

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.54—2007

代替 GBZ/T 160.54—2004

工作场所空气有毒物质测定 脂肪族醛类化合物

Determination of aliphatic aldehydes 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/T160.54—2004,自本标准实施之日起,GBZ/T160.54—2004 同时废止。

本标准与 GBZ/T160.54—2004 相比主要修改如下:

——增加了三氯乙醛的测定方法。

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:

——乙醛的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位:广东省职业病防治院。

主要起草人:陈利平、叶能权。

——乙醛和丙烯醛的直接进样-气相色谱法

主要起草单位:北京大学公共卫生学院。

主要起草人:阮水道。

——异丁醛的热解吸-气相色谱法

主要起草单位:辽宁省疾病预防控制中心。

主要起草人:曲宁、高岩。

——甲醛的酚试剂分光光度法

主要起草单位:北京大学公共卫生学院。

主要起草人:刘爱莲。

——糠醛的苯胺分光光度法

主要起草单位:陕西省疾病预防控制中心。

主要起草人:卢庆生、徐方礼。

——三氯乙醛-溶剂解吸高效液相色谱法

主要起草单位:山东省职业卫生与职业病防治研究院。

主要起草人:张志虎、邵华。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:

GB/T 16057—1995;

GB/T 17074—1997;

WS/T 135—1999;

GBZ/T 160.54—2004。

工作场所空气有毒物质测定

脂肪族醛类

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中脂肪族醛类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中脂肪族醛类化合物(甲醛、乙醛、丙烯醛、异丁醛、糠醛、三氯乙醛)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 乙醛的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的乙醛用硅胶管采集,水解吸后进样,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,400mg/200mg 硅胶。

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:10 μ L。

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 \times 4mm 玻璃柱,FFAP:Chromosorb WAW DMCS=15:100;

柱 温:90 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:150 $^{\circ}$ C;

检测室温度:150 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:30mL/min。

3.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

3.3.1 硫酸: ρ_{20} =1.84mg/mL。

3.3.2 Chromosorb WAW DMCS;色谱担体,60目~80目。

3.3.3 FFAP;色谱固定液。

3.3.4 标准溶液:取 1mL 乙醛(40%),置于 250mL 全玻璃蒸馏器中,加入水至 100mL,加 10mL 硫酸溶液(0.9mol/L),放入数粒玻璃珠,加热蒸馏;用装有少量水的 250mL 容量瓶收集溜出液。尾接管要插入容量瓶的水面下,容量瓶放在冰浴中。收集溜出液约 50mL,加水至刻度,标定后作为标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

乙醛含量的标定:吸取 10.0mL 上述蒸馏液,置于 250mL 锥形瓶中,加入 20.0mL 0.050mol/L

亚硫酸氢钠溶液,摇匀后,在暗处放置 30min,加入 50mL 0.10mol/L 碘标准溶液,再在暗处放置 5min,用 0.1000mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚褪去为止。按同样操作滴定空白溶液。根据硫代硫酸钠溶液的用量,计算溶液中乙醛的浓度。

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 样品采集:在采样点,打开硅胶管两端,以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。

3.4.2 样品空白:将硅胶管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭硅胶管两端,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下至少可保存 5d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的前后段硅胶分别放入溶剂解吸瓶中,各加入 2.0mL 和 1.0mL 水,封闭后,振荡 1min,解吸 30min,摇匀,解吸液供测定。若浓度超过测定范围,可用水稀释后测定。

3.5.2 标准曲线的绘制:用水稀释标准溶液成 0 $\mu\text{g/mL}$ 、150 $\mu\text{g/mL}$ 、300 $\mu\text{g/mL}$ 、450 $\mu\text{g/mL}$ 、600 $\mu\text{g/mL}$ 、750 $\mu\text{g/mL}$ 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 2.0 μL ,测定各标准系列。每个浓度重复 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对乙醛浓度($\mu\text{g/mL}$)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,测得的峰高或峰面积值后,由标准曲线得乙醛的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

