

表 1 毛细管气相色谱法测定空气中 DDS 的采样效率

样号	前管 ($\mu\text{g/ml}$)	后管 ($\mu\text{g/ml}$)	采样效率 (%)
1	0.28	0.00	100.00
2	1.52	0.01	99.35
3	2.73	0.01	99.64

2.3 干扰实验

在所选色谱条件下, DDS 保留时间为 3.95 min, 而生产环境中存在的各有机溶剂的保留时间均小于 2 min, 其生产原料二苯基二氯硅烷保留时间为 2.87 min, 均无干扰, 方法可靠。

2.4 方法的线性和检测限

在上述色谱条件下, DDS 含量为 0.1~5.0 $\mu\text{g/ml}$ 时, 线性关系很好, DDS 色谱峰面积 y 和对应质量浓度 x ($\mu\text{g/ml}$) 作标准曲线得: $y=54.97x+3.16$ $r=0.9991$, 以 3 倍噪声法求得检测限为 1.0×10^{-2} μg 。

2.5 方法的精密度和准确度

取不同质量浓度样品。加不同标样, 得系列试样, 各试样平行制备 6 份, 分别测其质量浓度, 由表 2 可见, 本法准确度高, 精密度高。

表 2 气相色谱法测定空气中 DDS 的准确度和精密度 $\mu\text{g/ml}$

样号	样品含量	加样量	测得量	回收率 (%)	CV (%)
1	0.72	0.50	1.15 $\pm$ 0.057	94.3	5.0
		1.00	1.70 $\pm$ 0.066	98.8	3.9
		1.50	2.14 $\pm$ 0.023	96.4	1.1
2	2.45	0.50	2.99 $\pm$ 0.204	101.4	6.8
		1.00	3.28 $\pm$ 0.152	95.1	4.6
		1.50	3.83 $\pm$ 0.180	97.0	4.7

2.6 样品分析

对模拟现场在不同时间, 以 0.5 L/min 的速度采样 20 L, 测得 DDS 含量范围为 0.1~2.4 mg/m^3 。

2.7 注意事项

由于甲醇有一定挥发性, 采样前后吸收管两端加上塑料帽, 密闭保存。当环境温度较高时, 吸收管可放入冰水浴中, 以减少吸收液挥发。

综上所述, 本法方便快捷、灵敏, 分离度好, 准确度高, 线性范围宽, 重现性极佳, 是分析测定车间空气中 DDS 的好方法。

参考文献:

- [1] 张翊. 二苯基二甲氧基硅烷反应速率常数求导 [J]. 有机硅材料, 2001, 15 (6): 15-16.

气袋采样气相色谱法测定呼出气中 1, 2-二氯乙烷

Gas chromatography analysis for 1, 2-dichloroethane in expired gas

王 充¹ 黄建勋², 关玉群¹, 李来玉², 胡锡珉¹, 谭炳炎¹

WANG Chong¹, HUANG Jian-xun², GUAN Yu-qun¹, LI Lai-yu², HU Xi-min¹, TAN Bing-yan¹

(1. 中山医科大学公共卫生学院, 广东 广州 510089; 2. 广东省职业病防治院, 广东 广州 510300)

摘要: 采用气袋收集工人呼出气, 经活性炭管富集、二硫化碳解吸后, 取解吸液用气相色谱测定 1, 2-二氯乙烷浓度。工作曲线 $r=0.9996$, 合并变异系数 2.5%, 平均解吸率 98.2%~102.1%, 100 mg 活性炭对 DCE 穿透容量 5.0 mg, 检测限 3.0 ng。本方法能满足卫生监测的要求, 且方便、准确。

关键词: 呼出气; 二氯乙烷; 气相色谱

中图分类号: R134.4; O623.21 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2002)05-0307-03

1, 2-二氯乙烷 (DCE) 是具有芳香气味的无色油状液体, 易挥发, 相对分子质量 98.96 相对密度 1.26 g/cm^3 , 可用于制造氯乙烯单体, 广泛应用于金属部件去油污, 作为干洗剂及粘合剂的溶剂。

研究工人呼出气中 1, 2-二氯乙烷气相色谱测定方法, 对进一步研究作业场所空气浓度与工人呼出气浓度的相互关系, 以及对工人危害程度作出评价都有重大意义, 也可作为其接触程度的监测指标。

