Japan

Received: Jan. 22<sup>nd</sup>, 2022; accepted: Feb. 11<sup>th</sup>, 2022; published: Feb. 18<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

1,2-dichloropropane (DCP) is carcinogenic material. 1,2-DCP in the air is sampled with charcoal tube for gas sampling followed by separation using gas chromatography (GC). However, the operation of this method is complicated. In this report, simple and rapid method involving an extraction needle with an adsorbent was evaluated for sampling and measuring of 1,2-DCP in the air. The adsorbent particle is packed in the needle. Sample gases were aspirated by pulling the plunger of the syringe and collected into the needle. The needle was inserted into the heated GC injection port for desorption of collected gases. 1,2-DCP was injected to the GC for separation and determination. The needle reported here proves to be a promising candidate for on field sampling of 1,2-DCP.

## Keywords

1,2-DCP, Direct Syringe Desorption Method, Gas Chromatography

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

1,2-DCP 用于印刷行业, 以去除印刷辊上的墨水, 以及金属脱脂剂等。这溶剂是致癌物质, 可以引起胆道癌。熊谷博士于 2011 年在日本大阪一家小型印刷公司的 51 名工人当中遇到了 11 例肝内或肝外胆管癌患者。这些工人使用了包括 1,2-DCP 在内的高挥发有机溶剂[1] [2]。美国政府工业卫生学家会议将工作场所的 1,2-DCP 蒸汽的时间加权平均值的值规定为 10 ppm [47 mg/m<sup>3</sup>], 以防止对健康的有害影响[3]。另一方面, 日本工业卫生学会将 1,2-DCP 的允许浓度规定为 1 ppm [4]。根据所规定标准, 将空气中的 1,2-DCP 收集在活性炭收集管中, 然后使用 GC 进行分析[5]。然而, 这种常规方法需用到有毒溶剂二硫化碳进行解吸, 并且还需用到破坏活性炭管的玻璃管, 整个操作过程复杂且费时。另外, 也有先行研究提及了一种用于收集管热解吸的方法, 但是此方法有必要在 GC 中安装昂贵的热解吸装置[6]。

近年, 一种简单的方法已经被研发出来, 该方法在收集和分析大气中的挥发性有机化合物时无需使用解吸溶剂或加热装置。这是一种使用填充在收集剂的针头来收集气体, 然后将收集到的气体引入 GC 的方法, 同时利用 GC 的注入口的热量使针头解吸。这方法不仅可以收集和分析该气体, 而且还对使用真空气体采样器的富集方法进行了研究。

在这方法中使用的针, 名称为“NeedlEx”, 由 Saito 等人开发, 并由信和化工制造和销售[7] [8] [9] [10]。此外, 真空气体采样器是由光明理化学工业制造和销售。

目前 NeedlEx 已经在日本和其他国家用于收集和分析甲苯, 二甲苯, 乙酸乙酯等, 只是尚未确认 NeedlEx 是否可以用于 1,2-DCP 的收集和分析。在这项研究中, 我们调查了 NeedlEx 作为 1,2-DCP 的简单和快速分析方法的可用性, 并且确认了该方法即简便又快速地可以分析 1,2-DCP。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 实验仪器及药品

在此实验中我们所使用的 NeedlEx (日本信和化工有机溶剂用)是已包含收集剂的市售产品。通过拉动

注射器的柱塞, 抽吸采样气体, 并将气体收集到 NeedlEx 中的吸附剂颗粒上(图 1)。图 2 显示了 NeedlEx 在进行气体吸附的原理。作为吸附剂的聚合物颗粒(6  $\mu\text{L}$ , 甲基丙烯酸和乙二醇二甲基丙烯酸酯的共聚物颗粒, 颗粒的两端均用耐热聚合物纤维塞住)存在于针头里面(长度 85 mm, 内径 0.5 mm, 外径 0.7 mm)。另外, 鲁尔锁定型注射器(日本伊藤制作所 MS-GLL500)连接到 NeedlEx 后, 由于 NeedlEx 中的高压降, 大约需要 6 秒钟才能收集到 1.0 mL 的采样气。