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

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($^{\circ}\text{C}$);

p ——采样点的大气压单位为千帕(kPa)。

3.6.2 按式(2)计算空气中乙醛的浓度。

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

式中:

c ——空气中乙醛的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c_1, c_2 ——测得前后段硅胶解吸液中乙醛的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

2——解吸液的体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——换算成标准采样体积数值,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 本法的检出限为 5 $\mu\text{g/mL}$,最低检出浓度为 6.7 mg/m^3 (以采集 1.5L 空气样品计);测定范围为 5 $\mu\text{g/mL}$ ~750 $\mu\text{g/mL}$,相对标准偏差为 2.9%~5.2%。

3.7.2 400mg 硅胶的穿透容量为 4.7mg,平均解吸效率为 90.6%。每批硅胶管应测定其解吸效率。

3.7.3 乙醇、丙醛、丙酮等不干扰测定。

3.7.4 本法可使用同类型的毛细管色谱柱。

3.7.5 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。

4 乙醛和丙烯醛的直接进样-气相色谱法

4.1 原理

空气中的乙醛和丙烯醛用注射器采集,直接进样,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 注射器:100mL、1mL。

4.2.2 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色 谱 柱:3m×4mm,聚乙二醇 20M:6201 担体=20:100;

柱 温:75℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:38mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 聚乙二醇 20M,色谱固定相。

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乙醛或丙烯醛(色谱纯;20℃时,1μL 乙醛和丙烯醛的质量分别为 0.783mg 和 0.841mg),注入 100mL 注射器中,用清洁空气稀释至 100mL,配成标准气。临用前配制。或用国家认可的标准气配制。

4.4 样品采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.1 样品采集:在采样点,用空气样品抽洗 100mL 注射器 3 次,然后抽取 100mL 空气样品。

4.4.2 样品空白:将注射器应在样品采集前,用氮气或清洁空气充满收集器带至现场,并随样品一起储存和运输。

采样后,立即密封注射器进气口,垂直放置于清洁容器内运输和保存;24h 内测定完毕。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的注射器放在测定标准系列的实验室中,垂直放置,供测定。若样品气中乙醛或丙烯醛浓度超过测定范围,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:在 100mL 注射器中,用清洁空气稀释标准气成 0.0μg/mL、0.005μg/mL、0.010μg/mL、0.050μg/mL、0.10μg/mL、0.20μg/mL 乙醛或丙烯醛标准系列。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 1.0mL,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对乙醛或丙烯醛含量(μg)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气,测得的样品峰高或峰面积值后,由标准曲线得乙醛或丙烯醛的含量(μg)。

4.6 计算

按式(3)计算空气中乙醛或丙烯醛的浓度。

$$c = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (3)$$

式中:

c ——空气中乙醛或丙烯醛的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——测得样品气中乙醛或丙烯醛的含量(减去样品空白)数值,单位为微克(μg);

V ——进样体积数值,单位为毫升(mL)。

4.7 说明

4.7.1 本法的最低检出浓度:乙醛为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$,丙烯醛为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。测定范围:乙醛为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3 \sim 200\text{mg}/\text{m}^3$,丙烯醛为 $1\text{mg}/\text{m}^3 \sim 200\text{mg}/\text{m}^3$ 。

4.7.2 若空气中丙烯醛浓度 $<5\text{mg}/\text{m}^3$ 时,可以预先将丙烯醛冷冻浓缩在 6201 担体上,然后在热解吸进样测定,最低检出浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

冷冻浓缩和解吸操作:

浓缩管:热解吸型固体吸附剂管,内装 100mm 长 6201 担体;

致冷瓶:内装碎冰和食盐(-15°C)的小保温瓶;

加热器:温度控制在 $165^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$;

浓 缩:在浓缩管的出气端,连接塑料或橡胶管,然后置致冷瓶内 2min~3min 后,将 100mL 空气样品以 $120\text{mL}/\text{min}$ 流量通过浓缩管;然后通过 40mL 清洁空气;

热解吸:将浓缩管从致冷瓶中取出,放入热解吸器内,于 $165^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 以 $60\text{mL}/\text{min}$ 流量解吸,解吸气通入色谱柱中测定。

