

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.41—2004

工作场所空气有毒物质测定 脂环烃类化合物

Methods for determination of cyclic hydrocarbons
in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中脂环烃类化合物[包括环己烷(Cyclohexane)、甲基环己烷(Methyl cyclohexane)和松节油(Turpentine)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB/T 16041—1995、GB/T 16042—1995。

本标准首次发布于1995年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:上海市疾病预防控制中心、深圳市疾病预防控制中心、深圳市罗湖区疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:严怀曾、李玉芬、许佳章、陈卫、赖少阳和戴桂勋。

工作场所空气有毒物质测定 脂环烃类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中脂环烃类化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中脂环烃类化合物浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款,通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 环己烷、甲基环己烷和松节油的溶剂解吸—气相色谱法

3.1 原理

空气中的环己烷、甲基环己烷和松节油用活性炭管采集,二硫化碳解吸后进样,经色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

3.2 仪器

3.2.1 活性炭管,溶剂解吸型,100mg/50mg 活性炭。

3.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶,5ml。

3.2.4 微量注射器,10 μ l。

3.2.5 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱:3m \times 4mm,FFAP:Chromosorb WAW=10:100;

柱温:60 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:140 $^{\circ}$ C;

检测室温度:180 $^{\circ}$ C;

载气流量:40ml/min。

3.3 试剂

3.3.1 FFAP,色谱固定液。

3.3.2 Chromosorb WAW 担体,60~80 目。

3.3.3 二硫化碳,色谱鉴定无干扰杂峰。

3.3.4 标准溶液:于 10ml 容量瓶中,加入约 5ml 二硫化碳,准确称量后,加入 3 滴环己烷、甲基环己烷或松节油(色谱纯),再准确称量,加二硫化碳至刻度。由 2 次称量之差计算溶液中环己烷、甲基环己烷或松节油的浓度,此溶液为标准贮备液。临用前,用二硫化碳稀释成 1.0mg/ml 环己烷、甲基环己烷或松节油标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 3.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 100ml/min 流量采集 15min 空气样品。
- 3.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 3.4.3 个体采样:在采样点,打开活性炭管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,尽量接近呼吸带,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 3.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭活性炭管两端,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 8d,4℃ 冰箱内可保存更长时间。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的前后段活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中,各加入 1.0ml 二硫化碳,封闭后,解吸 30min。摇匀,解吸液供测定。若浓度超过测定范围,可用二硫化碳稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:用二硫化碳稀释标准溶液成 0、100、300、500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 环己烷、甲基环己烷或松节油标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样 1.0 μl ,测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对环己烷、甲基环己烷或松节油浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

3.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸液,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得环己烷、甲基环己烷或松节油浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \quad (1)$$

式中:

V_0 ——标准采样体积,L;

V ——采样体积,L;

t ——采样点的气温,℃;

P ——采样点的大气压,kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中环己烷、甲基环己烷或松节油的浓度:

$$C = \frac{c \cdot v}{V_0 \cdot D} \quad (2)$$

式中:

C ——空气中环己烷、甲基环己烷或松节油的浓度, mg/m^3 ;

c ——测得解吸液中环己烷、甲基环己烷或松节油的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

v ——解吸液的总体积,ml;

V_0 ——标准采样体积,L;

D ——解吸效率。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 样品处理方法:先将活性炭管的前段倒入解吸瓶中,加入 1.0ml 二硫化碳,封闭后,解吸 30min,解吸液供测定。如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段活性炭倒入解吸瓶中解吸并测定,结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

3.7.2 本法的检出限:环己烷和甲基环己烷为 8 $\mu\text{g}/\text{ml}$,松节油为 7 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度:环己烷和甲基环己烷为 5.3 mg/m^3 ,松节油为 4.7 mg/m^3 (以采集 1.5L 空气样品计)。测定范围:环己烷和甲基环己烷为 8~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$,松节油为 7~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差:环己烷和甲基环己烷为 1.8%~3.5%,松

节油为 2.5%~3.1%。

3.7.3 100mg 活性炭的穿透容量:环己烷和甲基环己烷为 10.8mg,松节油为 11mg 以上。平均解吸效率:环己烷和甲基环己烷为 89%,松节油为 100.4%。每批活性炭管必须测定其解吸效率。

3.7.4 本法可以采用相应的毛细管色谱柱。

4 环己烷和甲基环己烷的热解吸—气相色谱法

4.1 原理

空气中的环己烷和甲基环己烷用活性炭管采集,热解吸后进样,经色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 活性炭管,热解吸型,内装 100mg 活性炭。

4.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/min。

4.2.3 热解吸器。

4.2.4 注射器,100ml,1ml。

4.2.5 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱:3m×4mm,FFAP:Chromosorb WAW DMCS=10:100;

柱温:60℃;

汽化室温度:140℃;

检测室温度:180℃;

载气流量:40ml/min。

4.3 试剂

4.3.1 FFAP,色谱固定液。

4.3.2 Chromosorb WAW 色谱担体,60~80 目。

4.3.3 标准气:用微量注射器准确吸取一定量的环己烷或甲基环己烷(色谱纯,在 20℃,1μl 环己烷和甲基环己烷分别为 0.7785mg 和 0.7694mg),注入 100ml 注射器中,用清洁空气稀释至 100ml;再稀释成 2μg/ml 环己烷和甲基环己烷标准气。或用国家认可的标准气配制。

4.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 100ml/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。

4.4.3 个体采样:在采样点,打开活性炭管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,尽量接近呼吸带,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。

4.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭活性炭管两端,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 8d,4℃ 冰箱内可保存更长时间。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的活性炭管放入热解吸器中,将进气口一端与 100ml 注射器相连,另一端与载气(氮气)相连,以 50ml/min 流量于 250℃ 下解吸至 100ml。解吸气供测定。若浓度超过测定范围,用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:用清洁空气稀释标准气成 0.0、0.040、0.080、0.15 和 0.30μg/ml 标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样 1.0ml,测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的环己烷或甲基环己烷浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸气;测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得环己烷或甲基环己烷的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

4.6 计算

4.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式(3)计算空气中环己烷或甲基环己烷的浓度:

$$C = \frac{c}{V_0 D} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中环己烷或甲基环己烷的浓度, mg/m^3 ;

c——测得解吸气中环己烷或甲基环己烷的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

100——解吸气的总体积, ml ;

V_0 ——标准采样体积, L ;

D——解吸效率。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 $0.04\mu\text{g}/\text{ml}$,最低检出浓度为 $2.7\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 1.5L 空气样品计)。测定范围为 $2.7\sim 230\text{mg}/\text{m}^3$,相对标准偏差为 $4.4\%\sim 8.4\%$ 。

4.7.2 100mg 活性炭穿透容量 10.8mg ;平均解吸效率为 94.9% 。每批活性炭管必须测定其解吸效率。

4.7.3 本法可有效分离苯、甲苯、己烷、庚烷等。

4.7.4 本法可以采用相应的毛细管色谱柱。

4.7.5 样品采集和测定方法:采集工作场所空气中待测物浓度较高的样品时,应串联两根热解吸型固体吸附剂管进行样品采集。实验室分析时先进行前根固体吸附剂管测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后根吸附剂解吸并测定,测定结果计算时将前后根的结果相加后作相应处理。