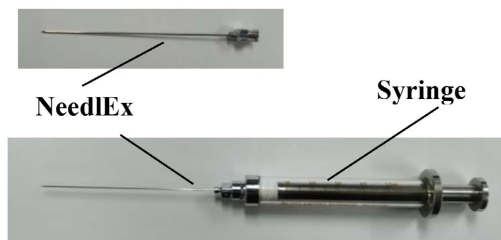


Figure 1. NeedlEx and syringe

图 1. NeedlEx 和注射器

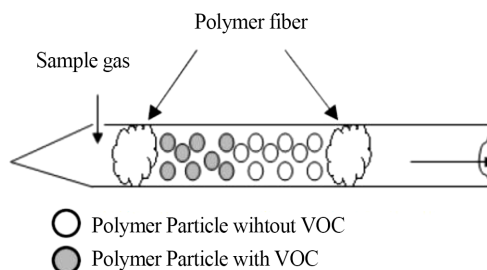


Figure 2. Adsorption principle of the NeedlEx

图 2. NeedlEx 进行气体吸附的原理

## 2.2. 样品处理方法

通过将液态溶剂掺入装有空气的气体袋(6 L 日本 GL Science, Tedlar bag)中, 并充分的将袋中的溶剂汽化, 来制备样气中的 1,2-DCP 蒸气, 并且在分析 1,2-DCP 的浓度时使用了 GC-FID。在调整 1,2-DCP 的标准气体时, 使用的是已知体积的真空采样瓶(1 L 日本草野科学)。在这过程中, 使用微型注射器(日本伊藤制作所 MS-10/50)将 1,2-DCP (日本关东化学纯度 > 98.0%)装入真空采样瓶中。根据相对于体积的挥发溶剂(1,2-DCP)理论上的浓度, 计算出标准气体浓度。至于气体袋中的试样气体浓度则是根据相对于该标准气体的 GC 面积比计算出来的。

按照式(1), 计算出标准气体浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )

$$C_{\text{mg}/\text{m}^3} = \frac{x}{V} \times 1000 \quad (1)$$

按照式(2), 计算出标准气体浓度(ppm)

$$C_{\text{ppm}} = C_{\text{mg}/\text{m}^3} \times \frac{22.4}{M} \times \frac{273+t}{273} \quad (2)$$

式中:  $C$ : 气体浓度;

$x$ : 1,2-DCP 进样量, mg;

$V$ : 真空采样瓶体积, L;

$M$ : 1,2-DCP 的分子量, 112.99;

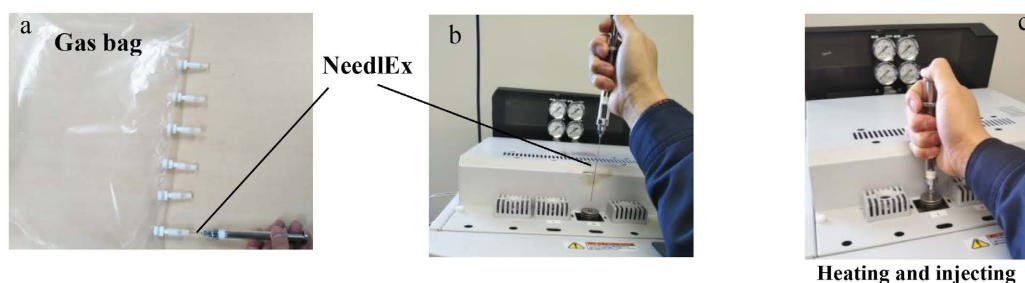
$t$ : 室内温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.3. 实验条件

