

C 52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.60 - 2004

工作场所空气有毒物质测定 酸酐类化合物

Methods for determination of acid anhydrides
in the air of workplace

2004年5月21日发布

2004年12月1日实施

中华人民共和国卫生部 发布

GBZ/T 160.60 - 2004

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酸酐类化合物[包括乙酐(Acetic anhydride)、马来酸酐(Maleic anhydride)和邻苯二甲酸酐(Phthalic anhydride)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。并替代GB 16215-1996。

本标准首次发布于1996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:中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、上海市疾病预防控制中心、山西省劳动卫生职业病防治研究所。

本标准主要起草人:黄雪祥、傅慰祖、王金山。

工作场所空气有毒物质测定 酸酐类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中酸酐类化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中酸酐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 乙酐的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的乙酐用活性炭管采集，丙酮解吸后进样，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，内装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。

仪器操作条件

色 谱 柱：2m \times 4mm，Tenax；
柱 温：135 ；
汽化室温度：200 ；
检测室温度：200 ；
载气（氮气）流量：35ml/min。

3.3 试剂

- 3.3.1 丙酮，色谱鉴定无干扰杂峰。
- 3.3.2 Tenax，60~80目。

3.3.3 标准溶液：于25ml 容量瓶中，加约5ml 丙酮，准确称量后，加入2~3 滴乙酐，再准确称量，用丙酮稀释至刻度，由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用丙酮稀释成1.0mg/ml 乙酐标准溶液。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，打开活性碳管两端，以200ml/min 流量采集15min 空气样品。

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

3.4.3 个体采样：在采样点，打开活性碳管两端，佩带在采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以50ml/min 流量采集2~8h 空气样品。

采样后，立即封闭活性碳管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将活性碳管带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：将采过样的前后段活性碳分别倒入溶剂解吸瓶中，加入2.0ml 解吸液，盖紧瓶盖，振摇1min，解吸30min。解吸液供测定。若解吸液中乙酐浓度超过测定范围，可用丙酮稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：用丙酮稀释标准溶液成0.0、10.0、20.0、50.0、100和500 $\mu\text{g/ml}$ 乙酐标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳操作条件，分别进样2.0 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乙酐浓度($\mu\text{g/ml}$)绘制标准曲线。

7.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照的解吸液；测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照峰高或峰面积值后，由标准曲线得乙酐的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积：

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

式中： V_0 — 标准采样体积，L；

V — 采样体积，L；

t — 采样点的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

P — 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中乙酐的浓度：

$$C = \frac{2(c_1 + c_2)}{V_0 D} \quad \dots\dots (2)$$

式中： C — 空气中乙酐的浓度， mg/m^3 ；

c_1, c_2 — 测得前后段解吸液中乙酐的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

2 - 解吸液的体积，ml；

V_0 — 标准采样体积, L;

D — 解吸效率, %。

3.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为 $6\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 $4\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集3L空气样品计)。测定范围为 $6\sim 500\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差为 $1.4\%\sim 5.3\%$ 。

3.7.2 本法的穿透容量 $>4\text{mg}$;平均解吸效率 $>90\%$ 。每批活性炭管应测定解吸效率。

3.7.3 乙酸甲酯、甲酸、乙酸和乙醛不干扰测定。

3.7.4 本法可使用相应的毛细管色谱柱。

4 邻苯二甲酸酐的溶剂洗脱 - 气相色谱法

4.1 原理

空气中的邻苯二甲酸酐用玻璃纤维滤纸采集,丙酮洗脱后进样,经色谱柱分离,氢火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 玻璃纤维滤纸。

4.2.2 采样夹,滤料直径为40mm。

4.2.3 空气采样器,流量 $0\sim 3\text{L}/\text{min}$ 。

4.2.4 具塞试管,5ml。

4.2.5 微量注射器, $10\mu\text{l}$ 。

4.2.6 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器。

仪器操作条件

色 谱 柱: $2\text{m} \times 4\text{mm}$, 聚丁二酸乙醇酯:磷酸:101 硅烷化白色担体 = $5:1.5:100$;

柱 温: 175 ;

汽化室温度: 220 ;

检测室温度: 220 ;

载气(氮气)流量: $25\text{ml}/\text{min}$ 。

4.3 试剂

4.3.1 丙酮,色谱鉴定无杂质干扰峰。

4.3.2 聚丁二酸乙醇酯,色谱固定液。

4.3.3 101 硅烷化白色担体, $60\sim 80$ 目。

4.3.4 磷酸, $\rho_{25} = 1.69\text{g}/\text{ml}$ 。

4.3.5 标准溶液:准确称取 0.1000g 邻苯二甲酸酐(优级纯),溶于少量丙酮,定量转移入 10ml 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,配成 $10.0\text{mg}/\text{ml}$ 标准贮备液。临用前,再用丙酮稀释成 $1.0\text{mg}/\text{ml}$ 邻苯二甲酸酐标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.4 样品采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

