

# 劳动卫生监测方法研讨会

## 讲 义

中国预防医学科学院  
劳动卫生与职业病研究所  
一九九七年十一月

|                        |         |
|------------------------|---------|
| 1、作业场所毒物监测             | 1 ~ 10  |
| 2、异氰酸酯测定方法简介           | 11 ~ 15 |
| 3、生物监测的重要性及其特点         | 16 ~ 25 |
| 4、固体吸附剂在空气采样上的应用进展     | 26 ~ 30 |
| 5、分析结果的统计处理            | 31 ~ 42 |
| 6、生物标志物在劳动卫生与职业病领域中的应用 | 43 ~ 51 |
| 7、我国作业场所空气监测研究的进展      | 52 ~ 68 |
| 8、空气中气溶胶状态有害物质的采集      | 69 ~ 84 |
| 9、我国无泵型个体采样器研究概况及其评价方法 | 85 ~ 89 |
| 10、扩散型有机蒸气个体采样器的研制     | 90 ~ 94 |

# 作业场所毒物监测

(劳动卫生监测)

## 1 目的和作用:

- 1.1 为制定和实施劳动卫生标准提供依据;
- 1.2 为制定和执行职业病诊断标准提供依据;
- 1.3 为评价作业场所劳动卫生状况和防护设施的效果提供依据;
- 1.4 为评价作业人员接触毒物的程度及对健康的影响提供依据。

在劳动生产和科学实验等作业过程中,使用的原料、材料,生成的产品、副产品、中间产物、废物等会挥发和散发到作业场所的空气中,可以通过呼吸道、皮肤粘膜和/或消化道进入作业人员的体内。当空气中的毒物浓度超过卫生标准时,作业人员短期或长期接触,就有可能对作业人员的健康造成危害,发生急性或慢性中毒。

为了评价职业性危害的程度,就需要了解:

- A、作业场所空气中是否存在毒物; B、空气中毒物浓度有多大,是否超过卫生标准;
- C、作业人员接触毒物的程度,是否会对健康造成危害; D、毒物进入人体的途径和接触的方式、接触的时间多长; E、作业人员有什么主观感觉、反应和症状等。

A、B和C——通过作业场所毒物监测来回答。因此,作业场所毒物监测是劳动卫生和职业病防治不可缺少的组成部分。D和E——通过现场调查和临床检查来了解。这是健康监护的任务。

## 2 作业场所毒物监测的发展总趋势:

### 2.1 不断提高监测的质量

2.1.1 监测结果更能准确反映作业人员接触毒物的程度和对健康的危险程度——监测技术的改进:

- A、定点监测→个体监测; B、短时间监测→长时间监测; C、空气监测→生物监测

2.1.2 确保监测结果的准确可靠——实施严格的监测质量保证:

在我国,于1975年成立了“全国车间空气监测检验方法科研协作组”,1986年成立了“全国生物材料检测方法科研协作组”,组织了全国几十个单位,共同研制有关保证监测质量的规范和统一的监测方法及标准方法。

A、制定监测(采样和测定)规范:

《劳动卫生尘毒检测质量保证规范》,《车间空气中有毒物质监测采样规范》,《车间空气中有毒物质监测研究规范》,《生物材料分析方法的研制准则》,《卫生防疫工作规范(劳动卫生分册)》,《空气中金属样品采集的标准方法》,《空气采样仪器的技术指南》等。

B、研制和推广使用统一的监测方法和标准方法:

《车间空气监测检验方法》,《作业场所空气和生物材料检测推荐方法》,《生物材料中有毒物质分析方法手册》

我国已研制320多个统一的空气监测方法,其中121个为国家标准方法,60多个统一的生物监测方法,包括30种毒物的40个生物监测指标。

C、实行实验室内部质量控制(包括人员、仪器设备、实验室管理、质控措施——使用质控样和标准物质等);

D、实行实验室间的质量考核——水平考核。

### 2.2 监测仪器的小型化、轻量化和自动化

2.2.1 推广应用采样器,解决了采样动力。

2.2.2 推广应用固体吸附剂管。

2.2.3 研究发展了无泵型采样器。

2.2.4 研究发展了直读式气体和粉尘监测仪器。

### 3 作业场所毒物监测的内容:

| 空气监测 (Air monitoring) |                                                                 | 生物监测 (Biological monitoring)                                              |  |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--|
| 定                     | 通过定期地监测作业场所空气中毒物的浓度 (外接触), 以评价作业场所的劳动卫生状况和作业人员接触毒物的程度及对健康的可能影响。 | 通过定期地检测人体生物材料中毒物和/或其代谢物的含量或由其导致的无害性生化效应的水平 (内剂量), 以评价作业人员接触毒物的程度及可能的健康影响。 |  |
| 评                     |                                                                 | 生物接触限值 (Biological exposure limit, BEL;                                   |  |
| 价                     | 卫生标准 - 阈值 (Threshold limit value, TLV)                          | 最高容许生物浓度 Maximum allowable biological concentration, MABC;                |  |
| 指                     | 最高容许浓度 (Maximum allowable concentration, MAC)                   | 生物学限值 Biological limit value, BLV;                                        |  |
| 标                     | 时间加权平均浓度 (Time weighed average, TWA)                            | 生物接触指标 Biological exposure indices, BEI;                                  |  |
|                       | 短时接触限值 (Short term exposure limit, STEL)                        | 生物学耐受量 BAT)                                                               |  |
| 优                     | a、适用范围广, 可检测各种毒物;                                               | a、适用范围小, 可检测的毒物少;                                                         |  |
| 缺                     | b、操作较易;                                                         | b、操作较难;                                                                   |  |
|                       | c、测定空气中毒物的浓度, 仅能反映经呼吸道吸入的毒物;                                    | c、测定生物材料中毒物的含量, 能反映经呼吸、消化道、皮肤和粘膜进入人体的剂量; 不能指明进入途径;                        |  |
| 点                     | d、不能反映个体差异;                                                     | d、能反映个体的差异;                                                               |  |
|                       | e、结果的解释明确。                                                      | e、结果解释需慎重。                                                                |  |

### 4 空气监测

#### 4.1 作业场所空气监测的类型:

根据监测的目的, 可分为: 系统测定、抽查测定、定期定点测定、事故性测定和个体接触水平测定。

##### 4.1.1 系统测定

对象: A、新建、改建、扩建工业企业竣工验收前的测定; B、现有企业生产设备更新、改造、大修及卫生防护技术措施的效果测定; C、新工艺、新技术和新产品卫生学鉴定的测定。