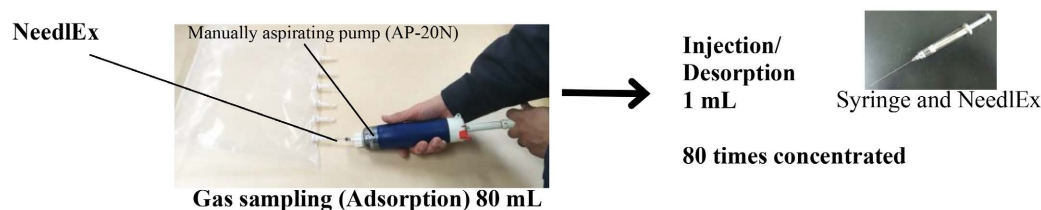
通过拉动连接到 NeedlEx 的鲁尔锁注射器的柱塞, 将样气吸入 NeedlEx (图 3(a))。进行采样后, 通过 NeedlEx 将 1.0 mL 的氮气收集到注射器中, 再将 NeedlEx 插入 10 秒钟加热的 GC 进行口, 最后对收集到 NeedlEx 里的 1,2-DCP 进行解吸(图 3(b), 图 3(c))。在此之后, 将 1,2-DCP 与氮气一起注入 GC-FID, 以分离和测定 1,2-DCP (直接注射针解吸方法)。

色谱柱和 FID 检测器温度分别为  $100^{\circ}\text{C}$  和  $250^{\circ}\text{C}$  (色谱柱; 日本 GL Science PEG-1500, 气体色谱仪; 日本岛津 GC-2014, 美国 Agilent GC 7890A)。

我们还针对富集方法的有效性进行了检测。富集方法是使用手动真空气体采样器(日本光明理化学工业 AP-20N)在 NeedlEx 中收集大量的气体(80 mL), 然后用少量的气体(1 mL)解吸它(图 4)。相对于过去一般的传统方式, 在进行低浓度测量时, 我们发现富集方法是一种极为简单并有效的方法。



**Figure 3.** Injection to the GC with the NeedlEx. Temperature of injection port of GC:  $200^{\circ}\text{C}$   
**图 3.** 利用 NeedlEx 将 1,2-DCP 采样后, 注入到 GC 中: GC 进样口的温度为  $200^{\circ}\text{C}$



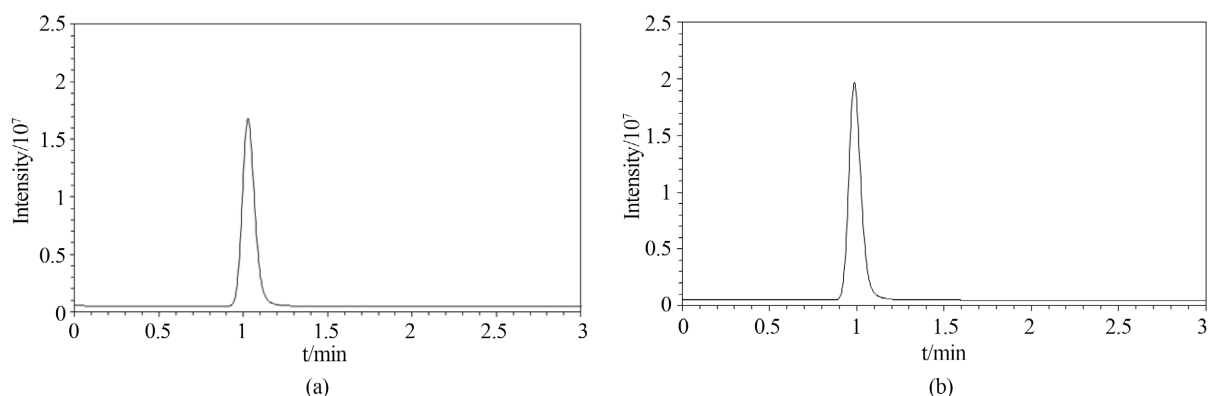
**Figure 4.** Gas concentration method with aspirating pump  
**图 4.** 利用真空气体采样器气体的富集方法

## 3. 结果与分析

### 3.1. 色谱图和气相峰面积

上述实验中所检测到的结果, 如 NeedlEx 的色谱图中显示的 1,2-DCP 的峰(图 5)。经过比较, NeedlEx 的色谱图(图 5(b))与没有 NeedlEx 的气密注射器上的结果(图 5(a))相同。1,2-DCP 的出峰时间约为 1 min, 峰形良好。

