

突发事件现场有毒气体检测方法评价

张瑜¹, 史黎薇², 吴宜群³, 任改英², 井海宁², 孙承业^{1*}

(1. 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 北京 100050 2. 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100050 3. 中国疾病预防控制中心, 北京 100050)

摘要: 目的 评价检气管法和便携式电化学气体检测仪测定有毒气体在突发中毒事件现场的适用性和局限性。方法 通过实验方法对两种方法检测常见有毒气体的精密度、准确度进行了定量评估。并结合文献, 对常用现场气体检测方法进行了介绍。结果 检气管法检测氨气、一氧化碳、硫化氢的准确度分别为 2.9%~17.1%、10.2%~22.6%、2.0%~12.0%, 精密度为 5.1%~8.4%、2.5%~10.0%、3.1%~9.6%; 便携式电化学气体检测仪的准确度分别为 1.2%~8.2%、0.1%~0.8%、2.0%, 精密度为 2.3%~7.9%、1.0%~3.1%、10%。结论 推荐检气管可作为有毒气体如氨、一氧化碳、硫化氢等中毒应急定性、半定量检测的首选方法; 便携式电化学气体检测仪可作为单一气体中毒时低浓度定量、半定性检测的首选方法; 不分光红外线气体分析仪法作为一氧化碳的首选应急检测方法。

关键词: 硫化氢; 氨气; 一氧化碳; 气体检测管装置; 便携式电化学气体检测仪; 应急

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-221X(2010)05-0339-04

Evaluation on test methods of poisonous gas in accident site

ZHANG Yu, SHI Liwei, WU Yiqun, REN Gaiping, JING Haining, SUN Chengye*

(1. National Institute of Occupational Health and Poison Control Chinese Center for Disease Control and Prevention Beijing 100050 China 2. Institute for Environmental Health and Related Product Safety Chinese Center for Disease Control and Prevention Beijing 100050 China 3. Chinese Center for Disease Control and Prevention Beijing 100050 China)

Abstract: Objective To evaluate the applicability and limitation of gas detection tube and portable electrochemical gas detector in identifying type and concentration of toxic gases in accident site. Methods Various common toxic gases were determined by gas detection tube and portable electrochemical gas detector and the precision and accuracy of the two methods were all calculated for quantitative assessment. Additionally other toxic gas rapid analytic methods were also introduced on the basis of literature research. Results The accuracies of gas detection tube in determination of NH_3 , CO and H_2S varied in the range of 2.9%–17.1%, 10.2%–22.6% and 2.0%–12.0%, the precisions varied in the range of 5.1%–8.4%, 2.5%–10.0% and 3.1%–9.6%, respectively. Whereas the accuracies of portable electrochemical gas detector varied in the range of 1.2%–8.2%, 0.1%–0.8% and 2.0%, and the precisions varied in the range of 2.3%–7.9%, 1.0%–3.1% and 10%, respectively. Conclusion It is suggested that gas detection tube should be a preferred method for NH_3 , CO and H_2S qualitative or semi-quantitative determination in emergencies. Portable electrochemical gas detector is a preferred method for analyzing the single gas quantitative or semi-quantitative determination at low concentrations while nondispersive infrared (NDIR) gas analysis may be used as a preferred method for carbon monoxide emergent detection.

Key words: hydrogen sulfide; ammonia; carbon monoxide; gas detector tube; portable electrochemical gas detector; emergency

毒物快速检测是突发中毒事件现场确定调查方向、明确病因、制订应急处理及诊治方案的基础^[1]。选择快速有效的有毒气体检测方法, 确定有毒气体性质和浓度是中毒应急工作的重点之一。快速气体检测方法有检气管法、便携式电化学检测法、便携式红外光谱仪法、便携式 PID 检测法、便携式 GC 法和便携式 GC-MS 法等。市场上此类仪器很多, 并已经在

