



图3 分离实验色谱图

3.5 解吸时间的选择

配制6支同一含量的甲醇硅胶管进行解吸时间实验,分别解吸30、60、120、180 min及22 h测定。每两组检测结果进行配对样品 t 检验,30 min与60、120、180 min的检测结果进行配对样品 t 检验,差异无统计学意义($P>0.05$)。选择解吸时间为30 min。30 min与22 h的检测结果进行配对样品 t 检验,差异有统计学意义($P<0.05$),因此解吸过的样品需要当天分析完成,不能放置过夜。

本方法选用乙醇替代水作为解吸溶剂测定空气中的甲醇,能够解决水对毛细管色谱柱出峰的影响,提高色谱柱和检测器的使用寿命。乙醇对甲醇解吸率为94.4%,且方法标准曲线方程的相关系数 r 为0.999 8,方法的检出限为0.64 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。采样体积为1.5 L的最低检出浓度为0.43 mg/m^3 ,方

法精密度 $RSD\leq 2.3\%$,方法准确度为99.8%,17种醇类、酮类、酯类、芳香类等可能共存物质对测定没有干扰。各项指标符合《职业卫生标准制定指南》(GBZ/T210.4—2008)的要求。乙醇作为解吸溶剂其毒性小、溶解能力强、无异臭味,应用于工作场所中甲醇检测是可行的,值得推广应用。

参考文献:

- [1] GBZ/T160.48—2007, 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物[S].
- [2] GBZ/T210—2008, 职业卫生标准制定指南 第4部分: 工作场所空气中化学物质的测定方法[S].
- [3] 陈平, 陈振为. 毛细管气相色谱法测定空气中的甲醇[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(7): 1813-1815.

工作场所空气中二氧化硫浓度直读检测方法研究

Study on direct reading method for determination of sulphur dioxide concentration in air of workplace

侯文胜, 张丽芳, 辛颖, 董定龙, 徐密娟, 时佳, 梁戈清

(中国石油天然气集团公司中心医院职业卫生技术服务中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 在实验室配制一定浓度的二氧化硫(SO_2)标准气系列,使用泵吸式便携 SO_2 气体检测仪建立二氧化硫的最佳检测方法,将建立的检测方法用于工作场所空气中 SO_2 的测定,同时使用国家标准方法对 SO_2 进行现场采样和实验室分析,比较直读检测方法和国家标准方法的拟合程度,分析直读检测方法的适用性。结果显示,标准状况下,使用泵吸式便携 SO_2 气体检测仪检测 SO_2 的最低浓度为0.12 mg/m^3 ,定量下限为0.95 mg/m^3 。 SO_2 浓度在0.95~94.84 mg/m^3 之间具有较高的准确度和精密性。与国家标准方法的检测结果相

比,两者检测结果相对偏差为2.4%~5.7%。直读检测方法能够应用于工作场所空气中 SO_2 浓度的测定,并具有快速、准确、方便等优点。

关键词: 工作场所; 二氧化硫(SO_2); 直读检测; 便携式仪器

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2019)02-0139-04

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2019.02.022

二氧化硫(SO_2)对呼吸道黏膜和眼睛具有强烈的刺激作用。国家对工作场所中 SO_2 浓度的职业限值有严格的规定,但是由于测定方法存在局限性,给监测工作带来很大困扰。迄今为止国内采用的测定空气中 SO_2 的方法可分为以下几类:分光光度法、原子吸收光谱法、离子色谱法、现场仪器检测法^[1-7]。由于离子色谱仪和 SO_2 自动分析仪价格比较昂贵,原子吸收光谱法和二苯碳酰二肼分光光度法操作繁琐,所以

收稿日期: 2018-11-08; 修回日期: 2019-01-03

基金项目: 2016年廊坊市科学技术研究与发展计划(第一批)自筹经费项目(2016013032)

作者简介: 侯文胜(1979—),男,主治医师,硕士研究生,从事职业卫生检测与评价。

通信作者: 梁戈清,主任医师, E-mail: 165035199@qq.com。

使用率均不高,大多数人采用甲醛缓冲液-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法和四氯汞钾-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法检测空气中的SO₂^[8]。但这两种方法在使用过程中也有弊端:(1)使用剧毒药品四氯汞钾和毒性较大的甲醛,不但长距离运输不便,而且易造成对环境和人员的潜在危害;(2)显色过程中,对时间、温度要求较严格,若样品数量较多,很难达到质量要求。(3)现场采集空气样品时,需要携带大量多孔玻板吸收管和吸收液,不便运输。针对这些问题,我们建立了直读仪器现场检测方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