表 1 显示了在有和没有 NeedlEx 的 GC-FID 峰面积的数据比较结果。1,2-DCP 的浓度为  $1983 \text{ mg/m}^3$ , 进样量为 1 mL。相比之下, NeedlEx 的峰面积略高。这种现象, 在热脱附方法的情况下是经常被观察到常有现象。如果将 NeedlEx 用于标准系列, 这差异基本就不影响测量。相对标准偏差小于 3%, 则满足分析要求。



**Figure 5.** GC peak of 1,2-DCP with NeedleEx: (a) Gas tight syringe, (b) NeedleEx; concentration 1983 mg/m<sup>3</sup> [422 ppm]  
**图 5.** 用 NeedleEx 的 1,2-DCP 的气相色谱图: (a)气密注射器, (b) NeedleEx; 浓度 1983 mg/m<sup>3</sup> [422 ppm]

### 3.2. 最佳预热次数(解吸次数)和 3 min 的调节

表 2 显示 NeedleEx 解吸实验中的 GC 面积。1,2-DCP 的浓度为 1983 mg/m<sup>3</sup>, 进样量为 1 mL。实验结果显示, 第一次的解吸率就超过了 99.5%, 因此, 可以确定 NeedleEx 一次解吸就足够了。

根据产品规格为 3 min 的调节(将 NeedleEx 插入 200°C 的 GC 进样口并对其进行的加热时间), NeedleEx 可重复使用次数约为 25 次[10]。

在第一次的注射时, 1,2-DCP 的浓度为(1983 mg/m<sup>3</sup>)。之后, 进行 3 min 的调节, 并第二次使用氮气进行解吸和注入 GC-FID, 调节后并没有出现 1,2-DCP 的峰面积。不仅如此, 即使经过重复使用也不会改变 1,2-DCP 的峰面积(数据未显示)。因此, 此试验结果, 证明了 NeedleEx 是可以重复使用的。

**Table 1.** Comparison the peak area of GC-FID (n = 4)

**表 1.** GC-FID 峰面积的比较(n = 4)

注射次数	没有 NeedleEx 的气密注射器(G)	NeedleEx (N)	比 N/G
平均数	877,578,028	999,628,004	1.14
标准差	14,927,141	29,059,809	1.95
变异系数	1.7	2.9	1.71

浓度 1983 mg/m<sup>3</sup> [422 ppm]。

**Table 2.** GC area in NeedleEX desorption experiment

**表 2.** NeedleEx 解吸实验中的 GC 面积

重复解吸次数	GC 面积	回收率* /%
1 次	980,084,250	99.56
2 次	3,864,336	0.39
3 次	469,449	0.05

\*回收率 = 每个测试次数的 GC - 峰面积/测试次数的总 GC - 峰面积 × 100%。浓度 1983 mg/m<sup>3</sup> [422 ppm]。

### 3.3. 校准线及检出限

图 6(a)显示了高浓度 1,2-DCP 校准线。收集到了 1,2-DCP 后, 再用 NeedleEx, 注射到 GC-FID 中用 1 mL 氮气进样。结果显示, 1052 mg/m<sup>3</sup> 至 6316 mg/m<sup>3</sup> [450 至 1500 ppm] 的 1,2-DCP 的校准线是直的。相

关系系数为 0.9999。图 6(b)显示了低浓度 1,2-DCP 校准线。结果显示, 0.42 mg/m<sup>3</sup> 至 2.1 mg/m<sup>3</sup> [0.09 至 0.45 ppm]的 1,2-DCP 的校准线是直的。相关系数为 0.9990。

对于检测限, 重复测量 5 次低浓度气体(1.79 mg/m<sup>3</sup> [0.381 ppm]), 并采用标准偏差的三倍数。具体结果, 标准偏差为 0.07 mg/m<sup>3</sup> [0.015 ppm], 检出限为 0.21 mg/m<sup>3</sup> [0.045 ppm]。因此, NeedlEx 能够检测 ACGIH 规定的 TLV-TWA (47 mg/m<sup>3</sup> [10 ppm]) 和日本工业卫生学会规定的允许的浓度(4.7 mg/m<sup>3</sup> [1 ppm])。

