

C 52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.75 - 2004

工作场所空气有毒物质测定 杂环化合物

Methods for determination of heterocyclic compounds
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 160.75 - 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杂环化合物[包括吡啶（Pyridine）、呋喃（Furan）和四氢呋喃（Tetrahydrofuran）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的。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 16116-1995、GB 16235 -1996 附录A 和GB 16231-1996 附录A和B。

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：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。

本标准主要起草人：杭世平和傅慰祖。

工作场所空气有毒物质测定 杂环化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中杂环化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中杂环化合物浓度的测定。

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 四氢呋喃和吡啶的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的四氢呋喃用401有机担体管采集，吡啶用活性炭管采集，溶剂解吸后进样，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

3.2.1 401有机担体管，溶剂解吸型，内装150mg/75mg 401有机担体。

3.2.2 活性炭管，溶剂解吸型，内装100mg/50mg碱性活性炭。

3.2.3 空气采样器，流量 0~500ml /min。

3.2.4 溶剂解吸瓶，5ml。

3.2.5 微量注射器，10 μ l。

3.2.6 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，FFAP: Chromosorb WAW DMCS = 10:100；

柱 温：100 $^{\circ}$ C；

汽化室温度：160 $^{\circ}$ C；

检测室温度：160 $^{\circ}$ C；

载气（氮气）流量：45ml/min。

3.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

3.3.1 401有机担体，20~40目：先用乙醚浸泡和振摇，滤去乙醚，以除去担体吸附的有机物，再用甲醇清洗，以除去残留的乙醚，再用蒸馏水洗去甲醇，于120℃干燥2h，密封待用。

3.3.2 碱性活性碳，20~40目：在6mol/L盐酸溶液中浸泡30min，用水洗至中性，于50g/L氢氧化钠溶液中煮沸10min，于140℃烘干，密封备用。

3.3.3 解吸液：二硫化碳（用于四氢呋喃解吸），二氯甲烷（用于吡啶解吸），色谱鉴定无干扰杂峰。

3.3.4 FFAP，色谱固定液。

3.3.5 Chromosorb WAW DMCS，60~80目。

3.3.6 标准溶液：于10ml容量瓶中，加约5ml解吸液，准确称量后，加入一定量的四氢呋喃或吡啶，再准确称量，用解吸液稀释至刻度；由两次称量之差计算溶液浓度，为标准储备液。临用前，用解吸液稀释成1.0mg/ml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，打开固体吸附剂管两端，以100ml/min流量采集15min空气样品。

3.4.2 长时间采样：在采样点，打开固体吸附剂管两端，以50ml/min流量采集2~8h空气样品。

3.4.3 个体采样：在采样点，打开固体吸附剂管两端，佩带在采样对象的前胸上部，进气口向上，尽量接近呼吸带，以50ml/min流量采集2~8h空气样品。

采样后，立即封闭固体吸附剂管两端，置清洁容器内运输和保存。四氢呋喃在冰箱内可保存7d。吡啶在室温下可保存7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将固体吸附剂管带至采样点，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。

3.5.2 样品处理：将采过样的前后段吸附剂分别倒入溶剂解吸瓶中，加入1.0ml解吸液，封闭后，振摇1min，解吸30min，解吸液供测定。若样品解吸液中待测物浓度超过测定范围，可用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：用解吸液稀释标准溶液成0.0、10.0、25.0、50.0、100和250μg/ml四氢呋喃标准系列，0、10、20和40μg/ml吡啶标准系列。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2.0μl，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四氢呋喃或吡啶浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

3.5.4 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，由标准曲线得四氢呋喃或吡啶的浓度(μg/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：

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

式中： V_0 - 标准采样体积，L；

V - 采样体积，L；

t - 采样点的气温，℃；

P - 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中四氢呋喃或吡啶的浓度。

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

式中： C - 空气中四氢呋喃或吡啶的浓度， mg/m^3 ；

c_1, c_2 - 测得前后段解吸液中四氢呋喃或吡啶的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

v - 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：四氢呋喃为 $5.1\mu\text{g}/\text{ml}$ ，吡啶为 $0.5\mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度：四氢呋喃为 $3.4\text{mg}/\text{m}^3$ ，吡啶为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ （以采集1.5L空气样品计）。测定范围：四氢呋喃为 $5.1\sim 250\mu\text{g}/\text{ml}$ ，吡啶为 $0.5\sim 40\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差：吡啶为2.5%~5.9%。