测定方法: 在选定的采样点连续测定至少 3 次, 以均值评价。

##### 4.1.2 抽查测定

对象: 有毒物的作业场所, 进行一次性测定。

测定方法: 在选定的采样点连续测定至少 3 次, 以均值评价。

##### 4.1.3 定期定点测定

对象: 有毒物的作业场所, 进行日常的定期定点测定。

测定方法: 在选定的采样点, 至少测定 1 次; 作为动态观察的定期定点测定, 要测定 3 次, 以均值评价。

##### 4.1.4 事故性测定

对象: 有毒物的作业场所发生事故后的测定。

测定方法: 在选定的采样点, 应迅速及时进行 1 次以上测定。



4.1.5 个体接触水平测定

对象：接触毒物的作业人员。

测定方法：对选定的监测对象，或佩戴个体采样器进行测定，或在监测对象的所有作业点进行测定，计算TWA。

$$TWA = \frac{c_1 t_1 + c_2 t_2 + \dots + c_n t_n}{t_1 + t_2 + \dots + t_{1n}} = \frac{\sum CT}{\sum T}$$

式中：c, C——空气中毒物浓度；  
t, T——作业人员接触时间。

4.2 空气采样方式

4.2.1 定点采样——将采样仪器放在选定的作业点，距地面0.5~1.5M处（作业人员的呼吸带），进行空气样品的采集。

4.2.2 个体采样——将采样仪器佩戴在选定的作业人员呼吸带，进行空气样品的采集。

4.2.3 短时间采样——采样持续时间在15min左右的采样，用于评价MAC卫生标准。

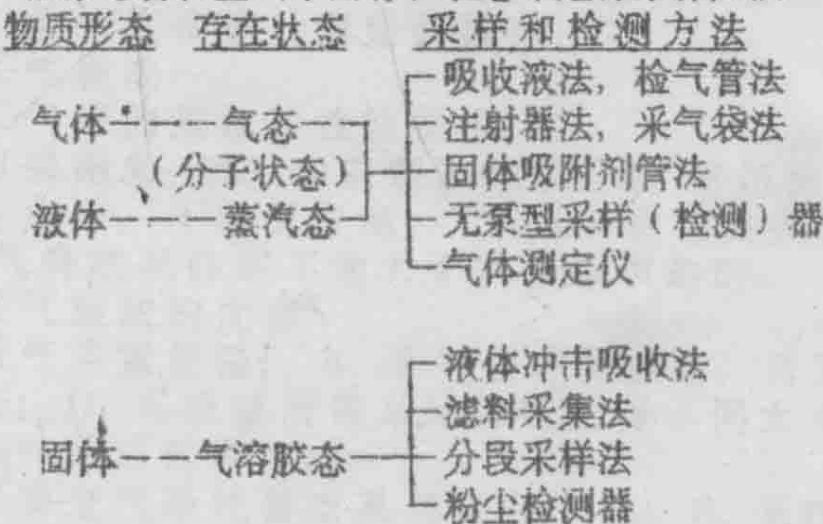
4.2.4 长时间采样——采样持续时间在4~8h的采样，用于评价TWA卫生标准。

4.3 采样点和采样对象选择的主要原则：

A、根据监测的目的和作业场所的情况及作业人员的接触情况等来选择。B、选择的采样点和采样对象要有代表性。C、选择的采样点中一定要有有毒物浓度最高的作业点和作业人员接触时间最长的作业点；选择的采样对象中一定要有接触毒物浓度最高的、接触时间最长的作业人员。

4.4 采样方法

4.4.1 根据毒物在空气中的存在状态来选择采样方法。



蒸汽态与气溶胶态共存——  
——串连采样，浸渍滤料采样  
——冲击式吸收管采样

4.4.2. 吸收液法：吸收液 + 吸收管（大型气泡吸收管、小型气泡吸收管、多孔玻板吸收管、冲击式吸收管）

(1) 吸收管的使用要求

| 吸收管     | 吸收液用量, ml | 采样流量, L / mi   | 适用范围           |
|---------|-----------|----------------|----------------|
| 大型气泡吸收管 | 5~10      | 0.5~2.0        | 气态和蒸汽态         |
| 小型气泡吸收管 | 2         | 0.1~1.0        | 气态和蒸汽态         |
| 多孔玻板吸收管 | 5~10      | 0.1~1.0        | 气态和蒸汽态         |
| 冲击式吸收管  | 5~10      | 3.0<br>0.5~2.0 | 气溶胶态<br>气态和蒸汽态 |

(2) 吸收液法的优点：

A、适用范围广，可用于各种毒物的各种状态的采样； B、可以反复使用，费用小。

(3) 吸收液法的缺点：

A、易损坏，携带不方便， B、难用于个体采样， C、难用于长时间采样； D、需要空气采样器。

(4) 使用吸收液法的注意点:

A、流量要正确(不能超过使用范围),准确(波动 $\leq 5\%$ ); B、采样持续时间要准确,要适当;在使用易挥发的吸收液或在高气温下采样时,采样持续时间不能长,吸收管与空气采样器之间应有干燥管,避免引起流量变化; C、吸收液用量要准确,采样过程中若有损失,采样后要补充到原来用量;不要流失吸收液; D、吸收管与采样器的连接要正确; E、采样前后要密闭进出气口; F、防止破碎; G、测定前,要用吸收液洗涤吸收管进气口3次。

4.4.3 注射器法:

(1) 规格: 50 ml 或 100 ml 气密式注射器。

(2) 注射器法的优点:

A、操作简易、快速; B、不需空气采样器; C、费用低,可反复使用。

(3) 注射器法的缺点:

A、采样量有限; B、体积大,易破碎,携带不方便; C、样品保存时间短。

(4) 使用注射器法的注意点:

A、选用气密性好的注射器,将注射器垂直架起,芯子应能自由下落;当抽入空气至满刻度,封闭进气口后,垂直架起 24 h 内,芯子自由下落不得超过满刻度的 20%。 B、采样前应用现场空气抽洗 3 次。 C、采样后,应立即封闭进气口,垂直放置,保持注射器内为正压,以防止环境空气渗入。 D、用小注射器从大注射器中取气时,采用压出法,即推大注射器的芯子将样品压入小注射器中。用小注射器取气时,应用样品气洗 3 次。 E、避免注射器内壁吸附被测物,特别在气温低、被测物挥发性小的时候;必要时,可加温。 F、用注射器采样时,采样持续时间应不少于 5 min。 G、采样后应尽快测定。 H、防止破碎。 I、适用于测定方法的灵敏度高,空气中被测物浓度大,被测物挥发性大、吸附小,能够直接进行测定的情况。

4.4.4 采气袋法:

(1) 采气袋的规格和性能要求:

A、可采用 50~10000 ml 铝塑采气袋。 B、密闭性好,不漏气;采气袋充满空气后,浸没在水中,不应冒气泡。 C、具有使用方便的采气和取气装置,并能反复使用。 D、采气袋的死体积不能大于其总体积的 5%。

(2) 采气袋法的优点:

A、采气袋重量轻; B、采气袋不易破碎,可重复使用; C、样品保存时间比注射器长; D、可根据所需采样体积选择不同大小的采气袋。

(3) 采气袋法的缺点:

A、需要空气采样器或其他采气动力; B、采样量有限制,需要大采样体积时,使用不方便; C、对挥发性小的被测物可能发生吸附。

(4) 使用采气袋法的注意点:

A、采气前,用现场空气吹洗 3 次; B、防止漏气、渗透、造成浓度变化; C、防止破损; D、防止吸附; E、样品不能长期保存; F、适用于测定方法的灵敏度高,空气中被测物浓度大,被测物挥发性大、吸附小,能够直接进行测定的情况。

4.4.5 检气管法: 是一种快速的半定量检测方法。

(1) 检气管的种类: 有普通型和试剂型,有短期测量管(100余种)、长期测量管(20余种)和扩散式测量管(10余种)——德国 Dräger 公司。

(2) 检气管法的优点:

A、快速,立即可得结果,适用于现场快速监测; B、操作简单,容易掌握; C、体积小、重量轻,携带方便。

(3) 检气管法的缺点:

A、准确度和精密度差; B、保存时间短。

(4) 使用检气管法的注意点:

A、抽气装置的体积要准确;抽气的速度要适当; B、注意温度对显色的影响; C、在规定的时间内读数; D、不要用过期的检气管。

#### 4.4.6 固体吸附剂管法:

##### (1) 固体吸附剂管的种类和规格:

A、按固体吸附剂分,有活性炭管、硅胶管、分子筛管和高分子多孔微球管等.

B、按用途分,有溶剂解吸型和热解吸型. 4.4.6.固体吸附剂(管)法:

| 常用吸附剂   | 适用范围       | 优缺点             |
|---------|------------|-----------------|
| 活性炭     | 非极性和弱极性化合物 | 吸附容量大, 水的影响小.   |
| 硅胶      | 极性和弱极性化合物  | 吸附容量较小, 水的影响较大. |
| 分子筛     | 非极性气体、蒸汽   | 吸附容量较大, 水的影响较小. |
| 高分子多孔微球 | 极性和弱极性化合物  | 吸附容量大, 水的影响小.   |

##### C、规格:

| 种 类   | 管长/mm | 管内 $\phi$ /mm | 管外径/mm        | 吸附剂用量/mg |    |     |     |
|-------|-------|---------------|---------------|----------|----|-----|-----|
|       |       |               |               | 活性炭管     |    | 硅胶管 |     |
|       |       |               |               | 前段       | 后段 | 前段  | 后段  |
| 溶剂解吸型 | 70~80 | 3.5~4.0       | 5.0~6.0       | 100      | 50 | 200 | 100 |
| 热解吸型  | 120   | 3.5~4.0       | 6.0 $\pm$ 0.1 | 100      |    | 200 |     |

##### (2) 固体吸附剂管法的优点:

A、体积小,重量轻,携带和操作方便; B、适用范围广,有机和无机、极性和非极性化合物的气体和蒸汽都适用; C、可作为定点采样,也可作为个体采样; D、可以短时间采样,也可以长时间采样。

##### (3) 固体吸附剂管法的缺点:

A、不能采集气溶胶态物质; B、需要空气采样器; C、有一定的穿透容量.

##### (4) 使用固体吸附剂管法的注意点:

A、防止穿透.

a、检查管中的吸附剂是否装好; 采样时,将进气口朝上垂直放置. b、使用正确的采样流量,短时间采样时,流量为100或200 ml/min,一般不超过500 ml/min; 长时间采样时,流量为20~50 ml/min. c、在高浓度和有共存物吸附时,要缩短采样时间,或降低采样流量,或采用大

B、防止污染. 采样前后要密封好管的两端; 保存在清洁的容器内,不能放在有被测物的容器或环境中.

C、防止假穿透. 溶剂解吸型固体吸附剂管要在稳定期内测定,既防止假穿透,又避免浓度下降.

#### 4.4.7 无泵型采样器法:

##### (1) 原理

无泵型采样器是利用有毒有害物质分子扩散的原理,来采集空气中有毒有害物质的采样器.

基本构造: 外壳——塑料或金属——不吸附、不起反应(惰性)

扩散层——面积(A)和厚度(L)

收集介质——固体吸附剂、吸收液、浸渍化学试剂滤料或金属丝、金属膜(金、银).

根据费克第二扩散定理,质量传递速度W, ng/sec为:

$$W = D \frac{A}{L} \frac{C_e - C_i}{L}$$

$C_e$ —空气中毒物浓度  
 $C_i$ —收集介质表面空气中毒物浓度  
 $D$ —毒物分子的扩散系数,  $A$ —扩散层的截面积;  
 $L$ —扩散层的长度.



因  $C_i = 0$ ,  $W = DA / L \times C_e$

传递的总质量  $M(\text{ng}) = W \times t = DA / L \times C_e \times t$  ( $t$ —采样时间)

令  $V = DA / L$ , 称为无泵型采样器的采样速度, 为常数.

由上式可得:  $C_e = \frac{M}{V \times t}$

## (2) 无泵型采样器类型:

### A 按原理分:

a、扩散式采样器——被测物分子通过扩散层被收集剂吸附或吸收.

b、渗透式采样器——被测物分子通过渗透膜被收集剂吸附或吸收.

B、按形状分: 徽章式、柱式、管式、条式等.

C、按用途分: 采样式和检测式.

