

C 52



GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.59—2004

20042215

工作场所空气中 羧酸类化合物的测定方法

Methods for determination of carboxylic acids
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

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羧酸类化合物[包括甲酸(Formic acid)、乙酸(Acetic acid)、丙酸(Propionic acid)、丙烯酸(Acrylic acid)、氯乙酸(Monochloroacetic acid)和草酸(Oxalic acid)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。同时替代GB/T 17068—1997、GB 16233-1996附录A、GB/T 17069—1997、GB 16213-1996附录A和GB 16245-1996附录A。

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:湖北省疾病预防控制中心、哈尔滨医科大学公共卫生学院。

本标准主要起草人:梁禄、张国祥、来爱平和邵生文等。

工作场所空气中 羧酸类化合物的测定方法

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中羧酸类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中羧酸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 甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸的溶剂解吸—气相色谱法

3.1 原理

空气中的甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸用硅胶管采集，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 硅胶管，溶剂解吸型，内装300mg/150mg 硅胶（用于乙酸、丙酸、丙烯酸和氯乙酸），或600mg/200mg 浸渍硅胶（用于甲酸）。

3.2.2 空气采样器，流量0~3L/min 和0~500ml/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶，5ml。

3.2.4 反应瓶：具有螺旋帽的平底管，总体积为4.5ml，帽盖中央有一小孔，内衬聚四氟乙烯或橡皮垫，用螺旋帽扣压封口，不能漏气。

3.2.5 注射器，1ml。

3.2.6 微量注射器，10 μ l。

3.2.7 气相色谱仪，氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色谱柱1（用于甲酸）：2m \times 3mm，FFAP:6201 = 10:100。

柱温：80 $^{\circ}$ C；

汽化室温度：130 $^{\circ}$ C；

检测室温度：130 $^{\circ}$ C；

载气（氮气）流量：17ml/min。

色谱柱2（用于甲酸以外的羧酸）：1.5m \times 3mm，FFAP:H₃PO₄:Chromosorb WAW
DMCS = 3:0.5:100；

柱温：140℃；
汽化室温度：200℃；
检测室温度：200℃；
载气（氮气）流量：50ml/min。

3.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

3.3.1 硫酸， $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$ 。

3.3.2 磷酸， $\rho_{25}=1.68\text{g/ml}$ 。

3.3.3 浸渍硅胶：将经过常规处理的硅胶于10.6g/L碳酸钠溶液中浸泡30min，倾去溶液，晾干，装管。

3.3.4 解吸液：硫酸溶液（用于甲酸）；甲酸（用于乙酸）；丙酮（用于丙酸和丙烯酸），无干扰色谱峰；水（用于氯乙酸）。

3.3.5 硫酸溶液，0.9mol/L：取10ml 硫酸慢慢加入到190ml 水中。

3.3.6 硫酸乙醇溶液：将15ml 硫酸慢慢加入到85ml 95%（v/v）乙醇中，混匀。

3.3.7 FFAP，色谱固定液。

3.3.8 6201和Chromosorb WAW DMCS，色谱担体，60~80目。

3.3.9 标准溶液

3.3.9.1 甲酸标准溶液：准确称取0.1479g 甲酸钠，溶于水中，并定量转移入100ml 容量瓶中，稀释至刻度，为1.0mg/ml 标准贮备液。置冰箱保存。临用前，用硫酸溶液稀释成250 $\mu\text{g/ml}$ 甲酸标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

3.3.9.2 乙酸、丙酸、丙烯酸和氯乙酸标准溶液：于25ml 容量瓶中，加入约10ml 解吸液，准确称量后，加入数滴乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸，再准确称量；加解吸液至刻度，由两次称量之差计算出浓度，为标准贮备液。置冰箱保存。临用前，用解吸液稀释成2.0mg/ml 乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸标准溶液。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，打开硅胶管两端，以300ml/min 流量采集15min 空气样品（用于甲酸和乙酸）；以1L/min流量采集15min空气样品（用于丙酸、丙烯酸和氯乙酸）。

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

3.4.3 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，尽量接近呼吸带，以50ml/min 流量采集1~4h 空气样品。