3.7.2 100mg吸附剂的穿透容量：四氢呋喃为2.64mg，吡啶为21mg。平均采样效率为100%；平均解吸效率为82.5%。每批固体吸附剂管应测定其解吸效率。

3.7.3 现场空气中可能共存的甲苯、氯苯、糠醛和呋喃不干扰四氢呋喃的测定；对二氯苯不干扰吡啶的测定。

3.7.4 本法可采用相应的毛细管色谱柱。

4 呋喃和四氢呋喃的热解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中的呋喃和四氢呋喃用活性炭管采集，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。

仪器操作条件

色 谱 柱：2m × 4mm，FFAP: Chromosorb WAW DMCS = 10:100；
柱 温：55 ；
汽化室温度：150 ；
检测室温度：150 ；
载气（氮气）流量：30ml/min。

4.3 试剂

- 4.3.1 FFAP，色谱固定液。
- 4.3.2 Chromosorb WAW DMCS，色谱担体，60～80目。
- 4.3.3 标准气：用微量注射器准确抽取一定量的呋喃或四氢呋喃（在20℃，1μl 呋喃或四氢呋喃分别为0.9514mg或0.8892mg），注入100ml 注射器中，用清洁空气稀释至100ml，配成一定浓度的标准气。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，打开活性碳管两端，以100ml/min 流量采集15min 空气样品。
- 4.4.2 长时间采样：在采样点，打开活性碳管两端，以 50ml/min 流量采集2~8h 空气样品。
- 4.4.3 个体采样：在采样点，打开活性碳管两端，佩带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。

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。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 对照试验：将活性碳管带至采样点，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。
- 4.5.2 样品处理：将采过样的活性碳管放入热解吸器中，将进气口一端与100ml 注射器相连，另一端与载气相连。用氮气以50ml/min 流量于250℃下解吸至100ml。解吸气供测定。若解吸气中待测物浓度超过测定范围，可用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。
- 4.5.3 标准曲线的绘制：用清洁空气稀释标准气成0.0、 2.5×10^{-4} 、 5.0×10^{-4} 和 25.0×10^{-4} μg/ml 呋喃标准系列，0.0、0.15、0.60和1.50μg/ml 四氢呋喃标准系列。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分别对呋喃或四氢呋喃浓度(μg/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解吸气；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，由标准曲线得呋喃或四氢呋喃的浓度(μg/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)计算空气中呋喃或四氢呋喃的浓度：

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

式中：C - 空气中呋喃或四氢呋喃的浓度，mg/m³；

c - 测得解吸气中呋喃或四氢呋喃的浓度，μg/ml；

100 - 解吸气的体积，ml；

D - 解吸效率，%；

V₀ - 标准采样体积，L。

4.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限：呋喃为 1.0×10^{-4} μg/ml、四氢呋喃为 2.3×10^{-3} μg/ml。最低检出浓度：呋喃为0.0067mg/m³、四氢呋喃为0.15mg/m³（以采1.5L空气计）。测定范围：呋喃为 1.0×10^{-4} ~ 25×10^{-4} μg/ml、四氢呋喃为 2.3×10^{-3} ~1.5μg/ml。相对标准偏差：呋喃为1.2%~1.6%，四氢呋喃为0.9%~1.5%。

4.7.2 100mg活性碳的穿透容量：呋喃为2.64mg，四氢呋喃为9.36mg。本法的平均采样效率：呋喃为99.8%，四氢呋喃为100%。

4.7.3 本法的解吸效率：呋喃为99.5%，四氢呋喃为97.4%。每批活性炭管应测定解吸效率。

4.7.4 本法可同时测定呋喃和四氢呋喃。现场空气中共存的甲醇、乙醇、丙酮、异丁醇、正丁醇不干扰测定。

4.7.5 本法可使用相应的毛细管色谱柱。