上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.39—2007
代替 GBZ/T 160.39—2004

工作场所空气有毒物质测定
烯烃类化合物

Determination of alkenes 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

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

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/T160.39—2004，自本标准实施之日起，GBZ/T160.39—2004 同时废止。

本标准与 GBZ/T160.39—2004 相比主要修改如下：

——增加了二聚环戊二烯化合物的测定方法。

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：

——丁二烯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

主要起草人：徐伯洪、姚明。

——丁烯的直接进样-气相色谱法

主要起草单位：北京燕山石化总公司合成橡胶厂。

主要起草人：张文娟。

——二聚环戊二烯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：深圳市罗湖区疾病预防控制中心。

主要起草人：赖少阳、戴桂勋、王臻。

本标准所代替标准的历次版本发布情况：

GB/T 16040—1995；

GBZ/T 160.39—2004。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

工作场所空气有毒物质测定
烯烃类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中烯烃类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中烯烃类化合物(丁烯、丁二烯和二聚环戊二烯)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 丁二烯的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中丁二烯用活性炭管采集,二氯甲烷解吸后进样,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 200mg/100mg 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:10μL。

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:3m×4mm,邻苯二甲酸二丁酯:β,β′-氧二丙腈:6201 红色担体=17:8.5:100;

柱 温:80℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:40mL/min。

3.3 试剂

3.3.1 邻苯二甲酸二丁酯和 β,β′-氧二丙腈,色谱固定液。

3.3.2 6201 红色担体:60 目~80 目。

3.3.3 二氯甲烷:色谱鉴定无干扰杂峰。

3.3.4 标准气:将空的干燥管盛满水倒置于盛有水的 500mL 烧杯中,干燥管的上口用硅橡胶垫封闭,并套上一段胶管,内装少量水作水封。从干燥管下口通入丁二烯纯气,置换出水。用注射器从干燥管上口经水封取 1.0mL 丁二烯纯气(在 20℃,1mL 丁二烯质量为 2.25mg);当注射器针头拔出通过水封时,抽取微量水以封闭抽取的丁二烯。将丁二烯注入 100mL 注射器中,用清洁空气稀释至 100mL,配成标准气。或用国家认可的标准气配制。

3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

3.4.1 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。

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，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，置清洁的容器内运输和保存。样品在 4℃冰箱内可稳定保存 7d。

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，加入 1.0mL 二氯甲烷，封闭后，解吸 30min，解吸液供测定。若浓度超过测定范围，用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制：从装有丁二烯的干燥管中分别取 0.12mL、0.25mL、0.50mL、1.0mL 标准气，注入 1.0mL 二氯甲烷中，配成 74.5μg/mL、155μg/mL、311μg/mL、621μg/mL 丁二烯标准系列。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 1.0μL，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相应的丁二烯浓度(μg/mL)绘制标准曲线。

3.5.3 样品测定：用测定标准系列的同样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，由标准曲线得解吸液中丁二烯浓度(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：

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

式中：

V_0——标准采样体积数值，单位为升(L)；

V——采样体积数值，单位为升(L)；

t——采样点的温度数值，单位为℃；

p——采样点的大气压数值，单位为千帕(kPa)。

3.6.2 按式(2)计算空气中丁二烯浓度：

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

式中：

c——空气中丁二烯的浓度数值，单位为毫克每立方米(mg/m³)；

c_1，c_2——测得前后段解吸液中丁二烯的浓度(减去样品空白)数值，单位为微克每毫升(μg/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)；

D——解吸效率数值，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 0.9μg/mL；最低检出浓度为 0.3mg/m³(以采集 3L 空气样品计)。测定范围为 0.9μg/mL～621μg/mL。相对标准偏差为 0.5%～5.3%。

3.7.2 200mg 活性炭的穿透容量为 5.5mg。解吸效率为 84.1%～99.4%。每批活性炭管应测定其解吸效率。

3.7.3 正丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、1-丁烯等不干扰测定。

3.7.4 本法可以使用同类型的毛细管色谱柱进行测定。

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。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

4 丁烯的直接进样-气相色谱法

4.1 原理

空气中的丁烯用注射器采集，直接进样，经色谱柱分离，氢火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 微量注射器：10μL。

4.2.3 气相色谱仪，氢火焰离子化检测器。

仪器操作参考条件：

色 谱 柱：3m×4mm，邻苯二甲酸二丁酯：β,β′-氧二丙腈：6201 红色担体=17：8.5：100；

柱 温：50℃；

汽化室温度：150℃；

检测室温度：150℃；

载气（氮气）流速：40mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 邻苯二甲酸二丁酯和β,β′-氧二丙腈：色谱固定液。