1 材料与方法

收稿日期: 2002-01-21; 修回日期: 2002-03-06

作者简介: 王充 (1968-), 男, 讲师, 从事卫生检验的教学及科研工作。

1.1 原理

气袋采集受试者呼出气, 炭管吸附浓缩, 二硫化碳解吸, 用微量注射器抽取适量解吸液进样, 经 15% DNP 柱分离后, 用氢火焰离子化检测器 (FID) 检测, 保留时间定性, 峰面积定量。

1.2 仪器及装置

日本岛津 GC-14B 气相色谱仪, FID 检测器; HB-91C 型空气采样器 (广东省环境保护监测中心站制), XW-80 旋涡混合器; 1L 聚乙烯塑料气袋, 10 μl 注射器, 2 ml 具塞小试管, 10 ml 容量瓶; GH-1 型热解吸活性炭采样管; 规格 120 mm, Φ 4 mm, 内装 100 mg 活性炭。SPSS 计算机统计软件包。

1.3 试剂

1.3.1 1, 2-二氯乙烷 (GR); 二硫化碳 (AR, 色谱仪检查无杂质方可使用, 必要时重蒸馏);

1.3.2 1, 2-二氯乙烷标准储备液 准确称取一定量的 1, 2-二氯乙烷, 用二硫化碳稀释成 40.25 mg/ml 。

1.3.3 1, 2-二氯乙烷标准应用液 取储备液, 依次稀释成质量浓度为 A 液: 4.025 mg/ml ; B 液: 0.4025 mg/ml ; C 液: 0.04025 mg/ml 。

1.4 分析步骤

1.4.1 呼出气的采集及富集 将受试者带离现场至空气干净处, 嘱其平静呼吸 5~6 次, 然后长吐一口气, 再将肺内残余

气体尽量呼入准备好的2 L(两个气袋串联)的采气袋中,呼气时捏住鼻子,避免受试者呼气时不自主吸入空气。采样完毕后即将采气袋密封,然后用空气采样器以0.3 L/min的流速,将气袋中的呼出气抽入活性炭采样管,吸附富集,记下抽气时间,带回实验室。

1.4.2 车间空气的采集及富集 设置采样点,锯开炭管的两端,垂直连接在采样器上,以0.5 L/min流速抽取5 L空气。

1.4.3 空白呼出气的采集及富集 选择10名不接触1,2-二氯乙烷人员,呼出气的采集及富集同1.4.1。

1.4.4 色谱条件 色谱柱:2.0 m×3.0 mm 不锈钢柱,15% DNP;柱温:85℃,汽化室及检测器温度为170℃,RANGE:10²;载气:高纯氮120 kPa。数据处理机:WIDTH(sec):5, SLOPE(μV/min):300,ATTEN:3, SPEED:5 mm/min。

1.4.5 标准曲线的绘制 取质量浓度分别为40.25, 402.5, 4025 μg/ml的标准应用液(C, B, A液)1 μl进样,测量保留时间及峰面积,每种应用液重复6次,取峰面积平均值,得回归方程: $y=693.04+392.11x$;相关系数 $r=0.9996$ 。

1.4.6 样品的解吸和测定 将采集后的活性炭移至具塞小试管中,各加1 ml的二硫化碳,在旋涡混合器上振荡5 min,放置30 min,取解吸上清液1 μl,在标准曲线同样条件下进行色谱分析。

1.4.7 计算 由回归方程计算出38例工人呼出气中1,2-二氯乙烷的浓度范围为3.32~8.68 mg/m³,作业场所空气浓度范围为6.30~8.29 mg/m³,非接触1,2-二氯乙烷人员呼出气中未检出1,2-二氯乙烷。

2 结果与分析

2.1 柱温和载气压力的选择

载气压力和柱温的选择以高的检测灵敏度,较短的检测时间,分离效果好,干扰少,精密度和线性关系好为原则。本法柱温在40~100℃,载气压力80~140 kPa的范围内进行优选。选择结果柱温为85℃,载气压力为120 kPa,在此条件下,1,2-二氯乙烷的保留时间为3.37 min。

2.2 干扰试验

研究在柱温85℃下,选工厂中常用溶剂并与1,2-二氯乙烷沸点相近的三氯乙烯、醋酸丁酯、二甲苯、溶剂二硫化碳进行干扰试验,结果对测定无干扰。各组分与二氯乙烷及相邻组分间的分离度较好。与二氯乙烷相差最近的三氯乙烯可较好分离。保留时间:溶剂二硫化碳为1.3 min;二氯乙烷3.35 min;三氯乙烯4.4 min,醋酸丁酯5.3 min,邻二甲苯为7.3 min,见图1。