采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器中运输和保存。室温下，甲酸样品可保存7d，其它样品至少可保存15d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将硅胶管带至现场，除不连接空气采样器采集空气外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中，甲酸、乙酸样品加1ml 解吸液，丙酸、丙烯酸、氯乙酸样品加0.5ml 解吸液，封闭后，振摇1min，解吸30min。解吸液供测定。若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：

3.5.3.1 甲酸标准曲线：取0.0、0.10、0.20、0.30和0.40ml 甲酸标准溶液，分别置于反应瓶中，各加硫酸溶液至0.5ml，配成浓度为0、50、100、150和200 $\mu\text{g/ml}$ 甲酸标准系列。加0.5ml 硫酸乙醇溶液；将反应瓶放入 $55 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的超级恒温水浴中，加热90min。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳操作条件，在保温下，从反应瓶中抽取0.1ml 顶空气进样，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甲酸浓度($\mu\text{g/ml}$)绘制标准曲线。

3.5.3.2 乙酸、丙酸、丙烯酸和氯乙酸标准曲线：用甲酸稀释标准溶液成0、250、500、1000和2000 $\mu\text{g/ml}$ 乙酸标准系列，用丙酮稀释成0、500、750、1000和1500 $\mu\text{g/ml}$ 丙酸或丙烯酸标准系列；用水稀释成0、20、40和80 $\mu\text{g/ml}$ 氯乙酸标准系列。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 （用于丙酸、丙烯酸和氯乙酸测定）或2 μl （用于乙酸测定），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酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸浓度($\mu\text{g/ml}$)绘制标准曲线。

3.5.4 样品测定：

3.5.4.1 甲酸测定：取0.50ml 样品和空白对照解吸液置于反应瓶中，加0.5ml 硫酸乙醇溶液后，用测定标准管的操作条件测定；测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得甲酸的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

3.5.4.2 乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸的测定：用测定标准管的操作条件测定样品和空白对照解吸液，测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积：

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

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）计算空气中甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸的浓度：

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

式中： C — 空气中甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸的浓度， mg/m^3 ；

c_1, c_2 — 测得前后段硅胶解吸液中甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸或氯乙酸的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

v — 解吸液的总体积，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、最低检出浓度（按本法的采样体积计）、测定范围、相对标准偏差、穿透容量和解吸效率列于表2。

表2 方法的性能指标

化合物	甲酸	乙酸	丙酸	丙烯酸	氯乙酸
检出限, $\mu\text{g/ml}$	2.8	35	120	100	3.2
最低检出浓度, mg/m^3	0.6	8	4	3.3	0.1
测定范围, $\mu\text{g/ml}$	2.8~200	35~2000	120~1500	100~1500	3.2~80
相对标准偏差, %	9.5~9.8	3.1~6.4	5.4~8.8	3.4~12.6	4.9~5.6
穿透容量, mg	2	2.4	50	39	4.9
解吸效率, %	76.9~87.5	79.6~97.0	93~116.8	78~102	99.9

3.7.2 本法的平均采样效率为100%。必须测定每批硅胶管的解吸效率。

4 对苯二甲酸的紫外分光光度法

4.1 原理

空气中的对苯二甲酸用微孔滤膜采集, 氢氧化钾溶液洗脱后, 于紫外分光光度计238nm 波长处测量吸光度, 进行定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜, 孔径 $0.8\ \mu\text{m}$ 。
- 4.2.2 采样夹, 滤料直径为40mm。
- 4.2.3 小型塑料采样夹, 滤料直径为25mm。
- 4.2.4 空气采样器, 流量 $0\sim 3\text{L/min}$ 。
- 4.2.5 具塞比色管, 10ml。
- 4.2.6 分光光度计, 石英比色杯。

4.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

- 4.3.1 氢氧化钾溶液, 10g/L。
- 4.3.2 标准溶液: 称取0.0100g 对苯二甲酸, 溶于氢氧化钾溶液中, 定量转移入100ml 容量瓶中, 并稀释至刻度。此溶液为0.10mg/ml 贮备溶液。临用前, 用氢氧化钾溶液稀释成 $20.0\ \mu\text{g/ml}$ 对苯二甲酸标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

- 4.4.1 短时间采样: 在采样点, 将装好微孔滤膜的采样夹, 以 2L/min 流量采集15min 空气样品。
- 4.4.2 长时间采样: 在采样点, 将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹, 以 1L/min 流量采集2~8h 空气样品。
- 4.4.3 个体采样: 在采样点, 将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹, 佩戴在采样对象的前胸上部, 进气口尽量接近呼吸带, 以 1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

