

车间空气中有毒物质监测规范的研究

中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所 杭世平

1980年出版的《车间空气监测检验方法》第一版,其中包括102项有毒物质,130个方法;1987年第二版中包括124项有毒物质,179个方法;常见的有毒物质基本上都有了监测方法,方法的水平也有了一定的提高。随着工农业生产的发展,新的有毒物质品种也不断增加,为了加快监测方法的研究,使监测方法更加可靠,于1986年10月由中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所同国内有关单位协作,承担了《车间空气中有毒物质监测规范的研究》“七·五”攻关专题。该专题的任务是提出一整套车间空气中有毒物质的监测规范,包括监测方法的研究、现场采样、实验室分析质量控制等各方面,以保证监测方法的可靠性、取得样品的代表性与分析结果的准确性。目标是制定车间空气中有毒物质监测研究规范(以下简称《研究规范》);制定车间空气中有毒物质监测采样规范(以下简称《采样规范》);研究标准气传递方法并应用于我国部分省市实验室的分析质量控制;研究40种有毒物质监测方法并编写《车间空气监测检验方法》第三版。

一、研究规范

《研究规范》是研究与制定监测方法的总规范,包括采样仪器的选择、滤料与固体吸附等的选择、采样效率试验方法、样品保存的稳定性试验、洗脱或解吸效率试验方法、干扰试验、方法的精密度与检测限等内容以及验证试验方法等。这些内容使监测方法的评价和指标有了明确的依据,为实现监测方法标准化提供完整的研究内容和实验途径,避免不必要的重复实验,缩短研究周期。

《研究规范》是在1982年全国车间空气监测检验方法科研协作组第五次会上提出的《几点意见》基础上形成的。1986年后协作组中承担攻关专题的8个单位又选择了41种有毒物质,结合《研究规范》中的各项规定进行试验。41种有毒物质分析方法见表1。有毒物质的选择是根据空气中不同存在形式及不同化学性质来考虑的,当然它们也是我国当前生产中常遇到的有毒物质。分析方法包括常用的大部分方法,其中以气相色谱法最多,占75%,其次为原子吸收光谱法占10%,其他分析方法合计约占15%。这里要说明的

是,等离子体发射光谱为当前同时分析多种元素的新仪器,车间空气应用较少,此次是为说明《研究规范》的适用性而特选的方法。

表1 41种有毒物质分析方法

分析方法	有毒物质
分光光度	环三亚甲基三硝胺 甲苯二异氰酸酯
荧光分光光度	硒
原子吸收光谱	铋 锡 氧化钙 三氧化二砷
等离子体发射光谱	钼
气相色谱	乙苯 乙醛 丁酮 环己酮 异丙醇 正丁醇 异丁醇 2-乙氧基乙醇 2-甲氧基乙醇 2-丁氧基乙醇 甲酸 乙酸 丙酸 丙烯酸 丙烯酸乙酯 甲酚 1,1,1-三氯乙烷 三氯乙烯 四氯乙烯 苯基氯 对二氯苯 二乙胺 丙烯酰胺 甲苯胺 二甲苯胺 对硝基苯胺 苯基氯 偏二甲肼 呋喃 四氢呋喃 甲硫醇
高效液相色谱	硫酸二甲酯 苦味酸

采样方法见表2,其中包括了微孔滤膜、玻璃纤维滤纸、活性炭、硅胶、冲击式吸收管等各种方法;而有近50%的方法采用活性炭,其次为硅胶,约占25%,其他方法合计约占25%。

表2 41种有毒物质采样方法

采样方法	有毒物质
微孔滤膜	铋 锡 氧化钙 钼 硒 三氧化二砷(滤膜用p204溶液浸泡) 苦味酸
玻璃纤维滤纸	环三亚甲基三硝胺(黑索金) 甲硫醇(滤纸浸醋酸汞)
活性炭	丁酮 环己酮 丙烯酸乙酯 1,1,1-三氯乙烷 三氯乙烯 苯基氯 对二氯苯 异丙醇 正丁醇 异丁醇 2-乙氧基乙醇 2-甲氧基乙醇 2-丁氧基乙醇 苯基氯 乙酸 乙苯 四氯乙烯 呋喃 四氢呋喃
硅胶	乙醛 甲酸(碳酸钠处理硅胶) 丙酸 丙烯酸 硫酸二甲酯 甲酚 二乙胺(氢氧化钾处理硅胶) 甲苯胺 二甲苯胺 对硝基苯胺 偏二甲肼(硫酸处理硅胶)
冲击式吸收管	丙烯酰胺 甲苯二异氰酸酯