## (3) 无泵型采样器法的优点:

A、体积小, 重量轻 (几克~几十克)、携带方便; B、不用抽气装置, 操作简便, 易被接受;

C、可作为个体采样, 也可作为定点采样; D、可以长时间采样, 也可以短时间采样.

## (3) 无泵型采样器法的缺点:

A、只能采集气态和蒸汽态物质. B、它的采样速度与被测物分子的扩散系数成正比, 扩散系数低的被测物因采样速度太小而难以使用, 或只能长时间采样. C、有一定的吸附容量.

## (4) 使用无泵型采样器法的注意点:

A、采样前后要检查无泵型采样器的包装和扩散膜或渗透膜有无破损, 有破损者应废弃;

B、防止收集介质的饱和; 在高浓度被测物和干扰物的环境中采样时, 要缩短采样时间;

C、防止“饥饿”现象; D、只能采集气态和蒸汽态物质, 不能用丁气溶胶的采样.

E、采样前后要将无泵型采样器放在密闭良好的容器内, 以防止污染. F、扩散膜和渗透膜上不能沾污被测物液滴.

## 4.5 气溶胶态的采样:

### 4.5.1 冲击式吸收管法

#### (1) 冲击式吸收管法的优点:

A、可采集各态气溶胶 (雾、烟、尘); B、吸收管可反复使用, 费用低. C、同吸收液法.

#### (2) 冲击式吸收管法的缺点:

A、采样效率较低; 特别是气溶胶颗粒小时; B、吸收管易破损, 携带不便; C、需要空气采样器.

#### (3) 使用冲击式吸收管法的注意点:

A、采样流量为  $3 \text{ L/min}$ ; B、同吸收液法. C、不适用丁小颗粒为主的气溶胶采样.

### 4.5.2 滤料采集法

——利用滤料的阻留、吸附、静电和扩散作用, 将气溶胶颗粒采集在滤料上. 浸渍化学试剂的滤料还有化学吸收作用, 将分子状态的物质采集在滤料上.

常用滤料有: 微孔滤膜、过氯乙烯纤维滤膜 (测尘滤膜)、超细玻璃纤维滤纸、慢速定量滤纸等.

#### (1) 滤料采集法的优点:

A、适用于各态气溶胶的采样, B、采样效率高; C、采样流量宽, 适用于短时间和长时间采样;

D、可用于定点采样和个体采样.

#### (2) 滤料采集法的缺点:

A、样品一般需要处理后才能进行测定; B、采样过程中, 污染的可能性较大.

C、需要空气采样器.

#### (3) 使用滤料采集法的注意点:

A、选择合适的滤料: 采集金属性烟尘首选微孔滤膜; 称量法选用测尘滤膜; 采集有机化合物气溶胶选用玻璃纤维滤纸. B、选择质量好的滤料: 孔径、厚度的均匀, 特别在使用慢速定量滤纸



时,要检查均匀性。C、在采样过程中,要防止污染:使用的用具要保持清洁;不要在污染严重的环境中装取滤料。D、在高浓度的情况下采样时,要防止滤料的超负荷,造成因粉尘颗粒的脱落而致测定结果错误。E、采样流量要正确:开口式采样夹流量为5~10L/min,闭口式采样夹的流量为1~5 L/min。F、在采集六价铬等氧化还原性较大的化合物时,滤料的还原作用不能忽视。

4.5.3.分段(分级)采样法——利用颗粒的惯性,将不同粒径粉尘分段采集,通常分为两段(不可吸入尘和可吸入尘或呼吸性粉尘)和多段(如3~5段等)。常用的方法有旋风式和撞击式。

(1) 分段(分级)采样法的优点:

A、测定结果更能反应粉尘的危害程度。可吸入粉尘含量高,危害程度大。B、有利于对粉尘性质的研究。

(2) 分段(分级)采样法的缺点:

A、不同密度的粉尘分段结果不同。因为在同一采样流量下,同样粒径的粉尘,因其密度不同,获得的动量就不同,其惯性不同,冲击阻留的粒径就不同。B、采样夹的价格较高,操作较麻烦。

(3) 使用分段(分级)采样法的注意点:

A、使用丁致纤维化粉尘,少使用丁中毒性粉尘。B、必须使用固定的采样流量。

## 4.6 采样误差

### 4.6.1、空气监测中采样的重要性

(1) 监测结果的准确度和精密度依赖于采样和测定的准确和精密。

(2) 测定的准确度和精密度比较容易得到控制,而采样的准确度和精密度比较难以得到控制。

A、测定已有一整套严密的实验室质量控制措施,而空气采样还没有,存在很大的随意性。B、空气采样的重要性还没有得到应有的重视。C、采样现场情况复杂,难以制订一整套适合各种现场的采样质量控制措施。

(3) 采样的准确性包括代表性和真实性——符合卫生标准的要求。

A、采得的样品要有代表性。定点采样时,选择哪几个采样点能代表整个作业环境空气中被测物的浓度状况;在个体采样时,选择哪几个采样对象能代表整个作业人员接触被测物的浓度状况。B、采得的样品能真实反映作业场所空气的浓度和作业人员接触的浓度。

(4) 采样造成的误差甚至错误比测定更容易,故必须特别重视采样。

采样误差在很大程度上是分析的主要误差来源,甚至是错误的来源。采样误差来自采样的各个环节:采样仪器、操作、运输和保存。

### 4.6.2 所用仪器的误差:

(1) 使用不合格的仪器。如吸收管的尖咀内径大于1mm,距管底大于5mm;气溶胶采样夹漏气;滤料的质地、孔径不均匀;固体吸附剂管装填不紧,吸附剂处理不好;无泵型采样器构造不合理,密封不佳。

预防方法:在采购和使用前,一定要按照仪器的规格和性能要求(见《作业场所空气采样仪器的技术规范》,【作业场所空气和生物材料检测推荐方法】附录一)进行检查,不采购和使用不合格的仪器。

