

• 监测与检验 •

不同总粉尘采样器测定结果的比较

Comparison of determination results using different total dust samplers

毛革诗¹, 梁娇君¹, 李松汉¹, 杨磊², 李婉妍³MAO Ge-shi¹, LIANG Jiao-jun¹, LI Song-han¹, YANG Lei², LI Wan-yan³

(1. 武汉市职业病防治院, 湖北 武汉 430015; 2. 华中科技大学同济医学院公共卫生学院, 湖北 武汉 430030; 3. 东莞市妇幼保健院, 广东 东莞 523700)

摘要: 采用中国、美国和德国总尘采样器在某造船厂的清铲和造型车间于呼吸带高度进行平行采样 8 d, 并测定总尘浓度, 以方差分析、相关性及回归方程对结果进行统计分析。结果显示, (1) 中国采样器测得总尘浓度与美国、德国的进行比较, 差异有统计学意义 (ANOVA-SNK 检验, $P < 0.05$), 而美国与德国的差异无统计学意义 (ANOVA-SNK 检验, $P > 0.05$)。 (2) 中国与德国、美国总尘浓度呈线性相关, 但低于德国和美国的。 (3) 中国采样器采集的总粉尘比美国、德国的分别多 60% 和 40%。提示中国采样器采集的总粉尘与美国、德国的测定结果差异具有统计学意义, 应进一步研究粉尘采样技术。

关键词: 总粉尘; 采样器; 采样方法

中图分类号: R134.1 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2012)01-0067-03

随着《职业病防治法》的实施, 企业对工人健康和控制在生产场所中有害物质的浓度越来越重视, 2007 年新颁布的 GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素》中规定“可进入整个呼吸道 (鼻、咽和喉, 胸腔支气管、细支气管和肺泡) 的粉尘, 简称总尘。新标准的实施, 需要有相应的采样规范, GBZ 159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》提出了通用的技术要求和规范, 就粉尘而言, 它要求主要测定 TWA 浓度。我国规定总粉尘职业接触限值的物质共 47 个。目前在实际工作中, 粉尘检测仍然以总粉尘测量为主^[1]。早在 20 世纪 90 年代末, 国际上已意识到各国职业卫生使用的粉尘分类标准、采样方法和采样仪器并不完全一致, 获得的粉尘检测结果只适合本国使用^[2]。现在, 我国职业卫生技术服务机构日常工作中, 会使用到各国不同的采样器, 所得到的粉尘检测结果直接按照 GBZ 2.1—2007 的标准进行判定和评价。但是, 我国的总粉尘与欧美国家的粉尘采样器测定的结果是否有差异, 各种采样器是否适用于我国现行的新的标准和采样规范, 本文通过现场检测对此进行了探讨, 为粉尘采样测定仪器和技术的研究和发展提供科学依据。

收稿日期: 2010-04-28; 修回日期: 2010-08-18

作者简介: 毛革诗 (1968—), 男, 副主任医师, 硕士, 从事职业危害因素检测与评价。

1 对象和方法

1.1 对象

测尘地点为某造船厂铸造车间的清铲和造型作业地点。

1.2 仪器设备和材料

中国: FC-2 型总尘采样器 (武汉分析仪器厂), 聚氯乙稀滤膜直径 40 mm; 美国: 总尘采样器, 1~5 L/min 采样泵 (MSA, NIOSH 赠), 聚氯乙稀滤膜直径为 37 mm; 德国: 总尘采样器, 1~5 L/min 采样泵 (Gilian), 聚氯乙稀滤膜直径为 37 mm。称量采用感量为万分之一和十万分之一分析天平。

1.3 方法

1.3.1 现场采样 在同一测尘地点设有美国、德国和中国的总尘采样器, 并且将所有采样器放置在一起, 于呼吸带高度平行采样。美国和德国采样器采集测定的总尘均为 TWA 浓度, 在工作班连续采样 6 h 测定 TWA 浓度。其中美国总尘采样流量为 2 L/min, 德国总尘采样流量为 3.5 L/min。中国总尘为瞬时浓度, 即在测尘地点, 于整个工作班 (包括上午和下午) 多次进行总尘瞬时采样, 采样流量 15 L/min, 每次采样时间 30 min。各采样器流量在采样前均校正。采样时间持续 8 d, 每天 4 套采样器, 其中清铲作业点采样 6 d, 造型作业点采样 2 d。