1. 关于采样效率: 规范中规定用滤料、固体吸附剂管等采样时, 采样效率应在90%以上。经试验各种滤料的采样效率结果可以看出, 用 $0.8\mu\text{m}$ 微孔滤膜和玻璃纤维滤纸采集气溶胶样品时采样效率都可达到96%以上, 大部分在98%以上; 用经过溶液预处理的微孔滤膜和玻璃纤维滤纸采集蒸气与气溶胶共存或气体样品时, 采样效率略低且波动范围较大, 用P201浸泡液浸泡的微孔滤膜采集三氧化二砷时, 滤膜的采样效率受放置时间的影响, 个别样品采样效率在90%以下, 此结果提示我们, 《研究规范》中除对采样后样品稳定性进行实验外, 对经溶液处理滤料的使用期限及条件, 也应进行必要的观察。

活性炭为采集空气中有毒物质最常用的固体吸附剂, 所有的活性炭管都是装 $100\text{mg}20\sim40$ 目GH-1型活性炭。实验结果表明此活性炭对所试验的烃、酮、醇、酯、氯代烃等采样效率都为100%或接近100%, 说明规范中规定的应用 $100\text{mg}20\sim40$ 目活性炭采样是合适的, 也说明GH-1型活性炭能满足大多数有机化合物的采样要求。

《研究规范》对硅胶的用量规定为 $200\text{mg}20\sim40$ 目的, 本次实验大部为 $20\sim40$ 目, 用量为 200mg 或 200mg 以下, 证明此规定是基本适合的。由于硅胶为极性吸附剂, 可吸附空气中的水, 吸附水后影响被测有毒物质的采样效率, 在某些情况下需增加硅胶用量。青岛海洋化工厂生产的 $20\sim40$ 目微球粗孔硅胶经几种有毒物质采样应用效果较好, 且不易破碎。

2. 穿透容量: 活性炭的穿透容量大都在 $10\text{mg}/100\text{mg}$ 活性炭以上, 因活性炭是非极性吸附剂, 空气湿度一般对穿透容量影响较小; 活性炭对乙酸的穿透容量稍小, 但也足以满足实际工作中采升空气的要求。和活性炭相比, 硅胶的穿透容量大都比较小, 一般在 10mg 以下, 所以在用硅胶管采样时应注意穿透问题, 尤其当空气湿度及采样体积均较大时更应注意防止。

《研究规范》规定只以相对湿度在80%以上的湿气配气试验穿透容量的做法是恰当的, 这更符合实际情况, 避免某些吸附剂以干气配气可得到高穿透容量, 但在应用时却容易穿透, 给工作造成损失。

3. 解吸效率: 固体吸附剂采样后的解吸方法有溶剂解吸及热解吸, 活性炭的溶剂解吸以二硫化碳为主, 有时为提高其解吸效率, 加入少量极性溶剂, 异丙醇、正丁醇、异丁醇的解吸, 为加入少量其他醇提高解吸效率成功的例子, 单纯用二硫化碳解吸, 其解吸效率平均不到80%, 有的未能满足规范规定75%的要求; 加入1%(V/V)其他醇后解吸效率平均提高到

96%以上。

热解吸亦为解吸有机化合物常用的方法, 苯、甲苯、二甲苯都有较高的解吸效率, 本次乙苯、四氯乙烯、呋喃、四氢呋喃无论解吸效率还是变异系数都符合规范要求。

硅胶采样后的解吸多用丙酮、乙醇等溶剂, 采用水或水溶液解吸的亦不少, 解吸效率都能达到规范要求, 但有的变异系数较大超过了规范的要求。

4. 样品贮存的稳定性: 样品贮存的稳定性都较好, 除乙醛、硫酸二甲酯、二甲苯胺及甲苯二异氰酸酯稳定时间不足7天外, 其他都大于7天, 证明规范规定的7天界限是恰当的。对一般实验室, 7天保存期限足以完成分析任务; 对边远实验室, 或其他特殊要求项目, 可适当延长观察期限。

