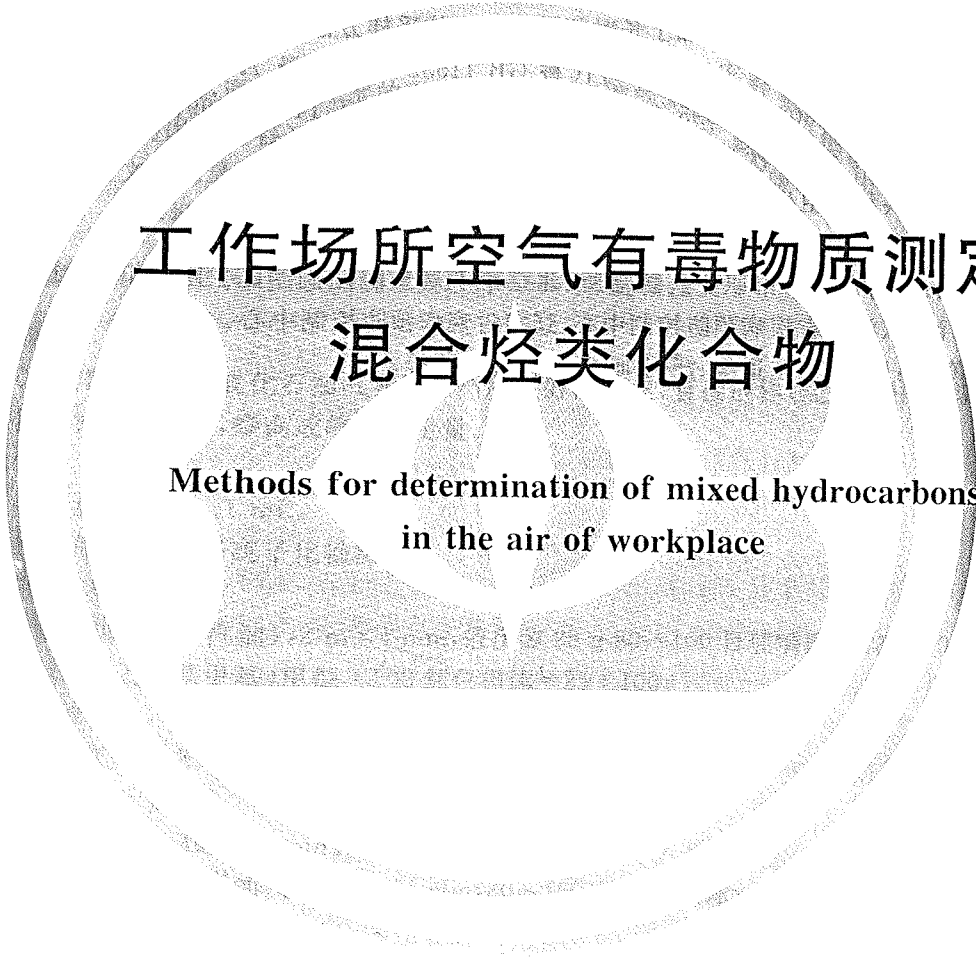


GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.40—2004



工作场所空气有毒物质测定 混合烃类化合物

Methods for determination of mixed 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

工作场所空气有毒物质测定 混合烃类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中混合烃类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中混合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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 溶剂汽油、液化石油气和抽余油的直接进样——气相色谱法

3.1 原理

空气中的溶剂汽油、液化石油气和抽余油用注射器采集,直接进样,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 注射器,100 mL、1 mL。

3.2.2 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱 1(用于溶剂汽油):2 m×4 mm,依次装 28 g 80~100 目玻璃微球、3 g 100~140 目玻璃微球
担体:四(2-氰乙氧基甲基)甲烷:202 红色担体=25:100;

柱温:110℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:46 mL/min。

色谱柱 2(用于液化石油气):2 m×4 mm,80~100 目玻璃微球;

柱温:70℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:40 mL/min。

色谱柱 3(用于抽余油):2 m×4 mm,FFAP:Chromosorb WAW=10:100;

柱温:50℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:25 mL/min。

3.3 试剂

3.3.1 四(2-氰乙氧基甲基)甲烷和 FFAP,色谱固定液。

3.3.2 202 红色担体和 Chromosorb WAW,色谱担体,60~80 目。

3.3.3 玻璃微球,80~100目和100~140目。

3.3.4 标准气:用微量注射器准确抽取一定量的己烷(色谱纯,用于溶剂汽油的测定)、戊烷(色谱纯,用于液化石油气的测定)或抽余油(色谱纯,20℃时,1μL己烷、戊烷和抽余油分别为0.6603mg、0.6253mg和约0.75mg),注入100mL注射器中,用清洁空气稀释至100mL,配成标准气。临用前配制。配抽余油的注射器应预先在40℃恒温箱加温,配好后也置于恒温箱内。

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 样品采集:在采样点,用空气样品抽洗100mL注射器3次,然后抽取100mL空气样品,立即封闭注射器进气口。

