

• 监测与检验 •

2009—2012 年广东省职业卫生检测实验室室间比对结果分析

Results and analysis on occupational hygeian lab's contrasting of Guangdong province from 2009 to 2012

张爱华, 董明, 戎伟丰, 吴邦华, 何嘉恒, 郭义曹, 李雪谦, 王俊, 黄振依

ZHANG Ai-hua, DONG Ming, ROVG Wei-feng, WU Bang-hua, HE Jia-heng, GUO Yi-cao, LI Xue-qian, WANG Jun, HUANG Zhen-nong

(广东省职业病防治院, 广东 广州 510300)

摘要: 比对和评价广东省实验室职业卫生检测的常见项目, 包括空气和生物材料检测, 要求实验室按照常用方法进行检测, 检测结果采用四分稳健统计方法进行统计。2009—2012 年参加比对的实验室逐步增多, 从 93 家增加到 139 家, 各参比实验室的检测能力和水平逐步提高, 检测结果的满意率分别为 72.5%、73.6%、85.0% 和 91.9%。促进了实验室检测能力和质量控制的持续改进。

关键词: 职业卫生; 室间比对; 质控
中图分类号: R122 **文献标识码:** B
文章编号: 1002-221X(2013)06-0457-03

为进一步提高广东省职业卫生的检测能力, 加强职业病危害因素检测的质量管理, 确保职业卫生检测结果的准确性、可比性和可靠性, 2009—2012 年广东省职业卫生检测中心组织并实施了职业卫生检测能力实验室间比对活动, 结果如下。

1 对象与方法

1.1 参加实验室

2009 年参加比对实验室 93 家, 省内 90 家、省外实验室 3 家; 2010 年参加比对实验室 102 家, 省内 99 家、省外实验室 3 家; 2011 年参加比对实验室 108 家, 省内 102 家、省外 5 家, 非职业卫生检测实验室 1 家; 2012 年参加比对实验室 139 家, 省内 119 家、省外 14 家, 第三方职业卫生实验室 6 家。

1.2 对比样品

1.2.1 检测项目 2009 年室间比对项目为活性炭管中三氯乙烯和甲苯、全血中铅和滤膜中锰; 2010 年比对项目为活性炭管中苯和 1,2-二氯乙烷、滤膜中铅、尿中镉; 2011 年比对项目为活性炭管中甲苯和正己烷、滤膜中锰和尿中铅; 2012 年比对项目为活性炭管中苯、丙酮、乙酸乙酯, 滤膜中镉, 尿中汞, 血中铅, 硅胶管中甲醇和粉尘中游离二氧化硅, 每个检测项目有 2 个水平浓度的样品。

1.2.2 对比样品的制备 比对的样品由省职业卫生检测中心实验室自制, 为保证样品的准确性和均匀性, 首先对对比样品检测过程中所用的材料进行本底检验, 并按照《能力验证样品的均匀性评价指南》及相关标准规范进行了均匀性和稳

定性实验, 结果表明比对样品均匀性良好, 稳定可靠。

1.3 检测方法

比对项目均是职业卫生技术服务实验室检测能力必须具备而且常见的检测项目, 均有相应的国标方法, 涉及的仪器为气相色谱法、原子吸收光谱法。

1.4 统计方法

采用四分稳健统计技术对检测结果进行统计分析, 计算实验室间 Z 比分数 (ZB) 和实验室内 Z 比分散 (ZW), 作为实验室比对结果的主要评价指标^[1], 同时以实验室检测结果与其中位值的相对偏差作为实验室技术能力评价的辅助指标。

2 结果

2.1 主要稳健参数统计分析

由于实验室间比对采用了多种不同性质的样品, 不同性质样品之间的检测难易程度有较大的差异。各样品检测结果的稳健变异系数 (CV, %) 在 1.70% ~ 10.37% 之间, 大部分检测项目的 CV 低于 5.0%, 生物材料相关检测项目, 如血铅和尿铅的 CV 值较大, 可能系因检测浓度较低或由样品本身引起。主要稳健参数统计结果见表 1~4。

表 1 2009 年比对项目稳健统计参数结果

比对项目	结果数	中位值	标准 IQR	稳健 CV (%)	最小值	最大值	最大值与最小值比率
活性炭管中三氯乙烯	51	86.1	3.41	3.96	64.3	524.7	8.16
活性炭管中甲苯	51	145.2	5.51	3.79	109.0	609.1	5.59
活性炭管中苯	77	101.3	4.71	4.65	84.8	160.1	1.89
血中铅	77	169.9	5.84	3.44	150.0	241.9	1.61
滤膜中锰	44	181.9	18.80	10.37	140.8	312.2	2.22
	44	364.2	37.70	10.36	296.6	489.4	1.65
	83	22.1	0.52	2.35	6.4	24.3	3.80
	83	32.7	1.19	2.70	11.8	34.9	2.96