5. 关于方法的变异系数: 规范中对方法的变异系数要求小于10%, 本次方法研究中只有一个方法变异系数大于10%, 占2.4%; 变异系数为5~10%者占87.8%; 小于2%者占9.8%; 证明规范的规定是可行的。这里要说明的是, 本统计是按各方法变异系数最大值来计算的, 如按平均值, 则变异系数要小一些。本变异系数是由配制标准曲线几个浓度标准管所得, 非整个方法各步骤的总变异系数。规范中总变异系数的做法有待进一步规定。

二、采样规范

《采样规范》是根据我国当前实际提出的, 先后经参加攻关单位、全国协作组及有关部门数次讨论修改而最后完成的。规范中包括现场调查、采样点的选择、采样次数、采样持续时间、采样仪器及其校正等。以确保监测结果的准确性、代表性、可比性。

1. 采样点的选择: 要在充分细致进行现场调查后确定。规范中规定了采样点应设在有代表性的工人工作地点, 必须包括空气中有毒物质浓度最高、工人接触时间最长的工作地点。

2. 采样次数: 取决于所采样品浓度能否代表工人实际接触浓度, 因此要求在一个工作班(8小时)各采样3次, 可在工作开始1小时后进行, 以后至少每隔1小时采样一次。

3. 采样持续时间: 采样持续时间受采样仪器、分析方法与生产过程几方面因素的限制, 是一个比较复杂的问题, 也是《采样规范》重点解决的问题。经全面调查了解测算后, 规定一般采样持续时间应为15分钟, 测得结果为15分钟内的平均浓度。采样时间不足15分钟的, 如注射器、监测仪器、检气管等, 可每3分钟采样1次, 15分钟内测定5次, 算出平均值。

生产时间不足5分钟时,宜在同一采样器内连续采几次样,直到累计为15分钟。

三、标准气的传递

标准气的传递是实验室间分析质量控制的重要方法,我们以苯、甲苯、二甲苯为代表对标准气的传递方法,对传递及保存过程中的稳定性进行了全面的研究,取得了满意的结果。本工作论文于1990年4月曾在国际会议上报告,并被收入专书中出版。

1. 标准气传递方法:在进行空气中有毒物质测定时,通常都需配制该有毒物质标准气体或标准溶液,操作复杂费时,容易造成误差,且保存过程中易发生变化。本传递方法设想是,对易挥发的苯、甲苯、二甲苯或在常温为气体的氯乙烯等,以动态配气法配制一定浓度标准气,用活性炭吸附一定量有毒物质后熔封保存,制成标准管,传递至其他实验室保存备用。测定样品管时,同时热解吸标准管进行定性定量,不必每个实验室每次都配制标准气。标准管亦用作盲样,对热解吸与溶剂解吸都适合,以进行实验室间分析质量控制。

2. 标准管的稳定性:含有几至几百微克有毒物质活性炭标准管保存和传递过程中的稳定性是本工作的一项极为重要的问题,经反复试验后认为北京光华木材厂生产的GH-1型活性炭能满足这项要求,标准管的保存稳定期限在一年以上,经炎热与寒冷季节铁路运输传递效果良好。

3. 标准气的传递结果:根据1984、1986、1988、1989年全国十几个实验室四次传递结果表明,各实验室分析技术水平有了很大的提高。苯、甲苯标准管的分析结果已逐步接近标准管给定含量,绝大多数实验室误差小于20%,邻二甲苯的分析结果也相当于标准管含量的90%以上。

四、监测方法

“七·五”攻关专题组通过41种(原计划40种)

有毒物质的监测方法研究、说明《研究规范》与《采样规范》各条款的适用性;另外通过全国协作组讨论修改完整规范,并建立了监测方法,实现了规范的研究过程即逐步推广过程。

1. 概况:第三版书包括168种有毒物质,203个方法,计488千字,专题研究的大部分方法都编入此书中。书中已有68种有毒物质的97个监测方法经全国卫生标准技术委员会劳动卫生分委会评审通过为国家标准方法。至此,车间空气监测已形成由一般监测方法(收入《空气中有害物质的测定方法》书中,1974年第一版,1986年第二版)到统一监测方法(收入《车间空气监测检验方法》书中)到标准方法的逐级提高体系。

2. 分析方法:与二版书比较,三版书中气相色谱法由30.2%上升到41.4%;高效液相色谱法与极谱法也都有一定增加;而比色法却由50.8%下降至36.9%;其原因是许多化合物都是共存的,尤其有机化合物,比色法在某些情况下分离困难,而被其他方法取代。