卫生、环境、安全生产等领域得到了应用, 此类气体检测方法的原理不同、使用方法各异、价格差别巨大, 各自在一定领域内得到应用, 尚未报道对此类仪器或方法用于突发中毒事件应急领域的评价。检气管法和便携式电化学气体检测仪以其快速、简便的特点对快速检测有毒气体有一定优越性, 是目前比较常用的方法。因此本研究选定检气管和便携式电化学气体检测仪对常见毒物进行实验室定量评价研究。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

可见分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司

收稿日期: 2010-03-10

基金项目: 科技部国家科研院所社会公益研究专项中毒事件预警、应急和控制技术研究 (2004DIB1J37)

作者简介: 张瑜 (1981-), 女, 医师。

* 通讯作者, E-mail: pccsur@smail.com

司)、一氧化碳便携式红外线气体分析仪(北京市华云分析仪器研究所)、便携式电化学气体检测仪(法国奥德姆仪器设备有限公司)、氨气分析仪(美国热电公司)、硫化氢检气管(2~50, 0~5 000, 50~1 000 mg/m³)、氨气检气管(2~50, 10~300 mg/m³)、一氧化碳检气管(10~200, 20~600, 50~1 000 mg/m³)、密闭玻璃实验舱、聚氟乙烯气体采样袋、采样泵。

氨水、硫酸、二氯化汞、碘化钾、氢氧化钠、酒石酸钾钠、氯化铵、硫酸镉、聚乙烯醇磷酸铵、对氨基二甲基苯胺、三氯化铁、磷酸氢二铵、碘酸钾、硫代硫酸钠、碘化钾、硫化钠、一氧化碳高纯气体(99.9%)、硫化氢标准气体(99.9%)、高纯氮气(99.9%)。

1.2 清洁密闭玻璃实验舱和采气袋

本实验测定的有毒气体硫化氢和氨气属于还原性气体,自身不稳定,易发生自衰和壁吸附等效应,故在配气前清洁密闭玻璃实验舱,使用氮气清洁采气袋,以去除颗粒物或其他干扰气体。

1.3 流量校准

采样前,先使用皂膜流量计校准气体采样装置(将气泡吸收管与采样泵相连的装置)的流量,然后使用已校准的气体采样装置采样,同时注意校准流量与使用流量相近,计算公式见(1)、(2)。每次采集双份样品进行平行测定。

$$Q = \frac{V_0}{t} \quad (1)$$

式中:Q—校准流量, L/min; V₀—标准状况下的采样体积, L; t—采样时间, min。

$$V_0 = V \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{t+273} \quad (2)$$

式中:V—标准状况下的采样体积, L; V—采样体积, L; t—采样时的空气温度, °C; T₀—标准状况下的绝对温度, 273 K; P—采样时的大气压, kPa; P₀—标准状况下的大气压力, 101.3 kPa。

1.4 标准浓度值的确定

分别用国际标准测定方法测定发生气体的浓度作为标准值。其中化学法测得的2种有毒气体的曲线分别为氨气 BS=0.0145, r=0.9998; 硫化氢 BS=0.1023, r=0.9995。一氧化碳的不分光红外线气体分析仪法的误差小于1%,精密度变异系数小于1%。

1.5 配气

3种有毒气体均采用静态配气法,其中氨气在密

闭玻璃实验舱中配制,一氧化碳和硫化氢在气体采样袋中配制(在通风橱中操作)。氨气:分别取0.07 mL 0.35 mol/L和0.56 mol/L氨水加入1.5 m³密闭玻璃实验舱中,加热使之完全挥发,密封密闭玻璃实验舱后用风扇混匀,分别得到浓度为10、50、80 mg/m³的氨气气体。一氧化碳:采用一氧化碳高纯气体作为原料气体,氮气作为稀释气体,在气体采样袋中混匀并配制浓度分别为22.5、111.8、193.8、441、2 093 mg/m³的一氧化碳气体。硫化氢:采用硫化氢高纯气体作为原料气体,氮气作为稀释气体,在气体采样袋中混匀并配制浓度分别为10、173.8、297.96 mg/m³的硫化氢气体。