1.3.2 滤膜处理 采样滤膜在称量前均置于干燥器内干燥 2 h, 除中国总尘滤膜的称量用万分之一分析天平, 其余的滤膜均用十万分之一分析天平进行分析。

1.3.3 样品浓度计算 (1) 美国和德国采样器采集测定的总尘为 TWA 浓度, 直接以样品增重值与测定时间的比值为样品浓度。 (2) 中国总尘浓度计算: 每个采样点总尘浓度 = $(c_1 t_1 + c_2 t_2 + \dots + c_n t_n) / (t_1 + t_2 + \dots + t_n)$ 。 $c_1, c_2, \dots, c_n$: 表示单个样品浓度, $t_1, t_2, \dots, t_n$: 单个样品采样时间。为表述方便, 采用缩写: 中国总尘 CT, 美国总尘 AT, 德国总尘 GT。

1.4 统计方法

采用 SPSS 16.0 软件进行统计分析, 结果中各采样器采样浓度均用算术均数表示, 均数间比较采用单因素方差分析, 各组间差异两两比较采用 SNK 检验, 并且进行了各种采样器采样浓度的相关性分析。检验的显著性水平设为 0.05。

2 结果

2.1 中国、美国和德国采样器所测定的总尘浓度

中国采样器测定的结果与美国、德国的结果比较差异具有统计学意义 ($P < 0.05$), 而美国采样器的测定结果与德国

结果比较差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。中国采样器采集的总粉尘比美国、德国的分别多 60% 和 40%。详见表 1。

表 1 不同采样器总尘测定结果的比较 mg/m^3

样本种类	<i>n</i>	浓度范围	平均浓度 ($\bar{x} \pm s$)
CT	32	0.89 ~ 11.16	3.73 ± 2.75
GT	32	0.46 ~ 6.51	$2.24 \pm 1.46^* \blacktriangle$
AT	29	0.42 ~ 4.88	$1.48 \pm 1.02^*$

注: $F = 10.983$, $P < 0.05$; 与 CT 比较, $* P < 0.05$, 与 AT 比较, $\blacktriangle P > 0.05$ 。

2.2 中国、美国和德国的总尘采样器所测定结果的相关性分析

由表 2 可见, 美国、德国采样器采集总尘浓度相关性高于中国。

表 2 中国、美国和德国采样总尘浓度相关性分析

	<i>r</i> 值	<i>n</i>	<i>P</i> 值
中国与美国	0.58	29	0.0011
中国与德国	0.46	32	0.0084
美国与德国	0.80	29	< 0.0001

2.3 中国、美国和德国的总尘采样器所测定结果的回归分析

在散点图 (图 1~3) 分析的基础上, 求得不同总尘浓度关系拟合方程:

中国与美国总尘浓度关系: $y = 0.2094x + 0.6581$

中国与德国总尘浓度关系: $y = 0.2089x + 0.6607$

德国与美国总尘浓度关系: $y = 0.5555x + 0.1995$

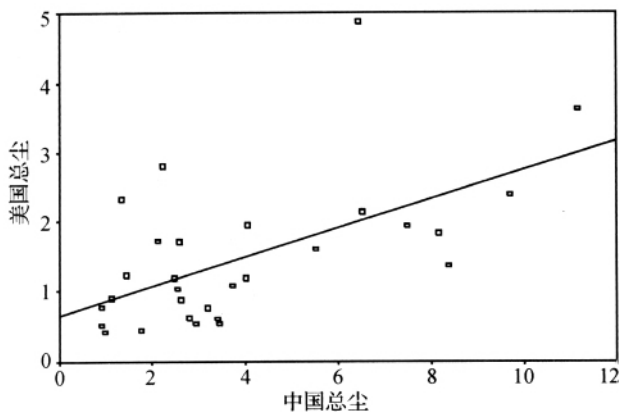


图 1 中国与美国总尘测定结果的关系

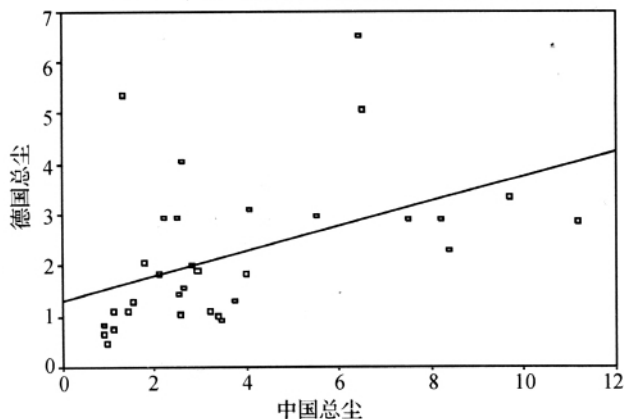


图 2 中国与德国总尘测定结果的关系

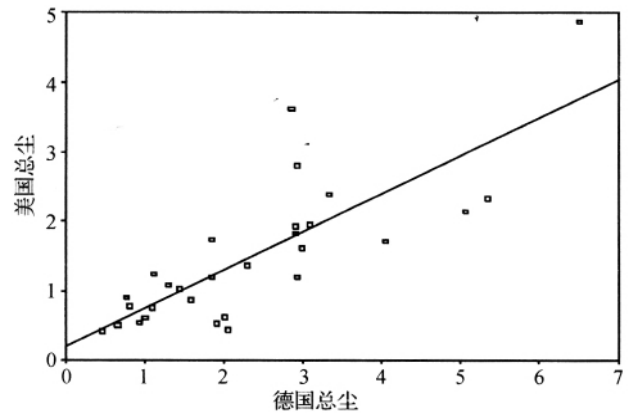


图 3 德国与美国总尘测定结果的关系

3 讨论

目前, 美国、德国及我国台湾地区一般用个体采样器, 闭口式采样头, 以低流量、长时间采集总粉尘, 其浓度即为 TWA 浓度。总粉尘采样器是通过它们的特殊结构 (例如入口速度、几何形状等), 把“非常大”的颗粒与“不太大”的颗粒分离开来。能采集的颗粒大小组分与采样头的几何形状和入口流速有关, 但国际上对此尚无明确的技术要求。有人将我国的 FC-2 型总尘采样器与德国 ESK 50 型可吸入粉尘采样器进行实验比较, 结果显示我国的采样器与德国采样器采样测定的结果具有明显的相关性 (r 值大于 0.9) [3]。本次研究的结果显示, 中国总尘采样器采集的总尘浓度明显高于德国和美国采样器测定的结果 (P 均 < 0.05), 而美国与德国采样器采集结果间的差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。相关性分析表明, 中国总尘采样器与美国、德国总尘采样器的测定结果具有一定的相关性, 但低于美国与德国总尘采样器之间的相关性。这可能是采样方法和仪器两个方面的原因: 我国传统的总尘采样方法强调在尽可能接近工人的操作地点, 在生产过程中采样, 测定的是瞬时浓度, 而美国和德国系长时间连续采样测定总尘 TWA 浓度; 我国的 FC-2 型总粉尘采样器使用开口式采样头, 采样流量为 15 ~ 25 L/min, 而美国 and 德国均为闭口式, 采样流量分别为 2 L/min 和 3.5 L/min。

另有研究表明, 中国的总粉尘采样方法比美国以 2 L/min 流量采集在 37 mm 滤膜盒内的总粉尘要多收集到 38% [4]。从本次结果看出, 中国采样器采集的总粉尘比美国、德国的分别多 60% 和 40%, 在散点图分析基础上, 作回归拟合直线, 可看出中国总粉尘浓度和美国、德国之间的依存关系较弱。Dahmann 等 [5] 认为按同一标准设计和检验的采样器测定的结果才具直接可比性。现在, 国际上对劳动卫生有关的粉尘粒径组分已经有统一的认识 [6], 即可吸入、胸腔和呼吸性粉尘, 欧洲国家、美国、澳大利亚等都逐渐接受该标准。但是, 这种认可和接受还是理论上的, 各国仍在使用各自的粉尘采样器。我国的粉尘分类标准并没有完全与国际接轨, 没有明确“总粉尘”与可吸入粉尘的差别。目前 GBZ/T 192—2007 《工作场所空气中粉尘测定》列出了总粉尘采样的操作步骤, GB/T 17061—1997 《作业场所空气采样仪器的技术规范》对总粉尘采样器的性能只提出流量要求, 没有更具体的规定。

因此,随着新标准新规范的提出和应用,应有相应的采样器和采样方法进行采样。我们的粉尘采样测定技术需要继续研究和发展;在实际采样工作中采用欧美的采样器时,应明确其采样特性。

粉尘采样是基层职业卫生技术服务机构的一项日常工作,职业卫生工作中现场采集到的“总粉尘”完全取决于采样器的性能^[1],在粉尘采样过程中,粉尘采样器起着至关重要的作用,它关系到所采集到的粉尘的质量,继而影响到对劳动者粉尘接触量的评价以及粉尘控制措施的选择。粉尘采样器的研发不单是生产厂家的行为,更应该是职业卫生机构的工作内容,如德国的粉尘采样器主要由同业公会劳动安全研究所研发。我国的职业卫生机构应与粉尘采样器研发机构紧密合作,使国产粉尘采样设备能够符合当前粉尘采样的要求,以确保粉尘采样器能满足我国现行的粉尘分类、采样方式的要求。

参考文献:

[1] 李析,张敏,李涛. 粉尘分类及其采样与采样器的研究进展

[1]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2010, 28 (1): 69-72.