4.7.3 本法能同时测定乙醛和丙烯醛,丙酮、甲基丙烯醛和巴豆醛也能分离。也可使用同类型的毛细管色谱柱。

5 异丁醛的热解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中的丁醛用硅胶管采集,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。

5.2 仪器

5.2.1 硅胶管:热解吸型,200mg 硅胶。

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

5.2.3 注射器:100mL,1mL。

5.2.4 热解吸器。

5.2.5 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色 谱 柱: $2\text{m} \times 4\text{mm}$, FFAP: Chromosorb WAW=10:100;

柱 温: 90°C ;

汽化室温度: 150°C ;

检测室温度: 150°C ;

载气(氮气)流量: $50\text{mL}/\text{min}$ 。

5.3 试剂

5.3.1 Chromosorb WAW: 色谱担体,60目~80目。

5.3.2 FFAP: 色谱固定液。

5.3.3 标准气:用微量注射器准确抽取一定量的异丁醛(色谱纯; 20°C 时, $1\mu\text{L}$ 异丁醛质量为 0.794mg),注入 100mL 注射器中,用清洁空气稀释至 100mL。临用前,用清洁空气稀释成 $0.50\mu\text{g}/\text{mL}$ 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

现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.1 短时间采样:在采样点,打开硅胶管两端,以 $100\text{mL}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。

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

5.4.3 个体采样:在采样点,打开硅胶管两端,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 1h~4h 空气样品。

5.4.4 样品空白:将硅胶管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭硅胶管两端,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下至少可保存 3d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:将采过样的硅胶管放入热解吸器中,抽气端与载气连接,进气端与 100mL 注射器连接;以氮气作载气,流量为 50mL/min,在 300℃ 下解吸至 100mL。注射器垂直放置,供测定。若解吸气中异丁醛浓度超过测定范围,可用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制:用清洁空气稀释标准气为 0.0μg/mL、0.005μg/mL、0.010μg/mL、0.020μg/mL 和 0.050μg/mL 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条件,分别进样 1.0mL,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异丁醛浓度(μg/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解吸气,测得的峰高或峰面积值后,由标准曲线得异丁醛的浓度(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)计算空气异丁醛的浓度。

$$C = \frac{100c}{V_0 D} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中丁醛的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m³);

c——测得解吸气中的异丁醛的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升(μg/mL);

100——解吸气的体积数值,单位为毫升(mL);

V₀——标准采样体积数值,单位为升(L);

D——解吸效率,单位为%。

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 5×10⁻⁴μg/mL;最低检出浓度为 0.03mg/m³(以采集 1.5L 空气样品计);测定范围为 0.03mg/m³~100mg/m³;相对标准偏差为 1.5%~2.4%。

5.7.2 100mg 硅胶管穿透容量为 0.72mg。平均解吸效率为 89%。每批硅胶管必须测定其解吸效率。

5.7.3 异丁醇不干扰测定。

5.7.4 本法也可使用同类型的毛细管色谱柱。

6 甲醛的酚试剂分光光度法

6.1 原理

空气中的甲醛用大型气泡吸收管采集,与酚试剂反应生成吡嗪(Azine),在酸性溶液中,吡嗪被铁离子氧化生成蓝色化合物,在 645nm 波长测量吸光度,进行定量。

6.2 仪器

6.2.1 大型气泡吸收管。

6.2.2 空气采样器:流量 0mL/min~500mL/min。

6.2.3 具塞刻度试管:10mL。

6.2.4 恒温水浴。

6.2.5 分光光度计。

6.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

- 6.3.1 酚试剂溶液:1g/L的3-甲基-2-苯并噻唑脒盐酸盐(MBTH)溶液。置棕色瓶于4℃冰箱保存。
- 6.3.2 硫酸铁铵溶液,10g/L;称取1g硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,优级纯,溶于50mL硫酸溶液(0.72mol/L)中,并稀释至100mL。
- 6.3.3 标准溶液:取2.8mL甲醛溶液(36%~38%),用水稀释至1L,此甲醛溶液标定后为标准贮备液,至少可以稳定3个月。临用前,用水稀释成1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 甲醛标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

