

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.68—2007

代替 GBZ/T 160.68—2004

工作场所空气有毒物质测定 腈类化合物

Determination of nitriles in the air of workplace

2007-06-13 发布

2007-11-30 实施



中华人民共和国卫生部 发布

前 言

根据《中华人民共和国职业病防治法》制定本标准。

本标准代替 GBZ/T160.68—2004,自本标准实施之日起,GBZ/T160.68—2004 同时废止。

本标准与 GBZ/T160.68—2004 相比主要修改如下:

——增加了甲基丙烯腈的测定方法。

本标准由卫生部职业卫生标准专业委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准的主要起草单位和主要起草人:

——乙腈和丙烯腈的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位:复旦大学公共卫生学院。

主要起草人:陈楚良、江龙。

——丙烯腈的热解吸-气相色谱法

主要起草单位:黑龙江省劳动卫生职业病防治研究所。

主要起草人:侯树椿、赵东民。

——丙酮氰醇的异烟酸钠-巴比妥酸钠分光光度法

主要起草单位:中山医科大学。

主要起草人:许发茂。

——甲基丙烯腈的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位:珠海疾病预防控制中心、江门新会疾病预防控制中心。

主要起草人:陈剑刚、范衍琼。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:

GB/T 16095~GB/T 16099—1995;

GBZ/T 160.68—2004。

工作场所空气有毒物质测定 腈类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中腈类化合物的方法。

本标准适用于工作场所空气中腈类化合物(乙腈、丙烯腈、丙酮氰醇(2-甲基-2-羟基丙腈)、甲基丙烯腈)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 乙腈和丙烯腈的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的乙腈和丙烯腈用活性炭管采集,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 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 0mL/min~500mL/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶:5mL。

3.2.4 微量注射器:10mL。

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:2m×4mm,聚乙二醇 6000:6201 担体=5:100;

柱 温:76℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:60mL/min。

3.3 试剂

3.3.1 解吸液:2%(V/V)丙酮的二硫化碳溶液,色谱鉴定无干扰杂峰。

3.3.2 6201 担体:60 目~80 目。

3.3.3 聚乙二醇 6000:色谱固定液。

3.3.4 标准溶液:于 25mL 容量瓶中,加约 5mL 解吸液,准确称量后,各加入 3 滴乙腈或丙烯腈(色谱纯),再准确称量,用解吸液稀释至刻度,由 2 次称量之差计算溶液的浓度,为标准贮备液。临用前,用解吸液稀释成 1.0mg/mL 乙腈或丙烯腈标准溶液;于 4℃ 冰箱保存,可使用 5d。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 500mL/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 2h~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,进气口尽量接近呼吸带,以 50mL/min 流量采集 2h~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 5d。

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 解吸液,封闭后,振摇 1min,解吸 10min。解吸液供测定。若解吸液中待测物的浓度超过测定范围,可用解吸液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:用解吸液稀释标准溶液成 0.0 μ g/mL、20.0 μ g/mL、100.0 μ g/mL、200.0 μ g/mL 和 400 μ g/mL 乙腈标准系列和 0.0 μ g/mL、10.0 μ g/mL、50.0 μ g/mL、100.0 μ g/mL 和 200.0 μ g/mL 丙烯腈标准系列。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腈或丙烯腈浓度(μ g/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的解吸液;测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得乙腈或丙烯腈的浓度(μ 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:

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

式中:

V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L);

V ——采样体积的数值,单位为升(L);

t ——采样点的温度数值,单位为摄氏度($^{\circ}$ C);

p ——采样点的大气压数值,单位为千帕(kPa)。

3.6.2 按式(2)计算空气中乙腈或丙烯腈的浓度。

$$c = \frac{(c_1 + c_2)V}{V_0 D} \quad (2)$$

式中:

c ——空气中乙腈或丙烯腈的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c_1, c_2 ——测得前后段解吸液中乙腈或丙烯腈的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——解吸液的总体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L);