### 3.4. 温度和湿度, 穿透容量, 收集后存放的影响

图 7 显示了 1,2-DCP 采样中温度和湿度的影响。在 0°C, 0% RH 至 40°C, 100% RH 的测试条件下, 使用 NeedlEx 进行采样时不受温度和湿度的影响。

图 8 显示了 1,2-DCP 采样中穿透容量的结果。收集到的 0.5~8 mL 的 1,2-DCP (2115 mg/m<sup>3</sup>)后, 再用 NeedlEx, 注射到 GC-FID 中用 1 mL 氮气进样。采样量为 8 mL 时, 1,2-DCP 的量为 16,533 ng。当气体体积为 1 mL 时, 此量为 10,575 mg/m<sup>3</sup>。此时, 1,2-DCP 的回收率超过 91%。当采样量为 1 mL 时, 在到达 10,575 mg/m<sup>3</sup> [2250 ppm]之前, NeedlEx 不会引起穿透。

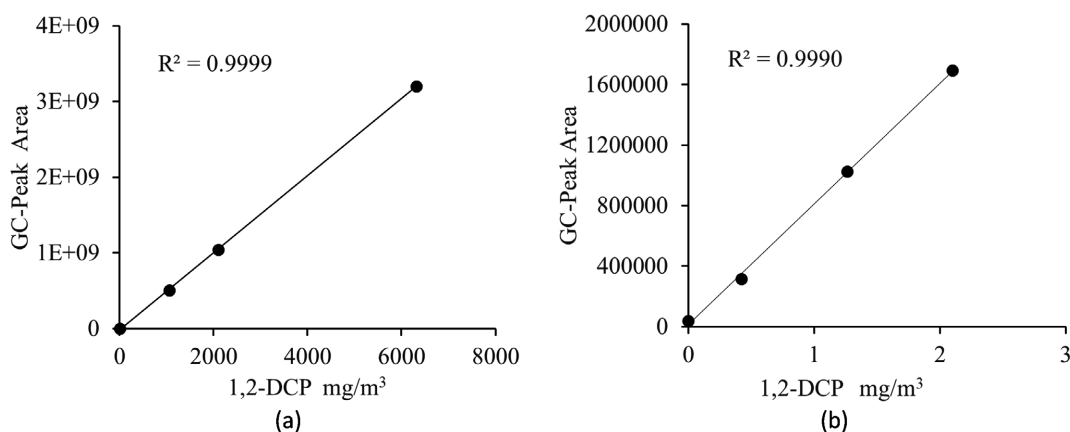


Figure 6. Calibration line of 1,2-DCP (a) for high concentration, (b) for low concentration

图 6. 1,2-DCP 校准线: (a) 高浓度, (b) 低浓度

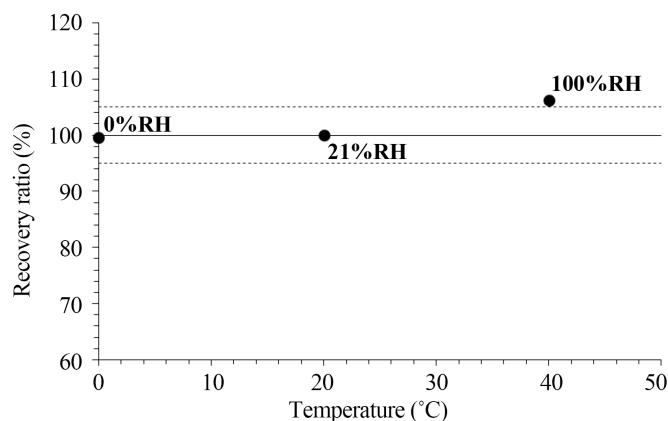
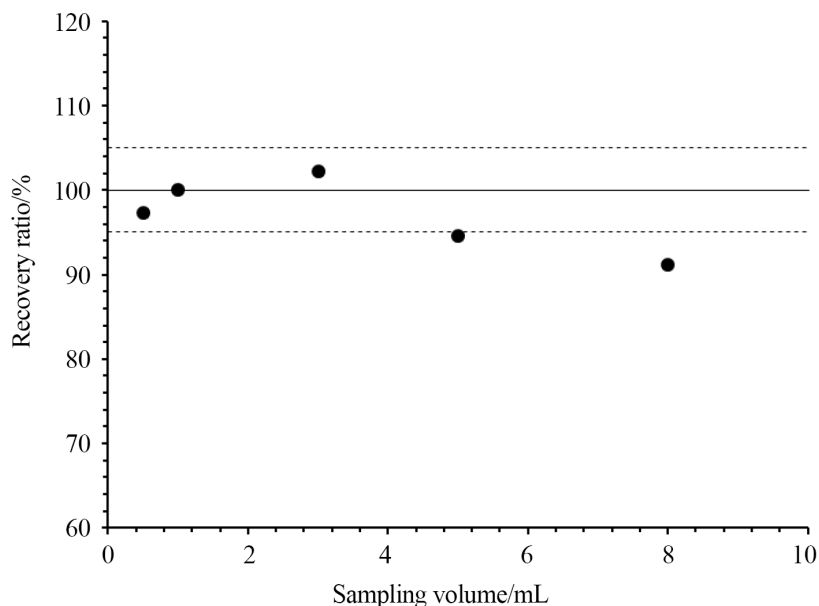