GASTIGER2000 泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪(深圳市万安迪科技有限公司),RCS2000-A 计算机自动配气系统(北京金讯电子有限公司),722G 可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司),QC-4S 大气采样器(北京市劳动保护科学研究所)。SO₂ 标准气:1 425 ppm (3 793.68 mg/m³),中科质检生物 201708320;CO 高纯气:≥99.9%,中科质检生物 201708325;NO 高纯气:≥99.9%,中科质检生物 201708326;NO₂ 高纯气:≥99.9%,中科质检生物 201708327;以上气体均由北京兆格气体科技有限公司提供,有效期 2019 年 3 月 15 日。特氟龙 0.5、1、2 L 不同规格的采气袋(美国 SKC 公司),磷酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠(分析纯,天津市化学试剂一厂),环己二胺四乙酸、甲醛(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),邻苯二甲酸氢钾(优级纯,天津市科密欧化学试剂开发中心),氨基磺酸、盐酸副玫瑰苯胺盐酸盐(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),盐酸(分析纯,北京化工厂),二氧化硫检测用亚硫酸钠标准溶液,100 g/ml,以 SO₂ 计(北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司),有效期 2019 年 3 月 17 日。

1.2 方 法

计算机自动配气系统配制不同浓度标准气,用采气袋收集气体。用泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪对不同浓度的 SO₂ 气体进行检测,每个浓度点测量 6 次,取其平均值,计算准确度;按上述方法重复 3d(每天新配制不同浓度的标准气),计算批内和批间精密度。

将泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪带至工作现场,开机预热后,对作业场所空气中 SO₂ 浓度进行检测,同时使用吸收管采集空气中的 SO₂,按照国家标准《工作场所空气有毒物质测定 硫化物方法》(GBZ/T160.33—2004)进行检测,比较两者的检测结果。

使用 Excel2003 软件对数据进行统计处理和分析。

2 结 果

2.1 定量范围、检测限、定量下限

在实验室配制浓度分别为 1.90、3.79、11.38、18.97、37.94、94.84、113.81、151.75、189.68 mg/m³ 的 SO₂ 标准浓度系列。用泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪对不同浓度的 SO₂ 气体进行检测。结果表明:(1)SO₂ 浓度高于 94.84 mg/m³ 时,准确度低于 80%。(2)将浓度为 1.90 mg/m³ 的 SO₂ 标准气逐级稀释,当 SO₂ 浓度低于 0.12 mg/m³ 时,仪器对其不能响应,显示为 0.00 mg/m³。当 SO₂ 浓度低于 0.95 mg/m³ 时,仪器不能准确定量。因此 SO₂ 的检出限和定量下限分别为 0.12 mg/m³ 和 0.95 mg/m³,SO₂ 的定量范围为 0.95~94.84 mg/m³,符合《职业卫生标准制定指南 第 4 部分:工作场所空气中化学物质的测定方法》(GBZ/T 210.4—2008)中关于测量范围满足 0.5~2 倍容许浓度的要求。

2.2 精密 度、准 确 度 试 验

使用计算机自动配气系统配制低(1.90 mg/m³)、中(11.38 mg/m³)、高(94.84 mg/m³)三种浓度的 SO₂ 标准气,以泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪测定浓度,计算准确度和精密度,结果见表 1 和表 2。

表 1 SO₂ 准确度和批内精密度结果 (t=24.6℃, RH=45%)

mg/m³

组别	1	2	3	4	5	6	\bar{x}	s	RSD (%)	准确度 (%)
低浓度组	1.78	1.84	1.82	1.79	1.86	1.77	1.81	0.04	1.98	95.26
中浓度组	11.29	11.31	11.25	11.28	11.30	11.27	11.28	0.02	0.19	99.12
高浓度组	94.78	94.72	94.69	94.79	94.68	94.75	94.74	0.05	0.05	99.89