D ——解吸效率,单位为%。

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 本法的检出限:乙腈为 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$,丙烯腈为 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度:乙腈为 0.4 mg/m^3 ,丙烯腈为 0.27 mg/m^3 (以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围:乙腈为 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~400 $\mu\text{g}/\text{mL}$,丙烯腈为 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~200 $\mu\text{g}/\text{mL}$;相对标准偏差:乙腈为 2.6%~5.6%,丙烯腈为 0.8%~9.8%。

3.7.2 本法的穿透容量:乙腈为 14mg,丙烯腈为 16mg。本法的平均解吸效率:乙腈为 85%,丙烯腈为 90%。每批活性炭管应测定解吸效率。

3.7.3 样品解吸测定方法:先将溶剂解吸型吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,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,再将后段吸附剂解吸并测定。

4 丙烯腈的热解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中的丙烯腈用硅胶管采集,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 硅胶管:热解吸型,内装 200mg 硅胶。

4.2.2 空气采样器:流量 0mL/min~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:2m×4mm,聚乙二醇 6000:6201 担体=5:100;

柱 温:76℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:50mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 聚乙二醇 6000:色谱固定液。

4.3.2 6201 担体:60目~80目。

4.3.3 标准气:用微量注射器准确抽取一定量的丙烯腈(色谱纯;在 20℃,1mL 丙烯腈为 0.8060mg),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溶液配制。

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,打开硅胶管两端,以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 长时间采样:在采样点,打开硅胶管两端,以 50mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。

4.4.3 个体采样:在采样点,打开硅胶管两端,佩戴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 1h~4h 空气样品。

4.4.4 样品空白:将硅胶管带至采样点,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 5d。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的硅胶管放入热解吸器中,将进气口与 100mL 注射器相连,出气口与载气相连。载气为氮气,以 100mL/min 流量于 180℃ 下解吸至 100mL。解吸气供测定。若解吸中待测物的浓度超过测定范围,可用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:用清洁空气稀释标准气成 0.0μg/mL、0.05μg/mL、0.10μg/mL、0.15μg/mL、0.20μg/mL 和 0.25μg/mL 丙烯腈标准系列。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丙烯腈浓度(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,由标准曲线查得丙烯腈的浓度(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)计算空气中丙烯腈的浓度。

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

式中:

C ——空气中丙烯腈的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c ——测得解吸气中丙烯腈的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

100——解吸气的总体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L);

D ——解吸效率,单位为%。

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 $7 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度为 $0.5 \text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 1.5L 空气样品计)。测定范围为 $7 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{mL} \sim 0.25 \mu\text{g}/\text{mL}$;相对标准偏差为 3.6%~4.0%。

4.7.2 本法 200mg 硅胶的穿透容量为 0.02mg。解吸效率为 100%。解析温度和载气流量应严格按照操作规程。每批硅胶管应测定解吸效率。

4.7.3 现场空气中可能共存的甲醇、丙烯酸甲酯不干扰测定。

4.7.4 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。

4.7.5 本法可使用相应的毛细管色谱柱。

5 丙酮氰醇的异烟酸钠-巴比妥酸钠分光光度法

5.1 原理

空气中的丙酮氰醇用氢氧化钠溶液采集,在碱性介质中,分解成丙酮和氰化氢,生成的氰化氢和异烟酸钠-巴比妥酸钠反应,生成紫红色,在 599nm 波长下测量吸光度,进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 大型气泡吸收管。

5.2.2 空气采样器:流量范围 $0 \text{mL}/\text{min} \sim 500 \text{mL}/\text{min}$ 。

5.2.3 具塞比色管:10mL。

5.2.4 恒温水浴锅。

5.2.5 分光光度计:599nm。

5.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

5.3.1 乙酸, $\rho_{20} = 1.05 \text{g}/\text{mL}$ 。

5.3.2 吸收液:4g/L 氢氧化钠溶液。

5.3.3 酚酞溶液:2g/L。

5.3.4 乙酸溶液:5%(V/V)。

5.3.5 磷酸盐缓冲溶液:pH=5.8;溶解 68.0g 磷酸二氢钾和 7.6g 磷酸氢二钠于 1L 水中。

5.3.6 氯胺 T 溶液:10g/L,临用前配制。

5.3.7 异烟酸钠-巴比妥酸钠溶液:称取 1g 异烟酸和 1g 巴比妥酸,溶于 100mL 吸收液中,必要时过滤,滤液置于棕色瓶中,冰箱内保存。

5.3.8 标准溶液:于 25mL 容量瓶中,加入约 10mL 水,准确称量后,加 3 滴丙酮氰醇(色谱纯),再准确称量,加水至刻度;由 2 次称量之差计算溶液的浓度。用吸收液稀释成 $0.1 \text{mg}/\text{mL}$ 标准贮备液。于室温下可保存 10d,4℃ 冰箱内可保存 30d。临用前,用吸收液稀释成 $10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 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。