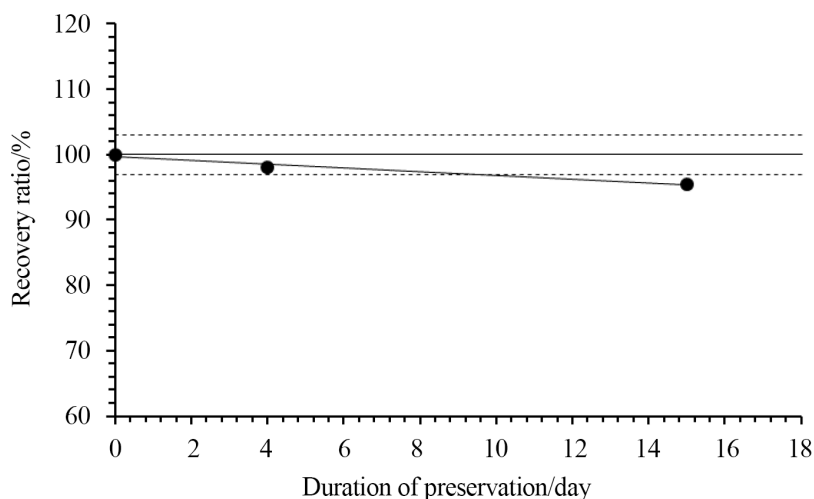
Figure 7. Effect of temperature and humidity for sampling: concentration 1983 mg/m<sup>3</sup> [422 ppm]

图 7. 温度和湿度的影响。浓度 1983 mg/m<sup>3</sup> [422 ppm]



**Figure 8.** Breakthrough for 1,2-DCP: concentration 2115 mg/m<sup>3</sup> [450 ppm]

**图 8.** 1,2-DCP 采样中穿透容量的结果。浓度 2115 mg/m<sup>3</sup> [450 ppm]



**Figure 9.** Long-term stability of 1,2-DCP in NeedlEx after sampling

**图 9.** 收集在 NeedlEx 中 1,2-DCP 的长期稳定性

NeedlEx 能够通过覆盖特富龙塞的两端来保留 1,2-DCP。在室温下保存 10 天期间, 1,2-DCP 的回收率超过 97% (图 9)。NeedlEx 可以将提取的气体保存约 10 天。

### 3.5. NeedlEx 富集低浓度 1,2-DCP

表 3 显示了 NeedlEx 的低浓度 1,2-DCP 富集结果。使用真空气体采样器在 NeedlEx 中进行的采样量为 80 mL 1,2-DCP。通过拉动气体采样器的手柄, 可以降低泵内的压力, 气体通过 NeedlEx 被吸入泵中。进行 80 mL 的采样量, 所需的时间约为 10 min。解吸过程所用的氮气量为 1 mL, 即气体被富集 80 倍。