3.4.2 样品空白:在样品采集前,用氮气或清洁空气充满收集器带至现场,并随样品一起储存和运输。

样品应垂直放置于清洁容器内运输和保存,当天尽快测定完毕。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的注射器放在测定标准系列的实验室中,垂直放置,供测定。若样品中浓度超过测定范围,用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:在100mL注射器中,用清洁空气稀释标准气成0.0、0.10、0.20、0.40、0.80、1.0μg/mL溶剂汽油、液化石油气或抽余油标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,进样1.0mL;分别测定各标准系列。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溶剂汽油、液化石油气或抽余油含量(μg)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,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得溶剂汽油、液化石油气或抽余油的含量(μg)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)计算空气中溶剂汽油、液化石油气或抽余油的浓度:

$$C = \frac{m}{V} \times 1000 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

C——空气中溶剂汽油、液化石油气或抽余油的浓度,mg/m³;

m——测得样品气中溶剂汽油、液化石油气或抽余油的含量(减去样品空白),μg;

V——进样体积,mL。

3.6.2 时间加权平均接触浓度按GBZ 159规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的最低检出浓度:液化石油气为2.4mg/m³,溶剂汽油为1.5mg/m³,抽余油为3mg/m³。测定范围为1.5~1000mg/m³。相对标准偏差为1.2%~6.3%。

3.7.2 液化石油气、溶剂汽油和抽余油均为烷烃和烯烃的混合物,在本法的色谱条件下,液化石油气和溶剂汽油分别出一个色谱峰,其保留时间和响应值分别与戊烷和己烷相同。抽余油以与庚烷的保留时间一致的峰计。因溶剂汽油种类不同,本法的色谱条件应根据测定种类而调节至最佳状态。

3.7.3 芳烃、醇、酯、酮等不干扰测定。

4 溶剂汽油和非甲烷总烃的热解吸——气相色谱法

4.1 原理

空气中的溶剂汽油和非甲烷总烃用活性炭管采集,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 注射器,100 mL,1 mL。

4.2.4 热解吸器。

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 1(用于溶剂汽油):2 m×4 mm,依次装 28 g 80~100 目玻璃微球、3 g 100~140 目玻璃微球
 和 2.5 g 四(2-氰乙氧基甲基)甲烷:202 红色担体=25:100;

柱温:110 ℃;

汽化室温度:150 ℃;

检测室温度:150 ℃;

载气(氮气)流量:46 mL/min。

色谱柱 2(用于非甲烷总烃):2 m×4 mm,80~100 目玻璃微球;

柱温:110 ℃;

汽化室温度:150 ℃;

检测室温度:160 ℃;

载气(氮气)流量:35 mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 四(2-氰乙氧基甲基)甲烷,色谱固定液。

4.3.2 202 红色担体,色谱担体,60~80 目。

4.3.3 玻璃微球,80~100 目和 100~140 目。

4.3.4 标准气:用微量注射器准确抽取一定量的己烷(色谱纯,20 ℃时,1 μL 己烷为 0.660 3 mg),注入 100 mL 注射器中,用清洁空气稀释至 100 mL,配成标准气。临用前配制。

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 100 mL/min 流量采集 15 min 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 50 mL/min 流量采集 2~8 h 空气样品。

4.4.3 个体采样:在采样点,打开活性炭管,佩戴在监测对象的前胸上部,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 50 mL/min 流量采集 2~8 h 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,封闭活性炭管两端,置清洁的容器内运输和保存。在室温下样品至少可保存 7 d,低温下可延长保存时间。

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,抽气端与载气连接,进气端与 100 mL 注射器连接;以氮气作载气,流量为 50 mL/min,在 230 ℃(用于溶剂汽油)或 350 ℃(用于非甲烷总烃)下解吸至 100 mL。注射器垂直放置,供测定。若解吸气中浓度超过测定范围,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为 0.0、0.10、0.20、0.40、0.80、1.0 μg/mL 标准系列。按照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,进样 1.0 mL,分别测定各标准系列。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溶剂汽油或非甲烷总烃的浓度(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,由标准曲线得到溶剂汽油或非甲烷总烃的浓度(μg/mL)。

4.6 计算

4.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。

$$V_0 = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V_0 ——标准采样体积,L;
- V ——采样体积,L;
- t ——采样点的温度,℃;
- P ——采样点的大气压,kPa。

4.6.2 按式(3)计算空气中溶剂汽油或非甲烷总烃的浓度:

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

式中:

- C ——空气中溶剂汽油或非甲烷总烃的浓度, mg/m^3 ;
- c ——测得解吸气中溶剂汽油或非甲烷总烃浓度(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;

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:溶剂汽油为 $1.5 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{mL}$,非甲烷总烃为 $3 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度:溶剂汽油为 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$,非甲烷总烃为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ (以采集 1.5 L 空气样品计)。测定范围为 $3 \times 10^{-1} \sim 1 \mu\text{g}/\text{mL}$,相对标准偏差为 4%左右。