甲醛溶液浓度标定:取20.0mL此溶液于250mL碘量瓶中,加入20.0mL碘溶液[0.050mol/L,12.7g升华碘和30g碘化钾,溶于水,并稀释至1L。]加15mL氢氧化钠溶液(1mol/L),放置15min。加20mL硫酸溶液(0.5mol/L),再放置15min;用硫代硫酸钠溶液(0.0110mol/L)滴定至溶液呈淡黄色时,加入1mL淀粉溶液(10g/L),继续滴定至无色。同时滴定一个试剂空白(水)。由式(5)计算溶液中甲醛的浓度:

$$c = \frac{1.5(V_1 - V_2)}{20.0} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- c ——甲醇浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_1, V_2 ——分别为滴定试剂空白和甲醛溶液用去的硫代硫酸钠溶液的体积数值,单位为毫升(mL);
- 1.5——1mL碘溶液相当于甲醛的量,单位为毫克(mg)。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

- 6.4.1 样品采集:在采样点,用1只装有5.0mL水的大型气泡吸收管,以200mL/min流量采集15min空气样品。
- 6.4.2 样品空白:将装有5mL水的大型气泡吸收管带至现场,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭进出气口,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存5h~6h,在4℃冰箱内可保存3d。

6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理:用采过样的水洗涤吸收管的进气管内壁3次,摇匀后,取出1.0mL,置具塞刻度试管中,加入1.6mL水,摇匀,供测定。若浓度超过测定范围,可用水稀释后测定。
- 6.5.2 标准曲线的绘制:取7只具塞刻度试管,分别加入0.0mL、0.10mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL标准溶液,加水至2.6mL,配成0.0 μg 、0.10 μg 、0.25 μg 、0.50 μg 、1.00 μg 、1.50 μg 、2.00 μg 甲醛标准系列。各管加入2mL酚试剂溶液,加塞,摇匀,于43℃ \pm 1℃水浴中放置10min,其间摇动2次~3次;加入0.4mL硫酸铁铵溶液,摇匀;再放入水浴中加热10min,取出,用自来水冷却至室温。于645nm波长测量吸光度,测定各标准系列,每个浓度重复测定3次。以测得的吸光度均值对甲醛含量(μg)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,测得的吸光度值后,由标准曲线得甲醛的含量(μg)。

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(6)计算空气中甲醛的浓度。

$$c = \frac{5m}{V_0} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- c ——空气中甲醛的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m³);
- m ——测得1.0mL吸收液中甲醛的含量(减去样品空白)数值,单位为微克(μg);
- 5——吸收液的体积数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——标准采样体积数值,单位为升(L)。

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 $0.04\mu\text{g/mL}$ ；最低检出浓度为 0.067mg/m^3 （以采集 3L 空气样品计）。测定范围为 $0.04\mu\text{g/mL}\sim 2\mu\text{g/mL}$ ，相对标准偏差为 1.4%~7.8%。

6.7.2 本法的采样效率为 94%~96%。

6.7.3 产生的颜色可稳定 1h。

6.7.4 其它脂肪醛也有甲醛类似的反应，但碳链越长，灵敏度越低。当甲醛含量为 $1.5\mu\text{g}$ 时， $2500\mu\text{g}$ 酚、 $1000\mu\text{g}$ 甲醇或乙醇不干扰测定。

7 糠醛的苯胺分光光度法

7.1 原理

空气中的糠醛用吸收液采集，在乙酸存在下，与苯胺作用生成红色，于 530nm 波长下测定其吸光度，进行定量。

7.2 仪器

7.2.1 多孔玻板吸收管。

7.2.2 空气采样器；流量 $0\text{mL/min}\sim 500\text{mL/min}$ 。

7.2.3 具塞比色管， 10mL 。

7.2.4 分光光度计。

7.3 试剂

实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。

7.3.1 吸收液： 25g/L 草酸溶液和 50g/L 磷酸氢二钠溶液等体积混合。

7.3.2 显色剂： 15mL 苯胺（新蒸馏）溶于 85mL 冰乙酸中。

7.3.3 氯化钠。

7.3.4 标准溶液：于 10mL 容量瓶中加入约 5mL 吸收液，精确称量后，加入 1 滴重蒸馏的糠醛，再精确称量，加吸收液至刻度，由 2 次称量之差计算溶液的浓度。此溶液为标准贮备液。临用前，再用吸收液稀释成 $5.0\mu\text{g/mL}$ 糠醛标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