(2) 使用未经校正的仪器。如空气采样器的转子流量计,不校正可造成25%的误差,经校正,误差可降低到<5%。对粉尘分级采样,流量的校正特别重要。

预防方法:采样前后校正流量,校正时要装上收集器,对计量容器和仪器进行校正。

(3) 采样器的电压变动。直流电源电压下降造成流量的减小。

预防方法:采样器的电源要充足;采样过程中调节流量。

### 4.6.3 采样操作误差

(1) 采样装置漏气导致采样体积不准。如采样夹安装不好;连接管老化漏气。

预防方法:仔细检查采样装置的每一部分,认真安装,安装后再检查是否漏气。

(2) 采样流量使用错误。如用冲击式吸收管采集气溶胶时,采样流量不用3L/min;采集气态蒸汽态时用3L/min。

预防方法:严格按照规定要求操作。

(3) 采样时机选择错误。定点采样的样品要具有代表性,能反映现场的实际浓度,必须选择正确的采样时机。在评价MAC时,要在空气浓度最高时采样。

预防方法:采样前作现场调查,了解现场浓度变化规律。

(4) 采样点选择不当。如采样点离作业人员操作点太远。

预防方法:采样点应尽量靠近作业人员的地方。

(5) 采样高度选择不当。

预防方法:应是作业人员的呼吸带:0.5~1.5m。

(6) 在个体采样时,采样对象选择不当。应选择有代表性的作业人员为采样对象;在选择的采样对象中一定要包括接触浓度最高的作业人员。

预防方法:采样前作现场调查,了解现场浓度变化规律和作业人员的接触情况。

(7) 个体采样器挂得不当,挂在腰部,离鼻子太远。

预防方法:必须挂在接近作业人员的呼吸带。

(8) 采样持续时间不合要求。 $< 5\text{min}$ 。

预防方法:评价MAC时,采样持续时间为15min左右,不能 $< 5\text{min}$ 。评价TWA时,应长时间采样或在作业班中多次采样。

(9) 采样操作中的污染。采样用具带来的污染;采样前后收集器密闭不好;样品不恰当的保存。

预防方法:对症治疗。

(10) 采样过程中吸收液的损失。吸收液损失多可影响吸收效率;采样后不将吸收液补充至原来体积,可影响测定结果。

预防方法:使用挥发性吸收液时,气温高采样时,应冷却吸收液,缩短采样时间,补充吸收液。

(11) 采样量超过收集器的容量或承受量。

预防方法:根据现场浓度确定采样流量和采样持续时间。

(12) 收集器器壁的吸附。

预防方法:使用合适的收集器,适当加温。

#### 4.6.4 采样方法不当导致的误差

(1) 采样仪器选择不当。如用吸收管采集气溶胶,用滤料采集气态蒸汽态,用玻璃纤维滤纸采集3环以下的多环芳烃。

预防方法:选择正确的采样仪器。

(2) 采样方法选择不当。如用滤纸采集六价铬化合物。

预防方法:选择正确的采样方法。

#### 4.6.5 共存物的干扰

(1) 空气中的共存物与被测物发生理化反应,影响被测物的采集或测定。如被测物的分子或微细颗粒被共存物的颗粒吸附,影响吸收液的吸收。

(2) 共存物降低固体吸附剂的吸附容量,导致固体吸附剂管和无泵型采样器的穿透或饱和。

预防方法:根据现场共存物的情况采取相应措施。

#### 4.6.6 气象因素造成的误差

(1) 温度:影响采样体积、吸收液的吸收效率、固体吸附剂的吸附容量。

(2) 湿度:影响固体吸附剂的吸附容量、滤料的采样效率。

(3) 气压:影响采样体积。

预防方法:进行气温气压的校正。

#### 4.7 空白试验:

##### 4.7.1 目的:

(1) 了解采样过程中样品有无污染。

(2) 扣除样品的空白。

4.7.2操作:除不采集空气样品外,其余操作全部同样品,包括收集器的准备、采样的操作、样品的运输、保存和测定。一定要同样品一样在现场操作。

## 5 分析——实验室测定和快速测定

5.1 实验室测定——将采集的空气样品带回实验室，用分析仪器进行测定；在作业场所毒物监测中，最常用的测定方法有：

A、可见、紫外、红外分光光度法（SP），B、原子发射、吸收、荧光光谱法（AES、AAS、AFS），C、离子色谱法（IC），D、气相色谱法（GC），E、高效液相色谱法（HPLC），F、电化学法（EC）等。

优缺点：A、适用范围广；B、准确度和精密度好；C、需要时间多。

5.2 快速测定法——在监测的作业场所，能在短时间内得到测定结果的方法。主要有：检气管法、试纸法、仪器监测法等。

A、检气管法——浸渍化学试剂的硅胶或其它固体吸附剂，遇毒物变色，根据颜色的色调或深浅比色定量。

测定：有：短时间检气管，长时间检气管，扩散式检气管。

B、试纸法——浸渍化学试剂的滤纸，遇毒物变色，根据颜色的色调或深浅比色定量测定。

C、仪器监测法——采用热化学、光学、光化学、电化学、生化学、（固定酶）、压电晶体、液晶、激光、超声波和半导体等感知器，遇毒物产生信号，根据信号的大小定量测定。

优缺点：A、快速；B、适用范围较小；C、准确度和精密度较低。

## 6 结果的评价

6.1 结果的表示——mg/m<sup>3</sup>和ppm

换算公式：mg/m<sup>3</sup> = M × ppm ÷ 22.4

6.2 评价的标准——卫生标准（MAC 和TWA）

6.3 常用统计指标：

$$\text{测定点合格率} = \frac{\text{合格点数}}{\text{实测点数}} \times 100\%$$

$$\text{尘毒浓度测定点超标倍数} = \frac{\text{测定点实测浓度值}}{\text{国家卫生标准浓度值}} - 1$$

$$\text{测定率} = \frac{\text{实测点数}}{\text{应测点数}} \times 100\%$$

## 7 生物监测方法

7.1 生物监测指标的选择：

生物接触指标表示机体近期接触毒物的量，或积累接触量，或毒物作用在靶部位的量，或机体产生生化效应的程度。其意义取决于所用的指标及毒物或其代谢物的生物半减期。

生物接触指标包括：

A、生物材料中毒物原形（血铅、尿镉、呼出气中丙酮等）；B、生物材料中毒物代谢物（尿酸、尿马尿酸等）；C、生物材料中毒物所致的生化效应指标（血锌原卟啉、血胆碱酯酶）。

理想的生物监测指标应具有：

A、特异性；B、具有效应/反应关系（被测物的接触量与选择的生物接触指标之间有相关关系）；C、一定的检测灵敏度及相应的准确可靠的检测方法；D、一定的稳定性，以满足样品运输和检测的需要；E、便于取材，不造成受检者的伤害。