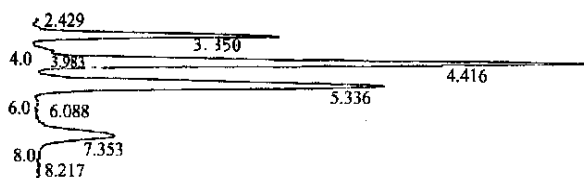


图1 1,2-二氯乙烷色谱图

2.3 精密度的试验

将A、B、C3种标准溶液进样1 μl,每种标准液重复测定6次,并进平行样测定,结果经统计学处理,合并变异系数为2.5%,工作曲线相关系数0.9996,见表1。

表1 精密度的试验结果

浓度 (μg/ml)	峰面积均值 (μV)	标准差 (s)	变异系数 (CV%)	合并变异系数 (CV%)
4025	1498.312	15.07555	1.01	
402.5	151.536	3.977.91	2.63	
40.25	15.397	514.5	3.34	2.5

2.4 准确度的试验

分别在采样管(Φ=4 mm)中加入高低浓度的1,2-二氯乙烷,用电吹风加热后用注射器吹入气袋(在注射器一端串联一炭管以吸附空气中的杂质),换另一炭管接气袋出口,用空气采样器以0.3 L/min抽出气体,用二硫化碳解吸,进样1 μl检测,结果见表2。

表2 准确度的试验结果

1,2-二氯乙烷	例数	加标量 (μg/μl)	回收量平均值 (μg/μl)	回收率 (%)
高浓度	6	0.4025	0.3953	98.2
低浓度	6	0.04025	0.04110	102.1

2.5 炭管穿透容量

用静态负压配气法配制4倍卫生标准的1,2-二氯乙烷标准气,相对湿度大于90%,把100 mg活性炭管接到标准气的出口处,以0.5 L/min流量通过炭管,在炭管出口端用色谱仪进行连续监测,当采样至100 min时,测到1,2-二氯乙烷色谱峰,经计算,炭管对1,2-二氯乙烷的穿透体积为50 L,穿透容量为5.0 mg/100 mg活性炭,可满足一般情况下的采样要求。

2.6 敏感度和最小检测量

当仪器调至最佳条件,进样1 μl检测限为 $3 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ 。

3 小结

本法探讨GH-1型国产活性炭采集呼出气及空气中1,2-二氯乙烷,用二硫化碳解吸,解吸液用气相色谱分析。3种浓度的精密度的测定合并变异系数为2.5%,最低检测限为3 ng,苯、四氯乙烯、三氯乙烯、甲苯、二甲苯等共存物均不干扰测定,通过现场采样分析,效果较好,可用于空气及呼出气卫生监测。

参考文献:

- [1] 李来玉. 1,2-二氯乙烷职业中毒近十年的研究概况[J]. 中国职业医学, 1999, 26(6): 44-46.
- [2] 叶伟. 呼出气中1,2-二氯乙烷含量测定意义的探讨[J]. 职业卫生与病伤, 1986, (1): 40-42.
- [3] 王斌, 崔九恩, 韩克勤. 呼出气中挥发性有机污染物的采样和分析方法[J]. 卫生研究, 1996, 25(2): 92-94.

(下转第317页)

一起甲硫醇中毒事故调查

Analysis on a case of methanethiol poisoning accident

张华东, 罗书全, 于友建

ZHANG Hua-dong, LUO Shu-quan, YU You-jian

(重庆市疾病预防控制中心, 重庆 400042)

摘要: 就一起再生液化气泄漏导致周围学校师生及居民中毒事故调查, 经现场及实验室分析, 确定为甲硫醇中毒。

关键词: 甲硫醇; 中毒

中图分类号: O623.81; R135.1 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2002)05-0317-01