1.6 快速检测方法与国家标准方法测定值的比对

待密闭玻璃实验舱或气体采样袋中浓度达到稳定后5~10 min,使用校准过的气体采样泵,以500 mL/min的流量采气约6 min,按照国家标准方法分别测定密闭玻璃实验舱中的氨气^[2]、采气袋中的一氧化碳^[3]和硫化氢气体浓度^[4],作为标准值,同时用快速检测方法重复测定各有毒气体6次^[5]。将测定结果,与标准方法测定结果进行比对,分别按下式计算每种方法的准确度、精密度和测定时间。

准确度用相对误差(A%)表示,计算公式:

$$A\% = \frac{|\bar{x} - s|}{s} \times 100\% \quad (3)$$

式中: \bar{x} —该方法测定结果的平均值, s—标准方法测定结果的平均值。

精密度用变异系数(CV)表示,计算公式:

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:σ—标准偏差, \bar{x} —测定结果的平均值。

测定速度为测定6次求平均值。

2 结果

2.1 准确度实验

配制3种浓度不同的气体,分别用快速检测方法和国标方法对发生的待测气体测定。每个浓度平行测定6次,计算方法的准确度,测定结果见表1、2。

2.2 精密度实验

配制3种浓度不同的气体,分别用快速检测方法和国标方法对发生的待测气体测定。每个浓度平行测定6次,计算方法的精密度,测定结果见表3。

3 讨论

依据相关资料统计分析,我国最常见的有毒气体前三位分别是氨气、一氧化碳、硫化氢。现有卫生标准规定了工作场所中氨气、一氧化碳、硫化氢的各项

表 1 检气管法准确度测定结果 (n=6)

mg/m³

浓度范围	硫化氢			氨气			一氧化碳		
	标准法	检气管	A%	标准法	检气管	A%	标准法	检气管	A%
低浓度	10.0	10.2	2.0	8.2	9.6	17.1	22.5	17.5	22.0
中浓度	173.8	182.3	5.0	42.1	41.2	19.0	111.8	91.7	18.1
	—	—	—	—	—	—	193.8	150.0	22.6
	—	—	—	—	—	—	441.0 (20~600)	428.3	22.3
	—	—	—	—	—	—	441.0 (50~1 000)	495.0	10.2
高浓度	298.0 (0~5 000)	315.0	6.0	76.4	74.2	2.9	2 093.0	2 350.0	12.2
	298.0 (50~1 000)	335.0	12.0	—	—	—	—	—	—

表 2 便携式电化学气体检测仪法准确度测定结果 (n=6)

mg/m³

浓度范围	硫化氢			氨气			一氧化碳		
	标准法	电化学	A%	标准法	电化学	A%	标准法	电化学	A%
低浓度	10.0	9.8	2.0	8.2	8.0	2.4	22.5	22.9	1.8
中浓度	173.8	/	/	42.1	41.6	1.2	111.8	111.5	0.3
	—	/	/	—	—	—	193.8	193.7	0.1
	—	/	/	—	—	—	441.0 (20~600)	—	—
	—	/	/	—	—	—	441.0 (50~1 000)	442.0	0.2
高浓度	298.0 (0~5 000)	/	/	76.4	82.7	8.2	2 093.0	/	—
	298.0 (50~1 000)	/	/	—	—	—	—	—	—

注: /表示超出检测范围, 未测定。

表 3 检气管法、便携式电化学气体检测仪法精密度测定结果

CV%

有毒气体名称	检气管法			便携式电化学气体检测仪法		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
硫化氢	9.6	3.8	3.2	10.0	/	/
氨气	8.4	6.6	5.1	5.5	2.3	7.9
一氧化碳	10.0	4.7	9.2	3.1	1.0	1.0