3. 采样方法:应用微孔滤膜采集气溶胶所占比例最大,由6.1%上升至12.6%。其他几种滤料变化不大。因微孔滤膜采样后处理较简单,阻力也不太大。固体吸附剂采集气体与蒸气,活性炭应用最多,由7.1%上升至15.8%;硅胶亦由4.6%上升至9.0%;吸收管的应用有所减少,因固体吸附剂管采样方便,保存时间亦长。应用大注射器采样有所减少,但不显著,因其采样及分析都较方便,虽样品保存时间较短,在许多情况下也可发挥一定的作用。

4. 实验研究方法:监测方法的研究都采用《研究规范》中规定的实验方法和评价方法,数据完整,方法质量提高,且研究周期显著缩短。

Studies on the Technical Norms for Monitoring Toxic Substances in Workplace Air

Hang Shiping

Since the organization of the collaborative study group for sampling and analysis of toxic substances in workplace air in 1975, a number of methods have been successfully developed and a book named "Analysis of Air Pollutants

in the Workplace" was written and published by the People's Medical Publishing House in 1980. It contained 102 toxic substances with 130 analytical methods. The 2nd edition was published in 1987, 124 toxic substances with

179 methods were collected in this edition. The objective of this project was to develop a set of technical norms for monitoring toxic substances in workplace air. These include performance specifications for monitoring methods development, testing protocols and evaluation criteria were also included; sampling strategy for the field evaluation; Analytical quality control and Proficiency Analytical Testing Program in different laboratories. Specifications, protocols, and criteria should also be evaluated with 41 new toxic substances to assure their flexibility and applicability with all other toxic substances.

In the performance specifications for monitoring methods development, several different factors have been identified as necessary for testing in the laboratory and field evaluation. These include selection of sampling filters or solid adsorbents, sampling efficiency, storage stability of the samples, elution or desorption efficiency, effect of known interferences, precision and detection limit of the method.

Occupational exposure sampling strategy

is a general guide for the field evaluation, including selection of sampling points, time of sampling, sampling duration and so on.

The performance specifications for monitoring methods development and occupational exposure sampling strategy were collected in the 3rd edition of the book mentioned above. It was published in 1990, contained 168 toxic substances with 203 analytical methods. The majority of the methods that concerns the key project were collected in this edition.

Transfer of standard gases for calibration and Proficiency Analytical Testing Program are important technique for analytical quality control, there were great advances during last four years. Standard charcoal tubes of benzene, toluene and xylene were transferred to 13 participating laboratories of PAT Program to determine the analytical competence of them. According to the data reported, benzene and toluene in charcoal tubes were quantitatively recovered, while xylene, over 90% were recovered.

慢性三硝基甲苯(TNT)中毒16例死因分析

沈阳一五七医院 王宝华 王国安 孙静虹

我厂自1950~1989年间,诊断慢性TNT中毒170例死亡16例,现将其死因分析如下。

一、临床资料

1. 资料来源及一般情况

16例慢性TNT中毒死亡病例均为住院死亡。中毒诊断按国家诊断标准。疾病诊断:白血病为细胞学诊断;癌症为病理诊断,B超、血液诊断。16例均为男性,年龄43~57岁,平均50.8岁,工龄10~23年,平均16.5年,诊断至病死年限2~19年,平均6.6年。

2. 慢性TNT中毒的死因见下表。

二、讨论

1. 从16例慢性TNT中毒患者死因分析来看,死于中毒性肝病发展为肝硬化,导致肝昏迷、肝衰者9例,占56%。因此,积极采取各种保肝措施,使其尽量不发展成肝硬化,或推迟肝硬化进程,是防止慢性中毒死亡的最重要的关键。

16例慢性TNT中毒患者死因分析

死 因	死亡例数	%
中毒性肝病→		
肝硬化→肝衰	9	56
白 血 病	1	6
肝 癌	2	13
胰 癌 转 肝 癌	1	6
其 他 疾 病	3	19

此外,死于肝癌、白血病、胰癌转肝癌4例,占25%。有人发现TNT对鼠伤寒沙门氏菌属有致突变作用,本4例是否与此有关,有待进一步探讨。

2. 从死亡年龄看最小者43岁,最大57岁,平均50.8岁,与我国男性平均死亡年龄73岁相比,缩短22年多,可见加强对TNT中毒防治工作的重要性。

(本文承蒙沈阳市职业病防治院白汝义副主任医师指导,特此致谢。)