某些特异性差，而有剂量-效应/反应关系的指标也可选用，但要有特异性指标与其联用。生物监测指标的选择要在了解毒物的理化性质，在体内的吸收、分布和代谢，毒代动力学等知识的基础上，通过空气监测和生物材料的检测，才能实现。



7.2生物接触限值——指为保护作业人员的健康，对生物材料中的毒物和/或其代谢物所规定的最高容许量，或由毒物导致的生化效应指标变化所容许的水平。

与空气监测的卫生标准一样，生物接触限值是用来评价生物监测的标准，它与空气监测卫生标准（TWA）是相应的，即有一定的相关关系。生物监测结果等于或低于生物接触限值时，对大多数作业人员来说是安全的，但不能保证所有作业人员都安全。超过生物接触限值时，就有可能引起作业人员健康的危害，但并非所有作业人员健康受到危害。因为生物接触限值与空气监测的卫生标准一样，是对群体而言的。

制定生物接触限值，要以毒物的理化性质、动物实验与人体毒理学资料、现场劳动卫生调查与流行病学调查资料为依据，其中最主要的基础是可靠的职业流行病学调查和志愿者的人体实验研究的资料。通过职业接触作业人员的外接触（空气监测）和内剂量（生物监测）之间，内外剂量与毒物导致的生化效应水平之间的相关性分析；以及动物实验资料，来确定生物接触限值。

在应用生物接触限值来评价生物监测的结果时，还必须考虑：

- A、个体差异及个体在不同时期的生物变异；原有疾病或先天性变异引起的生理功能改变；  
B、体力活动的紧张程度；C、环境状况（气温、气压等）；D、饮食状况（饮水量对尿量的影响等）；E、同时接触其它毒物所致代谢途径的改变；F、非职业接触的影响。

7.3 生物样品的采集时间：由毒物在体内的半减期决定。

表 毒物的半减期与相应的采样时间

| 半减期      | 采样时间      | 监测意义                        |
|----------|-----------|-----------------------------|
| 短（数分钟）   | 班中或班末     | 在体内不积蓄，显示近期接触。              |
| 中等（少于5h） | 班中或班末     | 在体内不积蓄，显示近期接触。              |
| 中等（大于5h） | 每周开始或周末；  | 如为多相的消除，班中或周中               |
| 长（数月或数年） | 接触数周后任何时间 | 在体内有积蓄，显示长期联合接触。<br>在体内有积蓄。 |

# 异氰酸酯测定方法简介

## 前言

异氰酸酯是一种不存在于天然界的化合物,最早由德国化学家 Wurtz 于 1849 年用烷基硫酸盐与氰酸钾进行反应合成烷基异氰酸酯, 1850 年 A.W.Hoffmann 合成了苯异氰酸酯, 1884 年 Hentschel 等人将胺类化合物与光气反应合成了异氰酸酯。异氰酸酯是合成聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯橡胶和聚氨酯涂料的主要原料之一,近二十几年来聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯橡胶和聚氨酯涂料发展特别迅猛应用范围十分广泛特别在家具、床具、运输、冷藏、建筑、绝热、节能等部门使用十分普遍。

异氰酸酯中应用最多的是二异氰酸甲苯酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、六次甲基二异氰酸酯 (HDI)、多苯基多次甲基多异氰酸酯 (PAPI) 等。

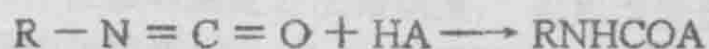
异氰酸酯毒性最强的为 TDI,有明显刺激和致敏作用,对眼和皮肤有不同程度的刺激作用,能引起过敏性支气管哮喘、过敏性皮炎。主要症状为流泪、口干、喉痛、咳嗽、胸闷等。主要机理是异氰基团与体内蛋白的氨基结合,生成异性蛋白,成为抗原物质,引起变态反应。

TDI  $> 0.05\text{ppm}$  引起咳嗽, TDI  $> 0.4\text{ppm}$  人能感觉到 TDI 的臭味。在空气中的阈限值,国际上 TDI 为  $0.14\text{mg}/\text{M}^3$  ( $0.02\text{ppm}$ ), MDI 为  $0.055\text{mg}/\text{M}^3$  ( $0.005\text{ppm}$ ), HDI 为  $0.035\text{mg}/\text{M}^3$  ( $0.005\text{ppm}$ )。我国 TDI 为  $0.2\text{mg}/\text{M}^3$ , 其它尚无标准。

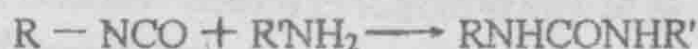
有机异氰酸酯其电子结构式为共振杂化分子:



其中心碳原子上显示了强亲电性质,易和含活性氢的亲核试剂起加成反应。在反应中,具有活性氢的化合物中的活性氢原子首先进攻异氰酸酯中的氮原子,而和活性氢相联接的其它原子则加成于异氰酸酯羰基上的碳原子。通式为:



异氰酸酯和氨基、醇、水的反应方程式如下:

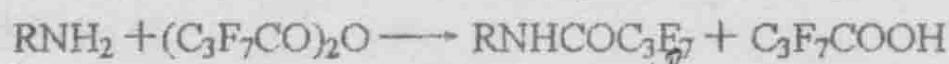
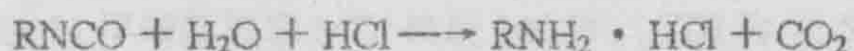


测定车间空气中异氰酸酯的方法,国外报道最多的为高压液相色谱法,其次是气相色谱法,经典的化学比色法至今国内外均在应用。其它例如压电晶体检测器法,极谱法和薄层色谱法也均有报导。本文就异氰酸酯的测定方法进行简单介绍:

## 一、我国目前测定方法简介

《车间空气监测检验方法》第三版中李玉芬等人，引用经典的 Marcali 方法加以修改，提出用盐酸加二甲基甲酰胺溶液采样，异氰酸酯水解生成相应的胺后，经重氮化后，用显色剂盐酸萘乙二胺发生偶合反应，生成紫红色，比色定量，测定 TDI，此方法不能区分 TDI 与 MDI。《作业场所空气和生物材料检测推荐方法》中季道华等人利用上述原理，用盐酸—冰醋酸—丙酮溶液采样，测定 MDI。。