7.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

7.4.1 样品采集：在采样点，将 1 只装有 10.0mL 吸收液的多孔玻板吸收管，以 500mL/min 流量采集 15min 空气样品。

7.4.2 样品空白：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外，其余操作同样品。

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。样品应在 24h 内测定。

7.5 分析步骤

7.5.1 样品处理：用采过样的吸收管中吸收液洗涤进气管内壁 3 次，摇匀，取 1.0mL 吸收液于具塞比色管中，加吸收液至 5.0mL ，供测定。若浓度超过测定范围，用吸收液稀释后测定。

7.5.2 标准曲线的绘制：取 6 只具塞比色管，分别加入 0.0mL 、 0.20mL 、 0.40mL 、 0.60mL 、 0.80mL 、 1.00mL 标准溶液，加吸收液至 5.0mL ，配成 $0.0\mu\text{g/mL}$ 、 $0.2\mu\text{g/mL}$ 、 $0.4\mu\text{g/mL}$ 、 $0.6\mu\text{g/mL}$ 、 $0.8\mu\text{g/mL}$ 、 $1.0\mu\text{g/mL}$ 糠醛标准系列。向各标准系列管中加入 0.3g 氯化钠和 5mL 显色剂，摇匀后，避光放置 5min ，过滤；滤液于 530nm 波长下测定吸光度。每个浓度重复测定 3 次。以测得的吸光度均值对糠醛浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 绘制标准曲线。

7.5.3 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品和样品空白溶液，测得的吸光度值后，由标准曲线得糠醛的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。

7.6 计算

7.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

7.6.2 按式(7)计算空气中糠醛的浓度。

$$C = \frac{10c}{5V_0} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

C—空气中糠醛的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c—测得吸收液中糠醛的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

10—吸收液的体积数值,单位为毫升(mL);

5—样品稀释倍数;

V_0 —标准采样体积数值,单位为升(L)。

7.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

7.7 说明

本法的检出限为 $0.24\mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 $0.24\mu\text{g}/\text{mL} \sim 5.0\mu\text{g}/\text{mL}$;相对标准偏差为 $1.6\% \sim 6.6\%$ 。

8 三氯乙醛-溶剂解吸高效液相色谱法

8.1 原理

空气中的三氯乙醛用装有 GDX-502 吸附剂的采样管采集,2,4-二硝基苯肼(DNPH)乙腈溶液解吸,三氯乙醛与 DNPH 在常温下可迅速反应,生成淡黄色的 2,4-二硝基苯腙,经高效液相色谱 C18 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。

8.2 仪器

8.2.1 采样管:管长 80mm、内径 3.5mm~4.0mm,内装经处理过的 GDX-502(40 目~60 目)100mg/50mg。

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

8.2.3 针头式过滤器:微孔滤膜($0.45\mu\text{m}$)。

8.2.4 溶剂解吸瓶:5mL。

8.2.5 高效液相色谱仪,紫外检测器。

仪器操作参考条件:

色谱柱:250mm×4.6mm $5\mu\text{m}$ C18;

检测波长:346nm;

流动相:乙腈:水=70:30;

