

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.84—2017
部分代替 GBZ/T 160.48—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 84 部分：甲醇、丙醇和辛醇

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 84: Methyl alcohol, propyl alcohol and octyl alcohol

2017-11-09 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300的第84部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.48—2004《工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.48—2004相比，主要修改如下：

——修改了标准名称；

——丙醇和辛醇的溶剂解吸-气相色谱法中，改用了毛细管色谱柱；

——增加了待测物的基本信息；

——改进了空气采样和标准系列浓度的表达；

——补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

——甲醇的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：安徽省疾病预防控制中心。

主要起草人：单晓梅、常虹。

——甲醇的热解吸-气相色谱法

主要起草单位：黑龙江劳动卫生职业病研究所。

主要起草人：侯树椿、刘明彦。

——丙醇的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：复旦大学公共卫生学院、辽宁省疾病预防控制中心、浙江省医学科学院、广东省深圳市职业病防治院。

主要起草人：陆其明、程玉琪、邹美英、朱海豹、张海娟、谢玉璇、李添娣、刘奋。

——辛醇的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：山东省职业卫生与职业病防治研究院、浙江省医学科学院。

主要起草人：仇保荣、朱海豹、张海娟。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——WS/T 143—1999；

——GB/T 16063—1995；

——GB 16230—1996附录A；

——GBZ/T 160.48—2004；GBZ/T 160.48—2007。

工作场所空气有毒物质测定

第84部分：甲醇、丙醇和辛醇

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中甲醇、丙醇和辛醇的溶剂解吸-气相色谱法，甲醇的热解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态甲醇、丙醇和辛醇浓度的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 职业卫生标准制定指南 第4部分：工作场所空气中化学物质的测定方法

3 甲醇、丙醇和辛醇的基本信息

甲醇、丙醇和辛醇醇的基本信息见表1。

表1 甲醇、丙醇和辛醇的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS 号)	分子式	相对分子质量
甲醇 (Methyl alcohol)	67-56-1	CH ₃ OH	32.04
正丙醇 (n-Propyl alcohol)	71-23-8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60.09
异丙醇 (Isopropyl alcohol)	67-63-0	(CH ₃) ₂ CHOH	
异辛醇 (Isooctyl alcohol)	104-76-7	C ₈ H ₁₈ O	130.23

4 甲醇的溶剂解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中的蒸气态甲醇用硅胶采集，水解吸后进样，经气相色谱柱分离，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，溶剂解吸型，内装 200mg/100mg 硅胶。
- 4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。
- 4.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。
- 4.2.4 微量注射器。
- 4.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：
 - a) 色谱柱：2m×4mm，GDX-102；
 - b) 柱温：140℃；
 - c) 气化室温度：180℃；
 - d) 检测室温度：200℃；
 - e) 载气(氮)流量：35mL/min。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为双蒸馏水，色谱鉴定无干扰峰。
- 4.3.2 GDX-102，色谱担体，60目~80目。
- 4.3.3 标准溶液：容量瓶中加入水，准确称量后，加入一定量的甲醇，再准确称量，用水定容。由两次称量之差计算溶液的浓度，为甲醇标准溶液。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

- 4.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 4.4.2 短时间采样：在采样点，用硅胶管以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.3 长时间采样：在采样点，用硅胶管以 50mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。
- 4.4.4 采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。
- 4.4.5 样品空白：在采样点，打开硅胶管的两端，并立即封闭，然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理：将前后段硅胶分别倒入两只溶剂解吸瓶中，各加入 1.0mL 水，封闭后，解吸 30min，不时振摇。样品溶液供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 4 只~7 只容量瓶，用水稀释标准溶液成 0.0μg/mL~250.0μg/mL 浓度范围的甲醇标准系列。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 1.0μL，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的甲醇浓度(μg/mL)绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应≥0.999。
- 4.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中甲醇的浓度(μg/mL)。若样品溶液中甲醇浓度超过测定范围，用水稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

- 4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。
- 4.6.2 按式(1)计算空气中甲醇的浓度：

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- C ——空气中甲醇的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);
 c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中甲醇的浓度(减去样品空白), 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);
 v ——样品溶液的体积, 单位为毫升 (mL);
 V_0 ——标准采样体积, 单位为升 (L);
 D ——解吸效率, %。

4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 $2\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量下限为 $6.7\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量测定范围为 $6.7\mu\text{g}/\text{mL} \sim 250\mu\text{g}/\text{mL}$; 以采集 1.5L 空气样品计, 最低检出浓度为 $1.3\text{mg}/\text{m}^3$, 最低定量浓度为 $4.4\text{mg}/\text{m}^3$; 相对标准偏差为 2.9%~3.7%, 穿透容量(200mg 硅胶)为 0.35mg, 平均解吸效率为 96%。应测定每批硅胶管的解吸效率。