《作业场所空气和生物材料检测推荐方法》中推荐的方法为我所研制的气相色谱—电子捕获检测器法，采用盐酸—冰醋酸溶液作吸收液，用冲击式吸收管采样，将异氰酸酯水解成相应的芳胺，在强碱性条件下用甲苯萃取后，用七氟丁酸酐衍生化生成相应的七氟丁酰胺，经 OV—17 和 QF—1 混合柱分离后，用气相色谱—电子捕获检测器测定。用盐酸—冰醋酸溶液作吸收液利用盐酸的酸度进行水解，冰醋酸为有机酸增加其溶解性能提高采样效率。采用电子捕获检测器通用柱 OV—17 和 QF—1 混合柱进行分离，便于基层单位应用。



## 二、化学比色法

测定异氰酸酯的几种比色法，都采用异氰酸酯水解生成相应的胺后，经重氮化后，用显色剂发生偶合反应或直接用适宜的显色剂反应，比色定量。

经典的 Marcali 法采用盐酸加醋酸溶液采样，TDI 被吸收后水解成甲苯二胺，经重氮化后用盐酸萘乙二胺偶合，比色定量，检测限为 0.05ppm，改进后可测至 0.02ppm，此方法不能测定由 TDI 水解所形成的脬。NIOSH 推荐使用的比色法是 Marcali 法经 Larkin 和 Kupel 及 Grim 改进后的方法，用稳定易得纯品的甲苯二胺代替 TDI 制作标准曲线。Rando 指出 2,6-TDI 异构体的存在影响测定方法精确度，可用改变重氮化时间及反应温度等条件消除异构体的影响。Belisle 采用酸性吸收液加戊烯二酸酐及离子交换树脂，使反应后产生的有色化合物吸附于树脂上以提高方法的检测限，此法可测至 5ppb/0.5ft<sup>3</sup>。

最近 Rando 制作 TDI 的无动力个体采样仪，以微孔聚四氟乙烯膜作扩散层，用 0.5% 硫酸溶液作为 TDI 的吸收剂，然后用改良的 Marcali 法测定。

## 三、气相色谱法

最先应用气相色谱法测定空气中的 TDI 是 Hanson 等人用聚硅氧烷类固定液涂于硅藻土担体上作为吸附剂采样，热解吸后，用 FID 检测器测定，



此方法灵敏度低、稳定性差，必须在采样后2小时内分析完，因而无实用价值。

后来 Wheals 和 Thomson 报导利用异氰酸酯基团的强亲电性可直接用电子捕获检测器测定 TDI，从而提高了方法的灵敏度。Schanche 和 Hermann 用甲苯作吸收液串联三个冲击式吸收管采样，进甲苯液，用电子捕获检测器测定，湿度使 TDI 水解，产生负误差。由 Dyson 和 Herman 确立了空气中相对湿度对 TDI 浓度影响的关系式，导入校正因子加以应用。

Sharping 报导用 10 % (w/w) 盐酸作吸收液用冲击式吸收管采样，将异氰酸酯水解成相应的芳胺，采用测定芳胺类的方法分析，在强碱性条件下用甲苯萃取后，用七氟丁酸酐衍生化生成相应的七氟丁酰胺，用 3 % OV—225 (含 25 % 氰丙基、25 % 苯基的聚硅氧烷) 涂于 Chromosorb WHP (100 ~ 120 目) 的色谱柱，电子捕获检测器测定，能对苯胺，2,4-TDA、2,6-TDA 和 MDA 进行测定，灵敏度能达到 Pg 级，苯胺灵敏度最高，TDA 两种异构体灵敏度基本接近，MDA 灵敏度稍低。

Bishop 等用相似的方法测定 MDI 和 TDI，用 SP2250 柱 (含 50 % 苯基的聚硅氧烷) 分离，采用 3.5 % 盐酸和 2.2 % (v/v) 冰醋酸溶液采样，加七氟丁酸酐在热砖上保温一小时，用 5 % 氢氧化铵溶液洗涤过剩的七氟丁酸酐，其余操作均用 Sharping。对 TDI 的回收率 98 ~ 100.2 %，MDI 为 100.2 ~ 100.3 %，甲苯萃取率 MDI 接近 100 %，TDI 为 72.5 % 左右稍偏低，灵敏度能达到 Pg 级。

Ebell 等人采用三氟乙酸酐作衍生化试剂，经 3 % OV—101 柱分离，电子捕获检测器测定，TDI 转化为 TDA 的转化率为 100 %。Skarping 等人用 OV—73 毛细管色谱柱，电子捕获检测器对三种衍生化试剂进行比较发现。灵敏度以七氟丁酸酐最高，三氟乙酸酐最低，而五氟丙酸酐虽然灵敏度居中，但用毛细管色谱柱可将 2,4-TDA 与 2,6-TDA 分离。除了上述电子捕获检测器外还可采用氮选择检测器和热离子检测器测定异氰酸酯的水解产物或其相应的胺。

综合上述气相色谱法的文献情况，测定异氰酸酯的气相色谱法大部分采用测定其水解产物相应的胺。用七氟丁酸酐衍生化，电子捕获检测器测定，均能达到高灵敏的测定方法要求。

#### 四、高压液相色谱法

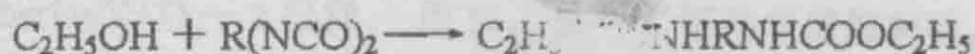
最近几年，测定车间空气中的异氰酸酯类化合物的文献以高压液相色谱法为主，多数采用紫外检测器检测，也有荧光，电化学检测器的报导。在这些方法中主要有下列两种采样方法：

(一)、采用衍生化试剂溶液作吸收液冲击式吸收管采样，采样后将吸收液蒸发至干，残渣用能与流动相互溶的溶剂溶解后进样分析。

(二)、采用涂有衍生化试剂的固体吸附剂的采样管采样，用有机溶剂解

吸, 稍加处理后进样分析或直接进样分析。

最简单的衍生化方法是采用乙醇吸收液。吸收 TDI 并与乙醇形成氨基甲酸乙酯。



以 0.5 % 甲醇—二氯甲烷或 5 % 乙醇—异辛烷作流动相, 用石英柱 (LiChrosorb Si60) 紫外检测器测定, 采样效率 100 %, 检测限为  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

Vogt 等人和 Dunlap 等人使用 N—(4—硝基苄基)丙胺的甲苯溶液作吸收液采样, 第一管采样效率为 95 %, 正相 HPLC 分析, 254nm 紫外检测器测定。