表 2 2010 年比对项目稳健统计参数结果

比对项目	结果数	中位值	标准 IQR	稳健 CV (%)	最小值	最大值	最大值与最小值比率
活性炭管中苯	81	5.3	0.22	4.20	4.3	10.9	2.96
	81	8.5	0.27	3.23	5.0	17.0	2.53
活性炭管中 1,2-二氯乙烷	49	36.2	1.56	4.30	27.9	52.8	3.40
滤膜中铅	49	58.8	2.08	3.53	37.0	84.7	1.89
	86	107.6	3.87	3.60	57.5	125.2	2.29
	86	173.0	73.00	1.70	87.9	198.8	2.18
尿中镉	37	3.7	3.70	3.21	2.4	8.9	2.26
	37	7.9	7.90	2.82	5.9	11.3	3.67

收稿日期: 2013-05-10; 修回日期: 2013-06-08

作者简介: 张爱华 (1977—), 女, 硕士, 副主任技师, 主要从事职业卫生和质量控制工作。

表 3 2011 年比对项目稳健统计参数结果

比对项目	结果数	中位值	标准 IQR	稳健 CV (%)	最小值	最大值	最大值与最小值比率
活性炭管中甲苯	90	174.4	5.20	2.21	159.0	207.4	1.30
	90	103.9	2.90	2.07	93.2	119.9	1.29
活性炭管中正己烷	73	131.0	6.10	3.45	124.0	180.0	1.45
	73	78.9	3.20	3.01	74.0	111.4	1.54
滤膜中锰	96	16.1	0.42	1.91	6.3	17.3	2.75
	96	25.6	0.61	1.78	9.1	27.0	2.97
尿中铅	53	39.5	4.50	8.45	34.9	88.6	2.54
	53	96.5	3.60	2.77	80.3	115.4	1.44

表 4 2012 年比对项目稳健统计参数结果

比对项目	结果数	中位值	标准 IQR	稳健 CV (%)	最小值	最大值	最大值与最小值比率
活性炭管中苯	108	25.3	0.70	2.77	20.1	54.0	2.62
	108	41.5	1.25	3.02	29.9	61.0	2.03
活性炭管中丙酮	74	110.1	5.02	4.56	92.1	149.0	1.62
	74	188.6	9.71	5.15	167.6	281.0	1.68
活性炭管中乙酸乙酯	76	79.6	2.52	3.17	65.8	109.0	1.66
	76	141.0	3.85	2.73	120.5	211.0	1.75
滤膜中镉	100	6.8	0.18	2.64	10.0	8.3	1.43
	100	11.3	0.26	2.33	9.0	13.7	1.37
血中铅	60	111.0	6.10	5.48	34.5	161.1	4.73
	60	222.0	8.71	3.92	46.7	289.9	6.21
硅胶管中甲醇	44	57.3	4.04	7.05	7.8	134.0	17.20
	44	144.6	3.95	2.73	12.3	242.0	19.70
粉尘中游离二氧化硅	55	24.6	0.93	3.77	3.6	38.1	10.60
	55	47.5	1.04	2.18	0.9	61.1	67.90

从统计结果可以看出每年滤膜中金属的检测结果的稳健变异数、最大值和最小值的比率均比较小,表明参比的实验室的检测结果的相对一致,检测能力水平也一致。有机毒物的检测结果显示常见检测项目如活性炭管中苯、甲苯、正己烷和粉尘中游离二氧化硅等项目,参比实验室的检测能力相对一致,但个别检测项目如活性炭管中三氯乙烯、硅胶管中甲醇等项目稳健变异数较小,结果变动范围较大,表明大部分参比实验室检测数据相对一致,仅个别实验室的检测结果的严重离群。生物材料中金属的比对结果可见,2009 年血铅各参比实验室的稳健变异数较大,但检测结果变动范围较小,表明参比实验室总体检测结果离散程度较大,检测水平较低;2012 年各参比实验室的稳健变异数和变动范围均有所改善,表明各参比实验室的检测能力逐步提高。