4.7.2 本法的穿透容量:溶剂汽油为 14 mg,非甲烷总烃为 13.5 mg;解吸效率:溶剂汽油为 96.5%,非甲烷总烃为 99.7%。应将收集总烃解吸气的注射器置 40℃恒温箱中保温,以防止器壁吸附总烃。每批活性炭管必须测定其解吸效率。

4.7.3 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。

4.7.4 沸点较高的溶剂汽油解吸效率较低,而且不稳定,不宜用本法测定,可用上法测定。

5 石蜡烟的溶剂提取称量法

5.1 原理

空气中的石蜡烟用玻璃纤维滤纸采集,二硫化碳提取,将提取液挥发干后,经称量得石蜡烟的含量。

5.2 仪器

- 5.2.1 玻璃纤维滤纸。
- 5.2.2 采样夹,滤膜直径 40 mm。
- 5.2.3 小型塑料采样夹,滤膜直径 25 mm。
- 5.2.4 空气采样器,流量 0~3 L/min 和 0~30 L/min。
- 5.2.5 具塞试管,10 mL。
- 5.2.6 称量瓶。
- 5.2.7 振荡提取器或超声振荡器。
- 5.2.8 恒温水浴。
- 5.2.9 分析天平,感度 0.01 mg。

5.3 试剂

5.3.1 二硫化碳,应不含有固体杂质。

5.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 5.4.1 短时间采样:在采样点,将装好玻璃纤维滤纸的采样夹,以 25 L/min 流量采集 15 min 空气样品。
- 5.4.2 长时间采样:在采样点,将装好玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,以 2 L/min 流量采集 2~8 h 空气样品。
- 5.4.3 个体采样:在采样点,将装好玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,佩戴在监测对象的前胸上部,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 2 L/min 流量采集 2~8 h 空气样品。
- 5.4.4 样品空白:将装好玻璃纤维滤纸的采样夹带至采样点,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,将滤纸的接尘面朝里对折 2 次,置清洁的容器内运输和保存。样品在室温下至少可保存 7d。

5.5 分析步骤

- 5.5.1 样品处理:将采过样的滤纸放入具塞试管中,加入 6 mL 二硫化碳,密塞,振荡洗脱 10 min。取 3.0 mL 洗脱液,置于已恒重的称量瓶中;在 40 °C 恒温水浴中或自然挥发干。置于干燥器内,供测定。
- 5.5.2 样品测定:将干燥器内放置 30 min 以上的称量瓶在分析天平上称量,重复称量直至恒重。

5.6 计算

- 5.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准状况下的体积。
- 5.6.2 按式(4)计算空气中石蜡烟的浓度:

$$C = \frac{2(m_1 - m_0)}{V_0 D} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- C ——空气中石蜡烟的浓度,mg/m³;
- m_1, m_0 ——称得样品和样品空白的石蜡烟含量,g;
- V_0 ——标准状况下的采样体积,L;
- D ——洗脱效率。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

- 5.7.1 本法的检出限为 0.01 mg;最低检出浓度为 0.05 mg/m³(以采集 375 L 空气样品计)。相对标准偏差为 3.7%~7%。
- 5.7.2 本法的采样效率为 89.9%。洗脱效率为 88.4%。每批滤纸必须测定其洗脱效率。

5.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.1 短时间采样:在采样点,将装好玻璃纤维滤纸的采样夹,以 25 L/min 流量采集 15 min 空气样品。

5.4.2 长时间采样:在采样点,将装好玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,以 2 L/min 流量采集 2~8 h 空气样品。

5.4.3 个体采样:在采样点,将装好玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,佩戴在监测对象的前胸上部,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 2 L/min 流量采集 2~8 h 空气样品。

5.4.4 样品空白:将装好玻璃纤维滤纸的采样夹带至采样点,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,将滤纸的接尘面朝里对折 2 次,置清洁的容器内运输和保存。样品在室温下至少可保存 7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:将采过样的滤纸放入具塞试管中,加入 6 mL 二硫化碳,密塞,振荡洗脱 10 min。取 3.0 mL 洗脱液,置于已恒重的称量瓶中;在 40 °C 恒温水浴中或自然挥发干。置于干燥器内,供测定。

5.5.2 样品测定:将干燥器内放置 30 min 以上的称量瓶在分析天平上称量,重复称量直至恒重。

5.6 计算

5.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准状况下的体积。

5.6.2 按式(4)计算空气中石蜡烟的浓度:

$$C = \frac{2(m_1 - m_0)}{V_0 D} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

C ——空气中石蜡烟的浓度,mg/m³;

m_1, m_0 ——称得样品和样品空白的石蜡烟含量,g;

V_0 ——标准状况下的采样体积,L;

D ——洗脱效率。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.01 mg;最低检出浓度为 0.05 mg/m³(以采集 375 L 空气样品计)。相对标准偏差为 3.7%~7%。

5.7.2 本法的采样效率为 89.9%。洗脱效率为 88.4%。每批滤纸必须测定其洗脱效率。