NIOSH 公布测定 TDI 的 HPLC 方法[30]采用装涂有 N—(4—硝基苄基)丙胺的玻璃棉采样管采样, 用二氯甲烷作流动相 Partisil10 柱进行分析。

绝大多数报导有关 N—(4—硝基苄基)丙胺的实验是为了提高色谱柱性能, 使其能适用于常规分析。Vogt 报导在石英柱中, 未反应的衍生化试剂中的胺基和石英柱上的硅烷醇严重的相互作用将逐步降低柱效能, 造成严重拖尾, 为了克服这一缺点推荐使用对异氰酸酯与未反应的衍生化试剂反应, 但效果并不十分理想。Bagon 等人用乙酸酐代替前者, 延长了柱子使用时间, 检测限对 TDI、MDI、HDI 都在  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。Sango 使用 Nucleosil5C<sub>18</sub> 柱和乙腈—水—三乙胺作流动相。加入三乙胺能使氨基质子化, 并很快地通过柱子从而省略了除去未反应衍生化试剂这一步骤, 实验表明没有损害柱效能。Graham 改进了采样过程, 用乙腈代替甲苯溶液采样, 能使流动相与吸收液互溶, 使用对甲苯异氰酸酯作内标, 对 TDI、MDI、HDI 检测限都在  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  左右, 但由于采样过程中乙腈易蒸发损失, 采样时间需限制在 10 分钟以内。Hakes 用 0.5 % 盐酸溶液除去过剩的衍生化试剂, 采用 Zorbax Golden Series Silica 柱将 TDI、MDI、HDI 达到较好的分离结果。

Chang 为了克服 N—(4—硝基苄基)丙胺的缺点, 用 1—(2—吡啶)哌嗪作衍生化试剂涂在 Gas-Chrom 硅藻土色谱载体上作采样管采样, 用甲醇解吸, 反相 HPLC,  $\mu$  BondapakC<sub>18</sub> 柱梯度洗脱加以分离, 254nm 紫外检测器测定, 采样管在室温下放置 1 个半月未见异常, 检测限为 1ppb。Goldberg 和 Walker 等人也曾使用 1—(2—吡啶)哌嗪溶液作吸收液采样, 反相 HPLC 分析。Robert 用 1—(2—吡啶)哌嗪涂于石英纤维滤纸采样, 乙腈解吸, 改用正相 HPLC 有利于常规快速分析, 等浓度洗脱, 但必须乙酰化以除去过量未反应的衍生化试剂, 250nm 紫外检测器测定, 测定范围在  $5 \sim 800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

Kormos 用 N—甲基—1—萘甲基胺作衍生化试剂, 用 Partisil10—PAC 柱分离可用荧光及紫外检测器测定, 检测限为  $0.015\text{mg}/\text{m}^3$ , 此衍生物对柱效无影响, 但此试剂稳定性差, 不宜久存。

Sangoe 采用荧光发色团的衍生化试剂 9-(N-甲氨基甲基)-蒽溶液采样, 大大提高了检测器的灵敏度。Anderson 等人也使用该试剂涂于 Amberlite XAD-2 采样, 用 N,N-二甲基甲酰胺解吸, 对 TDI 的检测范围为  $0.007 \sim 0.7 \text{ mg/m}^3$ , 但该试剂见光以及氧化性物质的存在将加快其分解。因而不宜久存, 且需避光。Bernd 也对该衍生化试剂, 进行了研究。

Warwick 使用 1-(2-甲氧苯基)哌嗪为衍生化试剂, 电化学检测器测定, 对 TDI 的检测限为  $0.2 \text{ ng/进样量}$ 。Meyer 采用含对氨基苯酚的乙腈溶液作吸收液采样, 电化学检测器检测, TDI 的检测限为  $5 \mu \text{g/m}^3$ 。此方法简化了前一方法采样后缓慢蒸发溶剂这一步骤, 提高了分析速度。

综合上述 HPLC 法的文献情况, 用 HPLC 分析异氰酸酯类化合物, 分离性能较好, 能同时分析一系列异氰酸酯类化合物, 并能将 2,4-TDI 与 2,6-TDI 分离, 操作步骤简便, 灵敏度比气相色谱法稍低, 但完全能满足现场分析的需要。衍生化试剂稳定性稍差不宜久存, 是其缺点。研究稳定性良好, 操作简便的 HPLC 法测定异氰酸酯类化合物是今后发展的主要方向。

## 五、压电晶体检测器法

Morrison 利用在压电晶体表面涂上化学物质, 特异地吸收气体污染物, 导致质量增加, 振动频率下降的原理测定污染物。采用聚硅氧烷 FS-1265 固定液涂抹于压电晶体表面, 检测空气中的 TDI, 检测限为  $10 \text{ PPb}$ , 酮及烷基苯有轻微干扰。Alder 采用改性聚乙二醇固定液涂于压电晶体表面, 对 TDI 检测限为  $0.02 \text{ ppm}$ 。联接计算机处理系统, 理论检测限可提高至  $0.006 \text{ ppm}$ 。

## 六、TDI 的生物监测

由于异氰酸酯类对人体危害不仅仅通过呼吸系统的进入, 而且还可从皮肤接触进入。为了正确评价异氰酸酯类对人体危害, 近几年异氰酸酯类的生物监测引起越来越多人的关注。在尿、血液中异氰酸酯类的代谢产物为其相应的胺的共价化合物, 其价键比肽键强。异氰酸酯类的生物监测的文献报道最多的为气相色谱法, 其次是高压液相色谱法。G. Skarping、C. Rosenberg 等人对异氰酸酯类的生物监测作了许多研究, 一般采用在酸性条件下对尿、血液中的异氰酸酯类的代谢产物(其相应的胺的共价化合物)进行水解, 使其共价键破裂形成其相应的胺, 然后通过强碱性条件下用甲苯进行萃取, 有机相用七氟丁酸酐衍生化后, 用气相色谱电子捕获检测器测定。此方法不能区分异氰酸酯与其相应的胺的代谢产物(TDI 与 TDA)。

由于从人道主义出发不宜用  $\text{C}^{14}$  作标记, 进行动力学试验, 异氰酸酯类的经口、皮肤、呼吸系统途径不明, 人体的代谢动力学不明。现场空气浓度与代谢产物排泄量有一定的剂量关系。