5.4.1 样品采集:在采样点,串联两只装有 5.0mL 吸收液的大型气泡吸收管,以 200mL/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.2 样品空白:将装有吸收液的大型气泡吸收管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

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。样品可保存 7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次,混匀后取 1.0mL 样品,置具塞比色管中,加入 4.0mL 吸收液,摇匀,供测定。

5.5.2 标准曲线的绘制:取 7 只具塞比色管,分别加入 0.0mL、0.050mL、0.10mL、0.20mL、0.40mL、0.60mL 和 0.80mL 标准溶液,各加吸收液至 5.0mL,配成 0.0 μ g/mL、0.10 μ g/mL、0.20 μ g/mL、0.40 μ g/mL、0.80 μ g/mL、1.20 μ g/mL 和 1.60 μ g/mL 丙酮氰醇标准系列。向各管加入 1 滴酚酞溶液,用乙酸溶液中中和至褪色,各加入 1.5mL 磷酸盐缓冲液,0.2mL 氯胺 T 溶液,摇匀,封闭后,放置 5min。加入 2.5mL 异菸酸钠-巴比妥酸钠溶液,加水至 10.0mL,摇匀;置 40 $^{\circ}$ C 水浴中加热 45min;取出冷却后,于 599nm 波长下,测量吸光度。每个浓度重复测定 3 次。以测得的吸光度值对丙酮氰醇浓度(μ g/mL)绘制标准曲线。

5.5.3 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;测得的吸光度值后,由标准曲线得丙酮氰醇的浓度(μ g/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)计算空气中丙酮氰醇的浓度:

$$c = \frac{5(c_1 + c_2)}{V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c ——空气中丙酮氰醇的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c_1, c_2 ——测得前后管样品溶液中丙酮氰醇的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

5——吸收液的体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L)。

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 0.02 μ g/mL;最低检出浓度为 0.03 mg/m^3 (以采集 3L 空气样品计)。测定范围为 0.02 μ g/mL~1.60 μ g/mL。

5.7.2 平均采样效率>95%。

5.7.3 显色时的温度、时间和 pH 值对测定结果影响很大,应严格控制。

5.7.4 氰化氢和水合肼干扰测定。

6 甲基丙烯腈的溶剂解吸-气相色谱法

6.1 原理

空气中蒸气态甲基丙烯腈用活性炭管采集,溶剂解吸后注入色谱仪,经 FFAP 毛细管柱分离,用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。

6.2 仪器

6.2.1 活性炭管:溶剂解吸型,内装 100mg/50mg 活性炭。

6.2.2 空气采样器:流量范围 20mL/min~500mL/min。

6.2.4 溶剂解吸管:5mL。

6.2.4 微量注射器:10 μ L。

6.2.4 振荡器。

6.2.5 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色 谱 柱:30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m FFAP;

柱 温:初温 60 $^{\circ}$ C,保持 1min,以 8 $^{\circ}$ C/min 升至 100 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:150 $^{\circ}$ C;

检测器温度:150 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:0.5mL/min;

分 流 比:20:1;

尾 吹:30mL/min。

6.3 试剂

6.3.1 解吸液:2%(V/V)丙酮的二硫化碳混合液,色谱鉴定无干扰杂峰。

6.3.2 标准溶液:在 10mL 容量瓶中,加入少量解吸液,用微量注射器准确加入 12.5 μ L 甲基丙烯腈(色谱纯;20 $^{\circ}$ C,1 μ L 甲基丙烯腈为 0.8001mg);用解吸液稀释至刻度,配成浓度为 1000 μ g/mL 的标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ159 执行。