采样后, 将滤膜的接尘面朝里对折2 次后, 放入具塞比色管内运输和保存。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 对照试验: 将装好微孔滤膜的采样夹带至现场, 除不连接空气采样器采集空气外,

其余操作同样品，作为样品的空白对照。

4.5.2 样品处理：向装有滤膜的具塞比色管中，加 10.0ml 氢氧化钾溶液，振摇 1min 后，洗脱液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用氢氧化钾溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.3 标准曲线的绘制：在 6 只具塞比色管中，分别加入 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0ml 对苯二甲酸标准溶液，各加氢氧化钾溶液至 10.0ml，配成 0.0、20.0、40.0、60.0、80.0 和 100.0 μg 对苯二甲酸标准系列。摇匀后，于 238nm 波长下测量吸光度。每个浓度重复测定 3 次，以吸光度均值对对苯二甲酸含量 (μg) 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溶液。测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得对苯二甲酸的含量 (μg)。

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) 计算空气中对苯二甲酸的浓度：

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

式中：C — 空气中对苯二甲酸的浓度， mg/m^3 ；
m — 测得样品溶液中对苯二甲酸的含量， μg ；
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 本法的检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，最低检出浓度为 0.1 mg/m^3 （以采集 30L 空气样品计）。测定范围为 0.3~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

4.7.2 本法的采样效率 >96%。洗脱回收率 >91%。

4.7.3 空气中共存物不干扰测定。

5 草酸的离子色谱法

5.1 原理

空气中草酸用水采集，经色谱柱分离，电导检测器检测，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 0~500ml/min。

5.2.3 微量注射器，50 μl 。

5.2.4 微孔滤膜，孔径 0.45 μm 。

5.2.5 具塞刻度试管，5ml。

5.2.6 离子色谱仪，电导检测器。

仪器操作条件

色 谱 柱：10cm \times 4.6mm，IC-AI；

柱温：40℃；
检测室温度：40℃；
流动相：0.415g 邻苯二甲酸溶于1000ml 水中，用三羧甲胺调pH值为3.4；
经微孔滤膜过滤。
流量：1.0ml/min。

5.3 试剂

实验用水为去离子水。

5.3.1 吸收液：水。

5.3.2 标准溶液：称取0.1000g 草酸，溶于水，定量转移入100ml 容量瓶中，稀释至刻度，此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用水稀释成10.0μg/ml 草酸标准溶液。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1 只装有5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以500ml/min 流量采集15min 空气样品。

采样后，立即封闭吸收管的进出气口；置清洁容器内运输和保存。

5.5 分析步骤

5.5.1 对照试验：将一只装有5.0ml 水的多孔玻板吸收管带至采样点，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。

5.5.2 样品处理：用吸收管中的吸收液洗涤吸收管进气管内壁3 次，用微孔滤膜过滤入具塞刻度试管中，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，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：取4只具塞刻度试管，分别加入0.0、2.0、5.0和10.0ml 标准溶液，各加吸收液至10.0ml，配成0.0、2.0、5.0和10.0μg/ml 草酸溶液标准系列。按照仪器操作条件，将离子色谱仪调节至最佳测定状态，进样50μl，分别测定标准系列，每个浓度重复测定3 次，以峰高或峰面积均值对相应的草酸浓度(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溶液和样品空白对照溶液。测得的样品峰高或峰面积值减去样品空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得草酸的浓度(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)计算空气中草酸的浓度：

$$C = \frac{5c}{V_0} \dots\dots (4)$$

式中：C — 空气中草酸的浓度，mg/m³；

5 — 吸收液的体积，ml；

c — 测得样品溶液中草酸的浓度，μg/ml；

V₀ — 标准采样体积，L。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 $0.04\mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度为 0.03mg/m^3 （以采集 7.5L 空气样品计）。测定范围为 $0.04\sim 10\mu\text{g/ml}$ ；相对标准偏差为 $1.6\%\sim 3.8\%$ 。

5.7.2 本法的平均采样效率为 100% 。

5.7.3 共存的无机和有机酸不干扰测定。