2.2 检测能力统计分析

各实验室根据自身能力选择参加比对项目,各比对项目的检测能力结果见表 5。

表 5 2009—2012 年各参比项目的检测能力结果

年份	检测项目	合格		不合格	
		实验室数	率 (%)	实验室数	率 (%)
2009	活性炭管中三氯乙烯	44	86.2	7	13.7
	活性炭管中甲苯	69	89.6	8	10.4
	血中铅	43	97.7	1	2.3
2010	滤膜中锰	76	91.6	7	8.4
	活性炭管中苯	71	87.7	10	12.3
	活性炭管中 1,2-二氯乙烷	45	91.8	4	8.2
	滤膜中铅	78	90.7	8	9.3
2011	尿中镉	33	89.2	4	10.8
	活性炭管中甲苯	86	95.6	4	4.4
	活性炭管中正己烷	71	97.2	2	2.7
2012	滤膜中锰	93	96.9	3	3.1
	尿中铅	47	88.7	6	11.3
	活性炭管中苯	94	87.1	14	12.9
	活性炭管中丙酮	63	85.1	11	14.9
	活性炭管中乙酸乙酯	68	89.5	8	10.5
	滤膜中镉	92	92.0	8	8.0
	血中铅	49	81.7	11	18.3
硅胶管中甲醇	35	77.3	9	22.7	
粉尘中游离二氧化硅	49	89.1	6	10.9	

从表 5 中可以看出,滤膜中金属的测定每年合格率均大于 90%,显示各职业卫生检测实验室在工作场所空气中金属的测定方面能力较强。活性炭管中有机毒物的检测合格率与检测项目相关,常见的检测项目如苯、甲苯和正己烷等项目的合格率较高,但是其他项目如甲醇、三氯乙烯等项目的合格率低于其他有机项目的合格率,表明常见有机项目的检测各实验室检测水平较高,部分实验室对于一些项目的检测能力有待进一步提高;生物材料中金属的测定,各实验室的检测能力相差较大,检测能力需继续提升。

3 讨论

3.1 总体技术分析

3.1.1 检测方法及其定量方法的选择 大部分实验室都采用了相应的国标方法,但部分实验室未按照国标方法进行检测,如活性炭管中三氯乙烯、甲苯的测定,国标方法规定采用标准曲线法进行定量分析,个别实验室采用简单的单点外标定量法,从而造成测定结果严重离群。生物材料中金属的检测如血中铅和尿中镉的测定应采用标准加入法进行定量,但仍有部分实验室采用标准曲线法进行检测,虽然检测结果为满意或基本满意,但是这种做法不符合标准和规范,离群的风险较大,表明个别实验室对标准方法的理解仍存在一定的误解或理解不透彻。因此建议各实验室工作中应尽量选用国标方法,这样各实验室的检测结果的才具有可比性,如自身条件或能力不能满足可以选用其他方法,但是要方法的各个指标如线性范围和检出限、准确度、精密度等进行试验,满足要求方可使用,否则检测结果的准确度无法保证。

3.1.2 样品前处理的影响 样品前处理是影响检测结果的重要因素之一。如活性炭管中苯、甲苯等采用溶剂解析进行测定,虽然前处理步骤简单,但操作过程仍有许多注意事项,如解析液二硫化碳的纯度、解析时间等对测定结果都有很大

影响,因此要确保操作过程中免受试剂纯度、容器污染的影响。在样品前处理过程中,可通过加标回收率、精密度等测定,确保前处理方法满足要求,该过程对生物材料中痕量金属的测定显得更为重要,直接影响到结果的准确度。

3.1.3 数据处理和检测结果的报告 计算公式的导出和转换过程不正确均能导致离群结果。从几年的比对结果看,仍有个别实验室没有采用国标方法的计算公式,而且计算结果的单位也不符合要求,出现不满意的结果。

3.1.4 生物材料中金属的检测能力有待提高 各实验室对生物材料的检测能力和水平相差较大,检测结果的可比性较差,特别是基层实验室,由于日常开展相关的检测工作较少,检测水平较低,质量控制措施欠缺。随着环境污染以及人们对重金属污染的不断关注,生物材料中金属的检测显得更为重要,从事职业卫生检测的实验室应该加强检测能力的提高和质量控制。

3.2 实验室检测能力和质量控制水平提高的建议

3.2.1 通过比对结果,查找实验过程中出现的问题并提出有效的改进措施。各参比实验室从反馈的结果看出自己实验室的检测能力和水平与其他实验室的差距,及时进行总结,从