6.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 200mL/min 流量采集 15min 空气样品。

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

6.4.3 个体采样:在采样点,打开活性炭管两端,佩戴在监测对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

6.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样地点,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,置于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 5d。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理:将采过样的前后段活性炭分别倒入溶剂解吸管中,各加入 1.0mL 解吸液,盖紧瓶盖,振摇 1min,解吸 30min,解吸液供测定。若样品中甲基丙烯腈浓度超过测定范围,可用解吸液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

6.5.2 标准曲线的绘制:用解吸液将标准溶液稀释成 0 μ g/mL、10 μ g/mL、50 μ g/mL、100 μ g/mL、200 μ g/mL 甲基丙烯腈标准系列。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 μ L,分别测定标准系列;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甲基丙烯腈浓度(μ g/mL)绘制标准曲线。

6.5.3 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的解吸液,由标准曲线得甲基丙烯腈的浓度(μ g/mL)。

6.6 计算

6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式(5)计算空气中甲基丙烯腈的浓度。

$$c = \frac{(c_1 + c_2)V}{V_0 D} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c——空气中甲基丙烯腈的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m³);

c_1, c_2 ——测得前后段解吸液中甲基丙烯腈的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——解吸液的总体积,本法为 1mL;

V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L);

D ——甲基丙烯腈的解吸效率,单位为%。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限为 $0.9\mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度为 $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 1.5L 空气样品计);测定范围为 $0.9\mu\text{g}/\text{mL}\sim 200\mu\text{g}/\text{mL}$;相对标准偏差为 3.77%~4.79%。

6.7.2 本法的穿透容量 $>10\text{mg}$,平均解吸效率为 93.5%,采样效率 $\geq 94\%$ 。

6.7.3 现场空气中可能共存的丙烯腈、乙腈等腈类化合物不干扰测定,本法可同时测定甲基丙烯腈、丙烯腈、乙腈等组分。当无共存物时,可在 90°C 恒温下测定甲基丙烯腈。

6.7.4 本法使用 2%丙酮二硫化碳溶液为解吸溶剂;若仅以二硫化碳解吸,则解吸效率不高。

6.7.5 样品解吸测定方法,先将溶剂解吸型吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,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,再将后段吸附剂解吸并测定。

6.7.6 本法可用相应的其他色谱柱,如 $30\text{m}\times 0.53\text{mm}\times 0.5\mu\text{m}$ FFAP 宽口径毛细管色谱柱,或 $2\text{m}\times 3.2\text{mm}$ 5% FFAP 填充柱。

6.7.7 本法的标准色谱参考图见图 1。

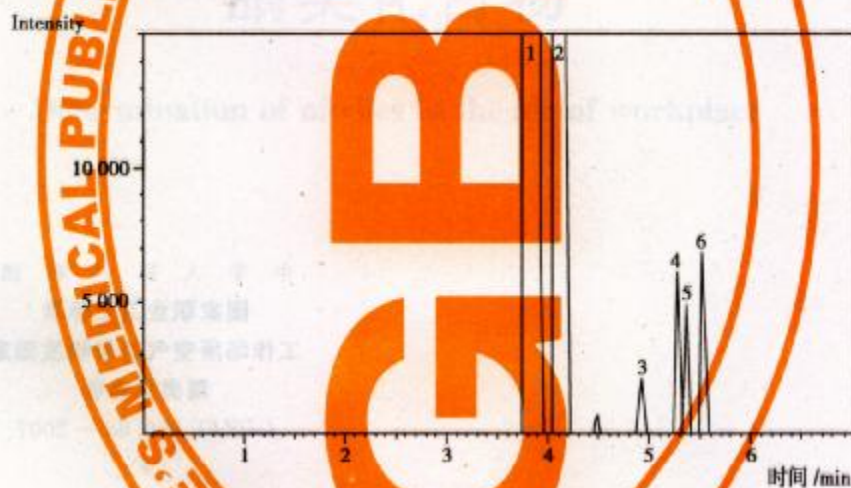


图 1 标准色谱图

1——二硫化碳;2——丙腈;3——苯;4——甲基丙烯腈;5——丙烯腈;6——乙腈