2001 年 4 月, 重庆某县发生了一起以甲硫醇为主的中毒事故, 调查分析如下。

1 中毒经过

2001 年 4 月 8 日下午 4 时, 该县某液化气站一废弃 2 年的再生液化气反应罐阀门被盗, 导致罐内部分残留物逸出, 空气中出现一种强烈臭味, 于 4 月 9 日上午 8 时被发现将阀门堵住。4 月 9 日下午 4 时处于气站下风侧的镇中学 1 名学生出现恶心、头晕、双侧颞部胀痛、呕吐。紧接着有 8 名学生出现类似症状入院, 至 4 月 10 日在校的 776 名师生中又有 197 名学生、2 名教师和周围 1 名居民出现头痛、头晕、恶心、呕吐症状, 其中 31 人入院治疗。学校被迫停课。

2 临床资料

中毒者中多数不适者脱离环境后好转, 有 31 名入当地县医院治疗, 入院时均有头痛、头晕、双侧颞部胀痛、恶心、呕吐等表现, 经查体其中 19 人肺部可闻及细湿啰音, 6 人有轻微手部震颤, 1 人眼球水平性、旋转性震颤。辅助检查: 21 人胸片出现肺纹理增粗, 13 人出现双下肺部斑片状阴影; 血常规 WBC 及肝功能检查未见异常; 心电图有 6 人发现右束支传导阻滞。入院后及时给予抗感染、镇静、激素(肺部有改变者)等对症处理, 1 周后中毒者相继恢复正常出院。

3 现场调查

3.1 该气站建站时未经卫生部门审批, 建在离学校仅 50 m 的上风侧, 所有工作人员均不知生产所用原材料及产生的气体对人体有危害。再生液化气生产工艺: 凝析油(天然气脱硫

前的废弃物)+柴油+碳粉 $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ C₅ 为主的烷烃类气体。

3.2 4月8日液化气罐阀门被盗, 罐内气体逸出, 部分原材料随站内排水沟外流, 污染了排水沟及两侧土壤, 4月10日气站周围及学校内仍觉有强烈的臭味, 经检测: H₂S 未检出, CO 浓度为 1.5~2.5 mg/m³, 在气站及学校内的空气、气罐的残留液、排水沟两侧污染的土壤中经质谱分析检出甲硫醇。

4 讨论

甲硫醇相对分子质量为 48.11, 密度 0.866 5, 不溶于水^[1], 本品有强烈臭味, 嗅阈为 0.1~0.3 μg/m³, 极小浓度就会产生反射性恶心、头痛等症状; 在较高浓度下作用于中枢神经系统可产生痉挛、麻痹, 呼吸停止而死亡, 其作用类似于 H₂S。目前尚无国家卫生标准, 有关的中毒事故报道也少, 前苏联规定大气中浓度为 9×10⁻⁶ mg/m³, 一次性大气中最大浓度为 0.1 mg/m³。

从本次中毒人群的临床表现看, 主要以神经刺激症状(头晕、头痛、恶心、呕吐等)、胸部 X 线和心电图改变为主。据报道^[2], 甲硫醇中毒除可引起神经刺激症状外, 也可引起中毒性肺水肿、心肌损伤等, 这与本次中毒病例的临床表现一致。从中毒的病因看, 虽然此次调查未能测出甲硫醇的浓度, 但在空气、气罐的残留液及排水沟两侧污染的土壤中检出甲硫醇, 加上阴雨天气等原因在空气中扩散较慢, 在长时间内甲硫醇处于较高浓度, 导致中毒的人较多。

导致此次中毒事故的主要原因是: (1) 气站选址不符合要求, 尤其不能建在人口密集地区; (2) 建站时未进行职业危害预评价, 甚至气站的所有工作人员均不清楚本生产可能产生的有毒有害气体的种类及其危害; (3) 一些小规模乡镇企业仅注重短期经济效益, 忽视安全管理工作, 是导致事故发生的原因。

参考文献:

- [1] H. B. 拉扎列夫. 工业生产中的有害物质手册 [M]. 化学工业出版社, 1988. 655-657.
- [2] 翟明芬. 急性甲硫醇中毒 4 例报告 [J]. 中国工业医学杂志, 1998, 11 (6): 360.

(上接第 308 页)

- [4] 陈寿椿. 呼出气中工业毒物的生物监测 [J]. 工业卫生与职业病, 1985, 11 (4): 217-220.
- [5] 常元勋. 1, 2-二氯乙烷的劳动卫生调查 [J]. 中华劳动卫生职业

病杂志, 1987, 5 (6): 350-352.

- [6] Wellace L. Monitoring individual exposure assessments of VOCs in breathing zone air, drinking water, and exhaled breath [J]. Environ Inter, 1982, 8: 269.