流量:1.0mL/min。

8.3 试剂

实验用水为重蒸馏水,试剂为分析纯。

8.3.1 解吸液:取 DNPH 0.1g、85%的磷酸 0.1mL~100mL 容量瓶中,加入约 60mL 乙腈至旋涡混合器上使其溶解后,加乙腈至刻度,混匀。

8.3.2 GDX-502:40 目~60 目(取 GDX-502(40 目~60 目),用乙醚在超声波清洗器上清洗 20min,滤去乙醚,依次用甲醇、双蒸水洗涤,放入瓷盘内,于 100°C 干燥,冷后装入管中,两端封闭置干燥器内保存)。

8.3.3 乙腈:色谱纯。

8.3.4 标准溶液:于 10mL 容量瓶中,加入少量乙腈,准确称量后,加入一定量的三氯乙醛,再准确称量,加乙腈至刻度。由 2 次称量之差计算此溶液的浓度,为标准贮备液,此液在 4°C 冰箱内可放置 7d。临用前,用乙腈稀释成 $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 的三氯乙醛标准溶液。

8.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 8.4.1 样品采样:在采样点,打开采样管两端,以 200mL/min 流量采集 10min 空气样品。
 8.4.2 样品空白:将采样管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。
 采样后,立即封闭采样管两端,置清洁容器内运输和保存。样品室温下至少可保存 7d。

8.5 分析步骤

8.5.1 样品处理:将采过样的 GDX-502 前后段分别倒入解吸瓶中,加入 2.0mL 解吸液,超声解吸 30min,然后在旋涡混合器上振荡 30s,解吸液过滤后供测定。若样品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。

8.5.2 标准曲线的绘制:用解吸液配制 0.0 μ g/mL、2.5 μ g/mL、5.0 μ g/mL、15.0 μ g/mL、25.0 μ g/mL 三氯乙醛标准系列。参照仪器操作条件,将高效液相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样 10 μ L,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应三氯乙醛浓度(μ g/mL)绘制标准曲线。

8.5.3 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,测得样品峰高或峰面积值后,由标准曲线得三氯乙醛的浓度(μ g/mL)。

8.6 计算

8.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

8.6.2 按式(8)计算空气中三氯乙醛的浓度。

$$C = \frac{cV}{V_0} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

C ——空气中三氯乙醛的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c ——测得解吸液中三氯乙醛的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——解吸液的体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积数值,单位为升(L)。

8.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

8.7 说明

8.7.1 本法的检出限为 0.022 μ g/mL;最低检出浓度为 0.022 mg/m^3 (以采集 2L 空气样品计)。测定范围为 0.022 μ g/mL~25 μ g/mL;相对标准偏差为 0.61%~1.49%;加标回收率 98%~105%。

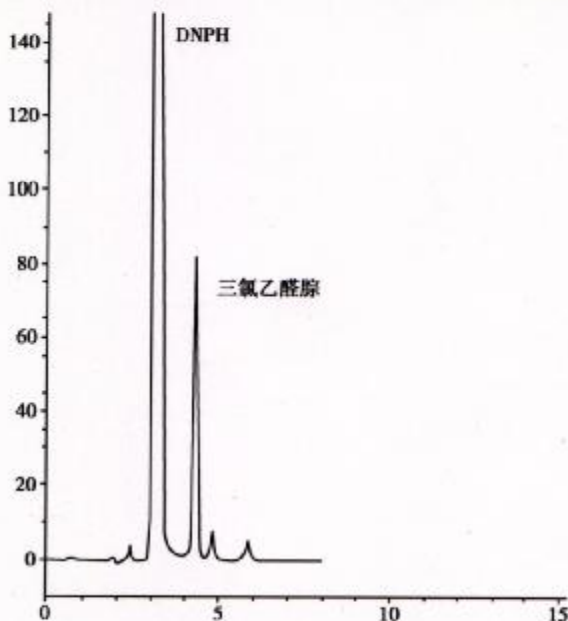


图 1 色谱标准图

8.7.2 100mg GDX-502 的穿透容量为 0.191mg。平均解吸效率为 95%~101%。每批采样管应测定其解吸效率。

8.7.3 本法的采样效率为 100%；解吸后，反应生成的 2,4-二硝基苯胺在酸性条件下可以稳定 24h，所以应在 24h 内分析完毕。

8.7.4 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。

8.7.5 现场共存的甲醛、乙醛、丁醛、丁酮、己醛、庚醛、乙二醛、戊二醛均不干扰三氯乙醛的测定。

8.7.6 色谱标准参考图谱见图 1。