4.7.2 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

5 甲醇的热解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中的甲醇用硅胶采集, 热解吸后进样, 经气相色谱柱分离, 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。

5.2 仪器

- 5.2.1 硅胶管, 热解吸型, 内装 200mg 硅胶。
 5.2.2 空气采样器, 流量范围为 $0\text{mL}/\text{min} \sim 500\text{mL}/\text{min}$ 。
 5.2.3 热解吸器。
 5.2.4 注射器, 1mL、100mL。
 5.2.5 气相色谱仪, 具氢焰离子化检测器, 仪器操作参考条件:
 a) 色谱柱: $2\text{m} \times 4\text{mm}$, GDX-102;
 b) 柱温: 140°C ;
 c) 气化室温度: 180°C ;
 d) 检测室温度: 200°C ;
 e) 载气(氮)流量: $35\text{mL}/\text{min}$ 。

5.3 试剂

- 5.3.1 GDX-102, 色谱固定相, 60 目~80 目。
 5.3.2 甲醇, 20°C 时, $1\mu\text{L}$ 液体的质量为 0.7915mg 。
 5.3.3 标准气: 临用前, 用微量注射器准确抽取一定量的甲醇, 注入 100mL 气密式玻璃注射器中, 用清洁空气稀释至 100.0mL, 为甲醇标准气。或用国家认可的标准气配制。

5.4 样品的采集、运输和保存

- 5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 5.4.2 短时间采样：在采样点，用硅胶管以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。
- 5.4.3 长时间采样：在采样点，用硅胶管以 50mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。
- 5.4.4 采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 5d。
- 5.4.5 样品空白：在采样点，打开硅胶管的两端，并立即封闭，然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

5.5 分析步骤

- 5.5.1 样品处理：将硅胶管放入热解吸器中，其进气口端与 100mL 注射器连接，另一端与载气（氮）相连，流量为 50mL/min。在 160℃ 下，解吸至 100.0mL。样品气供测定。
- 5.5.2 标准曲线的制备：取 4 只~7 只 100mL 气密式玻璃注射器，用清洁空气稀释标准气成 0.0μg/mL~0.60μg/mL 浓度范围的甲醇标准系列。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，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的甲醇浓度（μg/mL）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999。
- 5.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品气和样品空白气，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品气中甲醇的浓度（μg/mL）。若样品气中甲醇浓度超过测定范围，用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

- 5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。
- 5.6.2 按式（2）计算空气中甲醇的浓度：

$$C = \frac{C_0}{V_0 D} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- C ——空气中甲醇的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；
- C_0 ——测得的样品气中甲醇的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/mL）；
- 100——样品气的体积，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——标准采样体积，单位为升（L）；
- D ——解吸效率，%。

- 5.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ C_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

- 5.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 0.02μg/mL，定量下限为 0.07 μg/mL，定量测定范围为 0.07μg/mL~0.60μg/mL；以采集 1.5L 空气样品计，最低检出浓度为 1.3mg/m³，最低定量浓度为 4.4mg/m³；相对标准偏差为 3.5%~3.6%，穿透容量（200mg 硅胶）为 0.39mg，平均解吸效率为 96%。应测定每批硅胶管的解吸效率。
- 5.7.2 工作场所空气中可能共存的乙醇、丙烯腈、丙烯酸甲酯等不干扰测定。
- 5.7.3 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

6 丙醇和辛醇的溶剂解吸-气相色谱法

6.1 原理

空气中的蒸气态丙醇和/或辛醇用活性炭采集，异丁醇-二硫化碳溶液解吸后进样，经气相色谱柱分离，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。

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，流量范围为 0mL/min~200mL/min。
- 6.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。
- 6.2.4 微量注射器。
- 6.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：
 - a) 色谱柱：30m×0.32mm×0.5 μ m，FFAP；
 - b) 柱温：90℃（丙醇）或 170℃（异辛醇）；或程序升温：初温 90℃，保持 4.5min，以 30℃/min 升温至 170℃，保持 3min；
 - c) 气化室温度：200℃；
 - d) 检测室温度：250℃；
 - e) 载气(氮)流量：1mL/min；
 - f) 分流比：10:1。