在采样点，将装好玻璃纤维滤纸的采样夹，以2L/min 流量采集15min 空气样品。

采样后，将滤纸的接尘面朝里对折2次，放入具塞试管内运输和保存。样品在室温下可保存7d。

4.54 分析步骤

4.5.1 对照试验：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，作为样品的空白对照。

4.5.2 样品处理：向装有玻璃纤维滤纸的具塞试管中，加入1.0ml 丙酮，浸泡滤纸，洗脱10min，洗脱液供测定。若洗脱液中邻苯二甲酸酐浓度超过测定范围，可用丙酮稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.3 标准曲线的绘制：用丙酮稀释标准溶液成0.0、10.0、20.0、50.0、100.0和200.0 $\mu\text{g/ml}$ 邻苯二甲酸酐标准系列；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邻苯二甲酸酐浓度($\mu\text{g/ml}$)绘制标准曲线。

4.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照洗脱液。测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照峰高或峰面积值后，由标准曲线得邻苯二甲酸酐的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

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)计算空气中邻苯二甲酸酐的浓度。

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

式中：C — 空气中邻苯二甲酸酐的浓度， mg/m^3 ；

c — 测得样品溶液中邻苯二甲酸酐的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

v - 洗脱液的体积，ml；

V_0 — 标准采样体积，L。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为0.9 $\mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度为0.03 mg/m^3 （以采集30L空气样品计）。测定范围为0.9~200 $\mu\text{g/ml}$ 。

4.7.2 本法的平均采样效率>95%。平均洗脱效率>95%。

4.7.3 顺丁烯二酸酐和1,4-萘醌不干扰测定。

4.7.4 本法也可使用相应的毛细管色谱柱测定。

5 马来酸酐的高效液相色谱法

5.1 原理

空气中的马来酸酐用磷酸溶液采集，直接进样，经色谱柱分离，紫外检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5.2 仪器

5.2.1 多孔玻板吸收管。

5.2.2 空气采样器，流量0~3L/min。

5.2.3 高效液相色谱仪，紫外检测器。

仪器操作条件

色谱柱：25cm × 4.6mm × 10μm，C₁₈；

波 长：254nm；

流动相：吸收液（磷酸溶液）；

流 量：1ml/min。

5.3 试剂

5.3.1 磷酸， $\rho_{25} = 1.69\text{g/ml}$ 。

5.3.2 吸收液，0.00146mol/L磷酸溶液；取0.1ml 磷酸，用蒸馏水稀释至1000ml。

5.3.3 标准溶液：准确称取0.1000g 马来酸酐，溶于少量吸收液，定量转移入100ml 容量瓶中，并稀释至刻度，此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用吸收液稀释成10.0μg/ml 马来酸酐标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

5.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

在采样点，将装有10ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以1L/min 流量采集15min 空气样品。

采样后，立即封闭吸收管进出气口，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存3d。

5.5 分析步骤

5.5.1 对照试验：将装有吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

5.5.2 样品处理：用采过样的吸收液洗涤吸收管的进气管内壁3 次，然后，将吸收液吹入具塞试管中，摇匀，供测定。若样品溶液中马来酸酐浓度超过测定范围，可用吸收液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.5.3 标准曲线的绘制：用吸收液稀释标准溶液成0.0、5.0、10.0和15.0μg/ml 马来酸酐标准系列。参照仪器操作条件，将液相色谱仪调节至最佳测定状况，进样10.0μl。每个浓度重复测定3 次。以测得的峰高或峰面积均值对马来酸酐浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

5.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照吸收液；测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照峰高或峰面积值后，由标准曲线得马来酸酐的浓度(μg/ml)。

5.6 计算

5.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式（4）计算空气中马来酸酐的浓度。

$$C = \frac{10 \cdot c}{\dots} \quad (4)$$

V_0

式中： C — 空气中马来酸酐的浓度， mg/m^3 ；
 10 - 吸收液的总体积， ml ；
 c — 测得吸收液中马来酸酐的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；
 V_0 — 标准采样体积， L 。

5.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 $0.13\mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度为 $0.09\text{mg}/\text{m}^3$ （以采集 15L 空气样品计）。测定范围为 $0.13 \sim 15 \mu\text{g}/\text{ml}$ ；相对标准偏差为 $0.8\% \sim 3.4\%$ 。

5.7.2 本法的平均采样效率为 99.9% 。

5.7.3 流动相的 pH 值对测定有影响，应使用同一批配制的吸收液（流动相）。

5.7.4 现场空气中可能共存的化合物不干扰测定。