表 2 SO₂ 的批内精密度

mg/m³

组别	天数	1	2	3	4	5	6	\bar{x}	RSD (%)
低浓度组	1	1.75	1.81	1.79	1.81	1.79	1.77	1.79	1.21
	2	1.86	1.88	1.91	1.84	1.87	1.85	1.87	
	3	1.89	1.9	1.88	1.87	1.84	1.88	1.88	
中浓度组	1	10.96	10.94	11.01	10.91	10.98	10.94	10.96	0.27
	2	11.05	11.06	11.09	11.10	11.08	11.05	11.07	
	3	11.12	11.10	11.14	11.08	11.04	11.10	11.10	
高浓度组	1	94.78	94.74	94.69	94.81	94.79	94.75	94.76	0.03
	2	94.88	94.91	94.81	94.88	94.85	94.84	94.86	
	3	94.75	94.77	94.74	94.81	94.79	94.77	94.77	

2.3 干扰试验

2.3.1 湿度的影响 配制浓度为 37.94 mg/m³ 的 SO₂ 标准气。利用加湿器和温湿度表对标准气的湿度进行实时控制，设定的湿度分别为 10%、25%、35%、60% RH，然后测量不同湿度时的标准气浓度。每个湿度下测定 6 次。从表 3 可以看出，

湿度在 10%~60% RH 范围内，对 SO₂ 浓度测量结果影响较小。

仪器防护等级是 IP66（防水防尘），所以仪器自身配备的水分去除附件，在测量时可以较好地去除水分的干扰，湿度对该仪器测定结果影响较小。

表 3 湿度对试验结果的影响

相对湿度 (%RH)							mg/m ³		
	1	2	3	4	5	6	\bar{x}	RSD (%)	准确度 (%)
10	37.84	37.86	37.81	37.88	37.83	37.85	37.84	0.06	99.74
25	37.88	37.89	37.93	37.88	37.86	37.89	37.89	0.06	99.87
35	37.81	37.84	37.80	37.83	37.82	37.82	37.82	0.04	99.68
60	37.79	37.82	37.81	37.78	37.81	37.83	37.81	0.05	99.66

2.3.2 温度的影响 利用恒温箱对标准气的温度进行实时控制，设定的温度分别为 4℃、20℃、37℃、45℃，然后测量不

同温度时的标准气浓度。每个温度下测定 6 次。从表 4 可以看出，温度在 4~45℃ 范围内，对 SO₂ 浓度测量结果影响较小。

表 4 温度对试验结果影响 (RH=52%)

温度 (°C)							mg/m ³		
	1	2	3	4	5	6	\bar{x}	RSD (%)	准确度 (%)
4	37.78	37.79	37.77	37.79	37.78	37.76	37.78	0.03	99.58
20	37.88	37.85	37.86	37.86	37.88	37.87	37.87	0.03	99.82
37	37.97	37.95	37.98	37.94	37.96	37.99	37.97	0.05	100.07
45	37.97	37.98	37.96	37.97	37.96	37.98	37.97	0.02	100.07

2.3.3 干扰物质的影响 SO₂ 的来源主要存在于发电、煤化工和钢铁等行业。工作场所空气中可能与其共存的化合物包括 CO、NO 和 NO₂。本次试验使用以上 3 种化合物标准气分

别加入到 37.94 mg/m³ 的 SO₂ 标准气中，然后对 SO₂ 浓度进行测量，结果发现 CO、NO 和 NO₂ 对 SO₂ 均不产生干扰。见表 5。

表 5 干扰物质对试验结果影响 (t=24.5℃, RH=50%)

干扰物							mg/m ³		
	1	2	3	4	5	6	\bar{x}	RSD (%)	准确度 (%)
CO (20 mg/m ³)	37.86	37.84	37.86	37.87	37.89	37.91	37.87	0.07	99.82
NO (15 mg/m ³)	37.91	37.89	37.88	37.87	37.89	37.85	37.88	0.05	99.84
NO ₂ (5 mg/m ³)	37.85	37.86	37.85	37.87	37.85	37.84	37.85	0.03	99.76