6.3 试剂

- 6.3.1 解吸液（异丁醇-二硫化碳溶液）：用二硫化碳稀释 1mL 异丁醇至 100mL，色谱鉴定无干扰峰。
- 6.3.2 标准溶液：容量瓶中加入解吸液，准确称量后，分别加入一定量的丙醇和/或辛醇，再准确称量；用解吸液定容。由称量之差计算溶液的浓度，为丙醇和/或辛醇标准溶液。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

- 6.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 6.4.2 短时间采样：在采样点，用活性炭管以 100mL/min 流量采集 15min 的空气样品。
- 6.4.3 长时间采样：在采样点，用活性炭管以 50mL/min 流量采集 2h~8h 的空气样品。
- 6.4.4 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 7d。
- 6.4.5 样品空白：在采样点，打开活性炭管的两端，并立即封闭，然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理：将前后段活性炭分别倒入两只溶剂解吸瓶中，各加入 1.0mL 解吸液，封闭后，解吸 30min，不时振摇。样品溶液供测定。
- 6.5.2 标准曲线的制备：取 4 只~7 只容量瓶，用解吸液稀释标准溶液成 0.0 μ g/mL~2000.0 μ g/mL 浓度范围的丙醇标准系列，0.0 μ g/mL~200.0 μ g/mL 浓度范围的辛醇标准系列。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 1.0 μ L，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的丙醇和/或辛醇浓度(μ g/mL)绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 \geq 0.999。
- 6.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中异丙醇和/或辛醇的浓度(μ g/mL)。若样品溶液中待测物浓度超过测定范围，用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

6.6 计算

6.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式 (3) 计算空气中丙醇和/或辛醇的浓度:

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

C ——空气中丙醇和/或辛醇的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);

c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中丙醇和/或辛醇的浓度 (减去样品空白), 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

v ——样品溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_0 ——标准采样体积, 单位为升 (L);

D ——解吸效率, %。

6.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

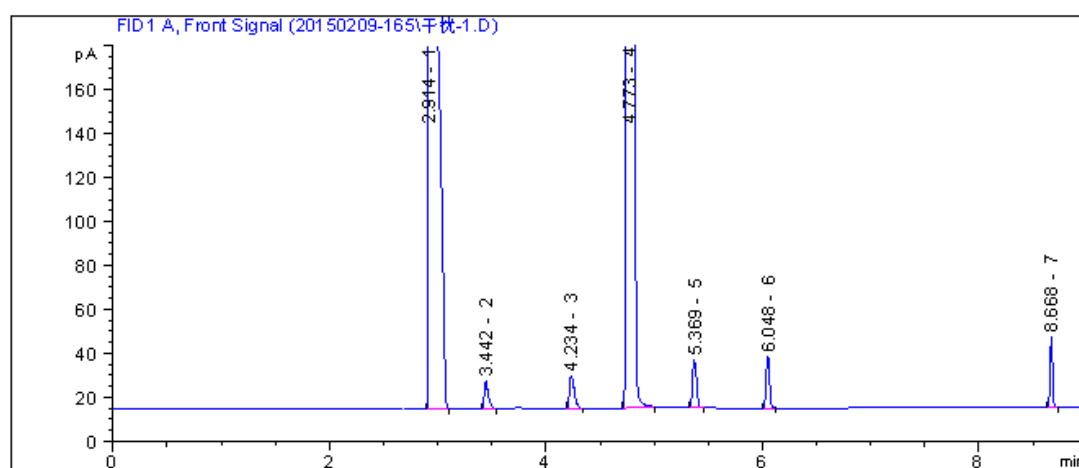
6.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度、最低定量浓度 (按采集 1.5L 空气样品计)、相对标准偏差、穿透容量 (100mg 活性炭) 和平均解吸效率等方法性能指标见表 2。应测定每批活性炭管的解吸效率。

表2 方法的性能指标

性能指标	化学物质		
	正丙醇	异丙醇	异辛醇
检出限/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.9	1	0.5
定量下限/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	3.0	3.3	1.7
定量测定范围/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	3.0~2000	3.3~2000	1.7~200
最低检出浓度/ (mg/m^3)	0.6	0.7	0.3
最低定量浓度/ (mg/m^3)	2.0	2.2	1.1
相对标准偏差/%	4.6~6.9	1.8~2.4	2.1~5.1
穿透容量/mg	9.12	9.12	41.8
平均解吸效率/%	≥ 96	≥ 96	94

6.7.2 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

6.7.3 本法的色谱分离图见图1。由图1可见, 异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇和异辛醇均获得了良好的分离。



说明:

- 1——二硫化碳;
- 2——异丙醇;
- 3——正丙醇;
- 4——异丁醇;
- 5——正丁醇;
- 6——异戊醇;
- 7——异辛醇。

图1 色谱分离图