[2] Kenny L C, Aitken R, Chalmers C, *et al.* A collaborative european study of personal inhalable aerosol sampler performace [J]. Ann Occup Hyg, 1997, 41 (2): 135-153.

[3] 杨磊,陈卫红,王正伦,等. 工作场所空气中粉尘采样的一些理论和技术问题 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007, 25 (1): 54-57.

[4] Wu Z, Hearl F J, Peng K, *et al.* Current occupational exposures in Chinese, iron and copper mines [J]. Appl Occup Environ Hgy, 1992, 7 (11): 735-743.

[5] Dahmann D, Hartfiel G D, Jackisch J. Intercomparison and performance of stationary aerosol samplers [J]. Gefahrstoffe-Reinigung der Luft, 2001, 61 (5): 201-206.

[6] DIN EN 481-1993. Festlegung der Teilchngößenverteilung zur Messung Luftgetragener Partikel [S].

[7] Mars Proietti, laura. The Grey House Safety & Security Directory [M]. NEW YORK: Grey House Pub, 2008: 295-297.

原子荧光光谱法测定尿汞的最佳条件分析

Analysis on optimum condition of urine mercury detection using atomic fluorescence spectrometry

吴命君, 董博芳, 刘宏鹏

WU Ming-jun, DONG Bo-fang, LIU Hong-peng

(石家庄市职业病防治院, 河北 石家庄 050031)

摘要: 将尿液湿法消解后,其中的汞在酸性条件下被硼氢化钾还原,经原子荧光光谱仪测定尿汞。结果显示,最佳条件为灯电流及负高压为 20 mA、200 V,载气、屏蔽气分别 400 ml/min 和 800 ml/min,原子化器高度为 10 mm,读数时间为 12 s,延迟 1 s,载流为 5% 盐酸,还原剂为 0.1% 的硼氢化钾。该方法在 0~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关系数在 0.999 0~0.999 8,检出限可达 0.002 $\mu\text{g/L}$,精密度 1.8%,具有应用及推广价值。

关键词: 尿汞; 原子荧光光谱法; 分析条件

中图分类号: R446.12; O614.243 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2012)01-0069-03

汞为银白色液态金属,常温下易蒸发,汞中毒以慢性中毒为多见。生产性中毒多见于汞矿开采、汞合金冶炼及照明灯、仪表、医药等生产过程中吸入汞蒸气或汞化合物粉尘^[1]。汞在体内分布以肾脏中最高,约 70% 随尿液排出,因此,测定尿汞是判断汞中毒的一个重要手段^[2]。而氢化物发生原子荧光光谱法是我国近年发展较快的一种痕量分析技术,具有灵敏度高、精密度好、操作简便等优点。本实验详细分析了测定尿汞的影响因素,建立了一种快速、高效、稳定的分析

方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

AFS-3100 型双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司),汞空心阴极灯;仪器操作条件:灯电流 20 mA,负高压 200 V,载气 400 ml/min,屏蔽气 800 ml/min。

1.2 试剂

实验用水均为去离子水;试剂均为优级纯,盐酸羟胺 10% (W/V),高锰酸钾溶液 5% (W/V);载流:5% 盐酸 (V/V);还原剂:硼氢化钾溶于 5% (W/V) 氢氧化钾溶液水中。

汞保存液:称取 0.1 g 重铬酸钾,溶于 1L 5% (V/V) 硝酸中。**汞标准应用液:**用汞保存液把汞标准液(国家计量科学院提供的 1 000 $\mu\text{g/ml}$) 逐级稀释成 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 的标准应用液。

1.3 样品采集与处理

尿样收集在用酸浸洗过的玻璃瓶中,若不能及时测定,按 100:1 的比例加入浓硝酸,冷冻保存。处理:取 1.0 ml 尿液于 10 ml 比色管中,加高锰酸钾溶液 1.0 ml,浓硫酸 0.5 ml,混匀放置至室温,滴加盐酸羟胺溶液至无色,放置 30 min,加水定容至 10 ml。同样条件取 1 ml 水做样品空白。

1.4 标准曲线的绘制及样品测定

用 5% 盐酸逐级稀释 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 的标准应用液为 10 $\mu\text{g/L}$,上机仪器自动稀释制作标准曲线。按同样的仪器操作条件,

收稿日期: 2011-06-21; 修回日期: 2011-07-25

作者简介: 吴命君 (1973—),女,主管检验师,从事职业卫生检测工作。