2.4 现场验证与吸收液方法对比

现场为某大型燃煤火力发电厂的锅炉汽机运行巡检岗位。该单元主要设备有锅炉、给煤机、磨煤机、球磨机、汽轮机、送风机、排风机和发电机等设备，存在的职业危害因素为粉

尘、CO、CO₂、NO、NO₂、SO₂、噪声、高温。我们选择具有代表性的锅炉，分别依据 GBZ/T160.33—2004 标准方法定点采样分析和以本研究建立的方法进行现场 SO₂ 检测。定点采样结果见表 6。泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪检测结果见表 7。

表 6 实验室方法检测 SO₂ 结果

检测点	吸收液方法								实验室分析浓度			
	吸光度				含量 (μg/ml)				(mg/m ³)			
	1	2	3	\bar{x}	1	2	3	\bar{x}	1	2	3	\bar{x}
锅炉控制室	0.073	0.076	0.074	0.074	0.76	0.84	0.79	0.80	1.01	1.12	1.05	1.06
锅炉操作平台	0.109	0.112	0.107	0.109	1.73	1.82	1.68	1.74	2.31	2.43	2.24	2.33
锅炉出渣口	0.159	0.163	0.160	0.161	3.09	3.20	3.12	3.14	4.12	4.27	4.16	4.18

表 7 气体检测仪测量 SO₂ 的浓度 mg/m³

检测点	1	2	3	4	5	6	\bar{x}
锅炉控制室	1.12	1.14	1.11	1.16	1.10	1.12	1.12
锅炉操作平台	2.40	2.38	2.42	2.40	2.45	2.41	2.41
锅炉出渣口	4.28	4.25	4.27	4.31	4.29	4.28	4.28

表 6、7 结果可见，实验室 SO₂ 浓度检测结果与泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪检测结果相差不大，后者检测结果略偏高。

3 结论

本文选取工作场所常见的有毒物质 SO₂ 为研究对象，考察使用泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪检测结果的准确度、精密性、定量下限、干扰性等。结果表明在标准状况下，SO₂ 的最低检出浓度是 0.12 mg/m³，定量下限为 0.95 mg/m³。SO₂ 浓度在 0.95~94.84 mg/m³ 之间具有较高的准确度和精密性。与国家标准方法检测结果相比，两者检测结果相对偏差在 2.4%~5.7% 之间。因此，使用泵吸式便携 SO₂ 气体检测仪可以准

确测定一定浓度范围内的 SO₂ 浓度, 方法学指标符合 GBZ210.4 中的有关规定, 适用于工作场所空气中 SO₂ 浓度的测定。

参考文献:

- [1] 乔淑艳, 张学忠. 工作场所空气中二氧化硫的分光光度测定法 [J]. 职业与健康, 2011, 27 (6): 640-641.
- [2] 罗永义, 杨正文. 二氧化硫和二氧化氮同时采样法 [J]. 环境与健康杂志, 1987, 4 (2): 27-29.
- [3] 陈华梅, 王琳. 工作场所空气中二氧化硫的甲醛缓冲液——盐酸副玫瑰苯胺分光光度法的改进 [J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26 (21): 3188, 3190.

- [4] 高红霞, 徐国卉. 用三乙醇胺作吸收剂测定大气中的二氧化硫 [J]. 环境与健康杂志, 1993, 10 (5): 221-222.
- [5] 熊杏茹. 工作场所中二氧化硫的测定方法研究 [J]. 中国校医, 2015, 29 (10): 790-791.
- [6] 胡晓宇, 吴婷, 刘浏, 等. 测定工作场所空气中二氧化硫的离子色谱法 [J]. 职业与健康, 2014, 30 (22): 3210-3212.
- [7] 张瑰, 陈剑刚, 谭爱军, 等. 便携式红外气体分析仪在线快速检测几种有毒有害气体 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (8): 1530-1532.
- [8] 黄志强, 乔跃蓉, 俞文妍, 等. 二氧化硫配套试剂在工作场所空气检测中的应用 [J]. 浙江预防医学, 2013, 25 (1): 91-93.