比对样品检测过程的各个环节入手,如标准曲线的配制、样品前处理、进样、检测方法、质量控制措施、质控品的测定结果等,认真查找可能造成结果偏差的因素,尤其是质量控制措施是否可靠有效。也可以到检测能力水平高的实验室进行学习,对检测的整个流程有明确的认识,对实验室存在的问题,制定可靠有效的改进计划和措施并进行验证,通过精密度、准确度实验或质控品的测定等多种检验方法,确保改进措施有效,逐步提高检测能力。

3.2.2 加强实验室内部和外部质量控制 加强实验室内部质量控制 要将质量控制渗透到检测的各个环节,检测人员要采取有效的质量控制措施保证检测结果的准确可靠。可以建立质控图 监测检测方法的精密度和准确度。尽量多参加上级实验室或权威机构组织的实验室间比对和考核,加强实验室外部质量控制,通过结果反馈,分析实验室内部质量控制是否有效。

参考文献:

- [1] 王承忠. 实验室间比对的能力验证及稳健统计技术 [J]. 理化检验·物理分册, 2005, 41 (1): 48-51.

某钢铁冶炼厂不同性别工人尿中各种砷化物的分布

Survey on the level of urinary arsenic of male and female workers in steel and iron smelting foundry

宋英利, 孙清山, 刘盛男, 王菲, 张琳, 颜凌, 席淑华

SONG Ying-li, SUN Qing-shan, LIU Sheng-nan, WANG Fei, ZHANG Lin, YAN Ling, XI Shu-hua

(中国医科大学公共卫生学院, 辽宁 沈阳 110001)

摘要: 应用职业流行病学方法,对某钢铁冶炼厂工人尿液中的各种砷化物形态进行测定,分析男性和女性工人尿液中各种砷化物含量及甲基化情况,对钢铁冶炼厂的职业病防治具有指导意义。

关键词: 职业性砷暴露; 性别; 砷化物; 甲基化

中图分类号: R135.99 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2013)06-0459-02

我国南方相当多的铁矿中含砷量较高,且在炼铁过程中砷的走向是一个浓缩过程^[1]。钢铁冶炼厂中存在多种职业危害因素,如粉尘、高温、噪声、铅烟等^[2,3],但钢铁厂中有关砷暴露水平的报道较少。钢铁冶炼厂是否伴有砷暴露,工人对砷的甲基化代谢能力如何,尚不清楚,了解这些问题对钢铁冶炼厂的职业病防治具有指导意义。

1 资料与方法

1.1 研究对象

随机选取某钢铁冶炼厂健康工人(剔除尿肌酐异常者)

214人作为研究对象。采用调查问卷的方式对工人一般状况进行调查,包括性别、年龄、工种、工龄、身高、体重、既往病史、饮用水源种类和近3天膳食情况,收集工人尿液于塑料瓶中(塑料瓶经5%硝酸预处理,去离子水洗涤干净),封好,冰盒0~4℃保存。

1.2 研究方法

1.2.1 主要仪器和试剂 冷阱捕集-氢化物发生-原子吸收分光光度计(日本岛津公司生产AS-2SP AA-6800专用砷形态检测仪); 2 mol/L 氢氧化钠(优级纯,日本和光纯药工业株式会社); 1% 硫酸(MOS级别,北京化学试剂研究所); 10% 硼氢化钠(优级纯,天津市福晨化学试剂厂); 载气为氦气(0.4 L/min, 20℃); 标准品为日本国立环境研究所提供; 尿肌酐检测试剂盒(购自南京建成生物工程研究所)。

1.2.2 尿砷检测方法 冰箱-80℃取出尿样,待融化后混匀,取1 ml尿样加入2 mol/L 氢氧化钠溶液2 ml,100℃加热消化3 h,每隔1 h混匀1次。消化结束后,用阱捕集-氢化物发生-原子吸收分光光度计测定尿中各种砷化物含量。其原理为1%硫酸与10%硼氢化钠为反应液与检测样品混合,产生氢化物;由氢化物产生的不同形态的砷化物气体沸点不同而将其分离,经由原子吸收分光光度计检测样品中无机砷(iAs)、一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)的含量。以日本环境研究所提供的人尿标准物质(No. 18)作平行测定,

收稿日期: 2013-04-26; 修回日期: 2013-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(81072244)

作者简介: 宋英利(1986—),女,研究生在读,研究方向: 砷中毒。

通讯作者: 席淑华,教授, E-mail: shxi@mail.cmu.edu.cn.