注: /表示超出检测范围, 未测定。

接触限制标准, 依照此限值和实验可行性选取每种气体的测定浓度, 从而优化实验设计。以氨气为例, 氨气 PC-MAC为 20 mg/m³, PC-SIEL为 30 mg/m³, IDLH为 360 mg/m³, 因此理论上满足氨中毒检测要求的量程必须涵盖 20~360 mg/m³ 浓度范围, 但由于目前市场上所能提供的氨气检气管的量程有 2~50 mg/m³ 和 10~300 mg/m³ 两种, 便携式电化学气体检测仪的量程为 0~76 mg/m³, 因此在满足实验要求的前提下, 结合氨气的卫生标准, 优化配气的设计, 选择两种类型检气管以及便携式电化学气体检测仪均能进行检测和评价的浓度作为待测浓度 (选取检气管量程的两端点、交叉点)。因此本研究选定了 10、50 和 80 mg/m³ 作为待测浓度来评价检气管法和便携式电化学气体检测仪法的准确度和精密度。一氧化碳和硫化氢也按照此原则选取, 分别为 20、200、500、2 000 mg/m³ 和 10、50、400 mg/m³。值得指出的是, 实际配气所能得到的是待测定浓度附近的数值, 而不能完全一致。

科学性、可操作性和可及性等主要方面来评价。其中, 适用性、可操作性主要从方法满足中毒应急检测需求的角度构建评价指标, 适用性主要包括检测限、检测范围、检测毒物种类等; 可操作性主要包括全程操作时间、操作的难易程度、仪器的便携性、试剂的可获得性、试剂的稳定性等。科学性主要指从方法的性能指标的角度构建评价指标, 主要包括准确度、精密度、干扰等。可及性主要从卫生经济学角度构建评价指标, 主要包括价格、使用寿命 (零配件的使用期限、维护) 等。

从检测限和检测范围分析, 检气管法可基本满足 MAC、PC-TWA、PC-SIEL、IDLH的半定量检测; 便携式电化学气体检测仪可满足多种气体的 MAC、PC-TWA、PC-SIEL的定量检测, 从以上数值分析检气管法可用于不同浓度的气体检测, 便携式电化学气体检测仪适用于较低浓度的气体检测, 但难以满足 IDLH浓度测定。

从准确度和精密度分析, 检气管法测定有相应的标准要求 (GB7230-1987), 规定在测定范围 1/3以

下浓度的试验气体检验时,测定值的相对误差在 $\pm 35\%$ 以内,测定值的平均值相对误差在 $\pm 25\%$ 以内,而在测定范围 $1/3$ 以上浓度的试验气体检验时,测定值的相对误差在 $\pm 25\%$ 以内,测定值的平均值相对误差在 $\pm 15\%$ 以内,并要求方法的精密度(RSD) $\leq 10\%$ 。电化学气体检测仪无统一技术要求。本实验结果中检气管检测氨气、一氧化碳、硫化氢的准确度分别为 $2.9\% \sim 17.1\%$ 、 $10.2\% \sim 22.6\%$ 、 $2.0\% \sim 12.0\%$,精密度为 $5.1\% \sim 8.4\%$ 、 $2.5\% \sim 10.0\%$ 、 $3.1\% \sim 9.6\%$ 。便携式电化学气体检测仪的准确度分别为 $1.2\% \sim 8.2\%$ 、 $0.1\% \sim 0.8\%$ 、 2.0% ,精密度为 $2.3\% \sim 7.9\%$ 、 $1.0\% \sim 3.1\%$ 、 10% 。显示不同量程的检气管和便携式电化学气体检测仪的准确度和精密度均可满足应急检测中有毒气体检测的要求。由于便携式电化学气体检测仪法准确度可达到 1% ,是定量方法;而检气管法其准确度要求是 $25\% \sim 35\%$,精密度要求是 10% ,是半定量方法。因此便携式电化学气体检测仪在准确度、精密度上优于检气管,适用于对定量要求高的应急需求,如现场分区、个体防护的选用等。从全程操作时间分析,二者均为数秒钟或数分钟,可满足快速的应急需求。从价格分析,检气管法较便宜($1 \sim 2$ 元),便携式电化学气体检测仪法价格适中($1 \sim 2$ 万元)。从使用寿命分析,二者均为 $1 \sim 2$ 年。