富集气体的 GC 峰面积变大了约 80 倍。从该结果可以看出, NeedlEx 可以富集 1,2-DCP。因着样品气体易于富集, NeedlEx 适用于测量低浓度气体。



**Table 3.** Concentration of 1,2-DCP with NeedlEx  
**表 3.** NeedlEx 的 1,2-DCP 富集

采样量	80 mL	1 mL
GC 面积	980,084,250	280,810
测量结果	0.53 mg/m <sup>3</sup>	0.47 mg/m <sup>3</sup>
1 mL 的 80 mL 偏差*	11.9%	-

\*偏差 = (80 mL 的测量结果 - 1 mL 的测量结果)/1 mL 的测量结果 × 100%。

## 4. 结论

NeedlEx 可用于空气中 1,2-DCP 的采样。用 NeedlEx 解吸, 则不需要用到有毒溶剂二硫化碳和热解吸装置。NeedlEx 能够测量 ACGIH 规定的 TLV-TWA 和日本工业卫生学会规定允许的浓度。这种方法无需专业操作即可取样和富集 1,2-DCP。该方法的使用即简单又方便, 并且能满足对空气中 1,2-DCP 进行采样和测量的需求。从本论文中发现, NeedlEx 比活性炭收集管更易于操作, 并且可在更短的时间内进行分析, 以及可用于测量 12-DCP。

因此, NeedlEx 是现场操作的可期待候选之一。我们正准备进一步研究 1,2-DCP 对实际工厂中工业卫生的有效性。

## 致 谢

我们感谢日本尚美学园大学的庄发盛副教授参与本论文中文的核对与矫正工作。

## 参考文献

- [1] Kumagai, S., Kurumatani, N., Arimoto, A., *et al.* (2013) Cholangiocarcinoma among Offset Colour Proof-Printing Workers Exposed to 1,2-Dichloropropane and/or Dichloromethane. *Occupational Environmental Medicine*, **70**, 508-510. <https://doi.org/10.1136/oemed-2012-101246>
- [2] Ito, Y., Nakaya, T., Ioka, A., *et al.* (2016) Investigation of Spatial Clustering of Biliary Tract Cancer Incidence in Osaka, Japan: Neighborhood Effect of a Printing Factory. *Journal of Epidemiology*, **26**, 459-463. <https://doi.org/10.2188/jea.JE20150116>
- [3] American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 2020 Threshold Limit Value and Biological Exposure Indices (2020) Signature Publication, Cincinnati, 53.
- [4] The Japan Society for Occupational Health, Recommendation of Occupational Exposure Limits (2020-2021) (2020) *Environ Occup Health Practice*, **2**, 4. <https://doi.org/10.1539/eohp.ROEL2020>
- [5] Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan (2013) Risk Assessment Report of 1,2-Dichloropropane. [https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r985200000343ul-att/2r9852000003445r\\_1.pdf](https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r985200000343ul-att/2r9852000003445r_1.pdf)
- [6] Furuse, M., Hagiwara, M., Ono-Ogasawara, M., *et al.* (2013) A Method for Measuring 1,2-Dichloropropane in Workplace Air by Thermal Desorption-Gas Chromatography/Flame Ionization Detector. *Journal of Occupational Safety and Health*, **6**, 43-48. <https://doi.org/10.2486/josh.6.43>
- [7] Saito, Y., Ueta, I., Kotera, I., *et al.* (2006) In-Needle Extraction Device Designed for Gas Chromatographic Analysis of Volatile Organic Compounds. *Journal of Chromatography A*, **1106**, 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.048>
- [8] Kawamura, K. and Miyazawa, K. (2019) Simplified Detection Method for 1,2-Dichloropropane with Extraction Needle: Analytica Vietnam 2019 Conference, Ho Chi Minh.
- [9] Kotera, K., Matsuura, H., Kanehara, H., *et al.* (2003) Sample Preparation Using Enhanced Extraction Device (SPEED), Pittcon 2003, Orlando.
- [10] Shinwa Chemical Industries Ltd. (2021) NeedlEx. <https://www.shinwa-cpc.co.jp/ch/products/needlex/>