不同职业卫生检测实验室血铅、尿镉的测定能力评估

Assessment on abilities of different occupational health testing laboratories in determination of blood-lead and urine-cadmium

庄宇

(辽阳市卫生健康服务中心理化检验科, 辽宁 辽阳 111000)

摘要: 为了解不同职业卫生检测实验室中血铅、尿镉的检测情况, 以牛血为基质, 分别制备浓度为 60、80、180 μg/L 的血铅样本各 100 瓶。以正常健康人尿过滤、去沉淀后作为基质, 制备浓度为 5.0、7.0、10.0 μg/L 的尿镉样本各 100 瓶。将样本发放至 28 个不同实验室进行检测, 通过检测结果分析各实验室的检测能力。均匀性检验中同一水平血铅、尿镉含量差异均无统计学意义 ($P>0.05$)。各实验室血铅各项指标检测结果基本相当, 满意率为 82.14%; 但尿镉检测结果变异系数差异较大, 满意率为 75.00%。造成实验室检验差异的主要原因在于检测方法、质控以及溯源标准的不同。

关键词: 职业卫生; 实验室; 血铅; 尿镉; 检验

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2019)02-0142-03

DOI:10.13631/j.cnki.zgggyx.2019.02.023

由于血铅和尿镉的检测基质较复杂, 因此对检测仪器和检测人员的技术要求较高。近年来随着血铅和尿镉检验的增加, 人们发现同一批血铅和尿镉在不同实验室出现不同的检验结果, 因此精确的测定血铅和尿镉含量对铅、镉中毒的防治具有重要意义。本研究对各实验室血铅、尿镉的检测验证结果及产生差异的原因进行分析, 为进一步提高检测水平提供参考。

1 材料与方

1.1 材料

收集 2 000 ml 牛血 (肝素钠抗凝) 和正常健康人尿液 4 000 ml。铅和镉单元素溶液标准物质 (中国计量科学研究院), 硝酸 (德国默克公司), 电阻值超过 18.2 MΩ 去离子水。原子吸收光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), 冷冻干燥机 (美国 LABCONCO 公司)。带橡胶塞硬质玻璃瓶, 规格 7 cm

和 15 cm, 前者用于血铅样本, 后者用于尿镉样本。

1.2 方法

1.2.1 血铅样本制备方法 血铅样本根据相应的生物接触限值和相关标准设计浓度水平。《职业慢性铅中毒的诊断》(GBZ37—2015) 规定血铅职业接触界限值为 400 μg/L。2006 年制定的《儿童高铅血症和铅中毒分级和处理原则 (试行)》规定儿童连续两次静脉血铅水平在 100~199 μg/L 为高铅血症, 连续两次 ≥200 μg/L 为铅中毒。Pb-A 组、Pb-B 组以及 Pb-C 组血铅样本浓度分别为 60、80、180 μg/L。作为基质的牛血离心后取出碎片杂质, 根据国家标准对铅元素标准溶液进行加标, 混匀后硬质玻璃瓶分装, 2 ml/瓶, 3 组样本均加标 100 瓶。

1.2.2 尿镉样品的制备方法 尿镉样本根据相应的生物接触限值和相关标准设计浓度水平。《职业性镉中毒的诊断》(GBZ17—2015) 规定诊断下限值为 5 μmol/mol 肌酐, 《环境镉污染健康危害区判定标准》规定的尿镉判定值 15 μg/g 肌酐, Cd-A 组、Cd-B 组、Cd-C 组的尿镉样本浓度分别为 5.0、7.0、10.0 μg/L。以经抽滤、去除沉淀的正常健康人尿液作为基质。镉元素标准溶液加标、混匀、分装, 5.0 ml/瓶, 3 组浓度样本各 100 瓶。

1.2.3 样品保存 制备的样品进行编号并保存于 2~8℃ 温度下干燥、冷冻。

1.2.4 样品均匀性检验 依据《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》, 以石墨炉原子吸收光谱法进行样品检验。从血铅、尿镉不同浓度样本中各抽取 10 瓶。复溶后, 按《血中铅、镉的石墨炉原子吸收光谱测定方法》(WS/T174—1999) 对血铅样本进行测定; 按《尿中镉的石墨炉原子吸收光谱测定方法》(WS/T32—1996) 对尿镉样本进行测定。

1.2.5 样本发放 相对于高浓度样本, 低浓度样本检测难度更大。因此对样本采用组合方式进行发放, 每个参加研究的实验室均发放高、低样本各 1 份。血铅样本组合包括 Pb-A、Pb-C 组合

收稿日期: 2019-01-21; 修回日期: 2019-03-05

作者简介: 庄宇 (1978—), 男, 副主任技师, 从事职业卫生理化检验工作。