因此二者是目前适用性、科学性、可操作性和可及性均较好的方法。此外,便携 PD 气体检测仪法、便携 FID 气体检测仪法、便携式红外光谱法、便携式 GC 法和便携式 GC/MS 法等也各有不同的优缺点。相对检气管法和便携式电化学气体检测仪,具有更好的科学性和可操作性,但由于此类仪器价格较昂贵,

可及性和适用性较差。展望未来,此类方法随着应用研究、分析方法研究和成本的降低可望在中毒控制领域得到应用。

研究结果表明检气管法和便携式电化学气体检测仪作为目前用于有毒气体检测的两类快速检测方法,在应用时具有与标准方法基本一致的检测结果,准确度和精密度可满足应急需要,检测时间短,使用寿命长,价格便宜。可用于突发有毒气体如氨气、一氧化碳、硫化氢中毒的快速检测。其中,检气管法可选择类型多,量程宽,价格相对便宜;便携式电化学气体检测仪法操作简便,能够动态监测环境中有毒气体浓度变化,价格相对较高,传感器可选择类型多,适用于低浓度中毒的测定。推荐检气管作为挥发性物质及有毒气体如氨、一氧化碳、硫化氢等中毒应急现场的定性、半定量检测的首选方法。便携式电化学气体检测仪法可作为单一气体中毒时低浓度定量、半定性检测的首选方法。此外,本研究设计中使用不分光红外线气体分析法(GB/T 18204.23-2000)作为一氧化碳气体的标准方法,实际上,此仪器现已有便携式的仪器,各项指标均可满足应急需求,准确度和精密度优于检气管法;和便携式电化学气体检测仪相比,检测范围更宽,读数稳定,价格也较便宜,可推荐作为一氧化碳的首选应急检测方法。

参考文献:

- [1] 孙承业. 毒物危害现状和救援中急需解决的问题 [J]. 中国医刊, 2004, 39 (1): 7-9.
- [2] GB/T 18204.25-2000 纳氏试剂比色法 [S].
- [3] GB/T 18204.23-2000 不分光红外线气体分析法 [S].
- [4] GB 1742-89 聚乙烯醇磷酸氨亚甲基蓝比色法 [S].
- [5] GB 7230-1987 气体检测管装置 [S].

欢迎订阅《中国工业医学杂志》

主管单位: 中华人民共和国卫生部 主办单位: 中华预防医学会 沈阳市劳动卫生职业病研究所

本刊主要内容: 职业病、工作相关疾病、劳动卫生基础研究和实验研究的科研论著、综述、讲座、调查报告, 职业病及职业因素所致疾病、生活中毒、农药中毒、药物中毒的预防、急救、诊断、治疗、护理的临床病例报道、经验总结等。

本刊主要栏目: 论著、专题交流、临床实践、调查报告、综述、讲座、专家论坛、病例报告、监测与检验、劳动卫生管理、卫生评价、尘毒防治等。

订阅方式: 邮发代号 8-215 全国各地邮局均可订阅。本刊为双月刊, 每期定价 6.00 元, 全年定价 36.00 元 (含邮费)。2011 年征订工作现已开始, 订阅者可随时与本刊编辑部联系。款到即寄发票。本刊现存少量过刊期刊, 需要者也可随时联系订阅。

邮局汇款

收款人: 中国工业医学杂志编辑部

地址: 沈阳市铁西区南十一西路 18 号 (邮编: 110024)

电话: 024-25731414

银行汇款

账户: 中国工业医学杂志编辑部

开户行: 交通银行沈阳分行铁西办事处 (邮编: 110021)

账号: 21111203012015204308