4.3.2 6201 红色担体：60 目～80 目。

4.3.3 标准气：将空的干燥管盛满水倒置于盛有水的 500mL 烧杯中，干燥管的上口用硅橡胶垫封闭，并套上一段胶管，内装少量水作水封。从干燥管下口通入丁烯纯气，置换出水。用注射器从干燥管上口经水封取 1.0mL 丁烯（在 20℃，1mL 丁烯气体为 2.33mg）；当注射器针头拔出通过水封时，抽取微量水以封闭抽取的丁烯。将丁烯注入 100mL 注射器中，用清洁空气稀释至 100mL，配成丁烯标准气。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 样品采集：在采样点，用样品空气抽洗 100mL 注射器 3 次，抽 100mL 样品空气。

4.4.2 样品空白：在样品采集前，将注射器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，立即封闭注射器口，垂直放置，于清洁容器中运输和保存。样品应在 24h 内测定。

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环境中，垂直放置，供测定。若浓度超过测定范围，稀释后测定。

4.5.2 标准曲线的绘制：用清洁空气稀释标准气成 0.0μg/mL、0.050μg/mL、0.10μg/mL、0.50μg/mL 和 1.0μg/mL 丁烯标准系列。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丁烯含量（μg）绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品气和样品空白气，测得峰高或峰面积值后，由标准曲线得丁烯的含量（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)计算空气中丁烯的浓度。

$$c=\frac{m}{V}\times 1\,000 \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

c——空气中丁烯的浓度数值，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

m——测得样品气中丁烯的含量(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)。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的最低检出浓度为 1mg/m³(以进样 1mL 计)。测定范围为 1mg/m³～1 000mg/m³。相对标准偏差为 2.9%～6.0%。

4.7.2 本法可以使用同类型的毛细管色谱柱进行测定。

5 二聚环戊二烯的溶剂解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中蒸汽态二聚环戊二烯用活性炭管采集，溶剂解吸后进样，经 FFAP 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。

5.2 仪器

5.2.1 活性炭管：溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。

5.2.2 空气采样器：流量范围 0mL/min～500mL/min。

5.2.3 溶剂解吸瓶：5mL。

5.2.4 微量注射器：10μL。

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：2.1m×3.2mm，FFAP：6201＝10：100；

柱　　温：130℃；

汽化室温度：180℃；

检测室温度：180℃；

载气(氮气)流速：30mL/min。

5.3 试剂

5.3.1 FFAP：色谱固定液。

5.3.2 6201 担体：60 目～80 目。

5.3.3 二硫化碳：色谱鉴定无杂质峰。

5.3.4 标准溶液：于 10mL 容量瓶中，加约 5mL 二硫化碳，加入一定量二聚环戊二烯(色谱纯，于 20℃时，1μL 二聚环戊二烯的质量为 0.980mg)，加二硫化碳至刻度，配成标准贮备溶液。

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，打开活性炭管两端，以 200mL/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.2 长时间采样：在采样点，打开活性炭管两端，以 30mL/min 流量采集 2h～8h 空气样品。

5.4.3 个体采样：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 30mL/min 流量采集 2h～8h 空气样品。

5.4.4 样品空白：将活性炭管带到采样点，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。样品在常温下可保存 7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理：将前段活性炭倒入溶剂解吸瓶中，加入 1.0mL 二硫化碳，塞紧管塞，不时振摇，解吸 30min，解吸液供测定。若样品中二聚环戊二烯浓度超过测定范围，可用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。若前段测定结果显示超出活性炭管吸附容量时，再将后段活性炭倒入溶剂解吸瓶中，加入

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

1.0mL 二硫化碳，塞紧管塞，解吸 30min，解吸液供测定。

5.5.2 标准曲线的绘制：用二硫化碳稀释标准溶液成 0μg/mL、120μg/mL、360μg/mL 和 720μg/mL 的二聚环戊二烯标准系列。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 1.0μL，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相应的二聚环戊二烯浓度(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液，测得的样品峰高或峰面积值后，由标准曲线得二聚环戊二烯的浓度。

5.6 计算

5.6.1 按式(1)计算标准采样体积：

5.6.2 按式(4)计算空气中二聚环戊二烯的浓度：

$$c=\frac{(c_1+c_2)V}{V_0 D} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

c——空气中二聚环戊二烯的浓度数值，单位为毫克每立方米(mg/m³)；

c_1，c_2——分别为测得的前后段解吸液中二聚环戊二烯的浓度(减去样品空白)数值，单位为微克每毫升(μg/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)；

D——解吸效率。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按照 GBZ159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.4μg/mL，最低检出浓度为 0.13mg/m³(以采集 3L 空气样品计)；测定范围为 0.4μg/mL～720μg/mL；其相对标准偏差小于 2.2%。

5.7.2 100mg 活性炭的穿透容量大于 7.0mg(相对湿度为 85%)；解吸效率为 90.6%～97.7%。

5.7.3 本法可有效分离共存的苯、甲苯、二甲苯；高浓度苯乙烯可干扰本法。

5.7.4 本法可以使用相应的毛细管色谱柱。

5.7.5 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。

5.7.6 色谱分离图见图 1。

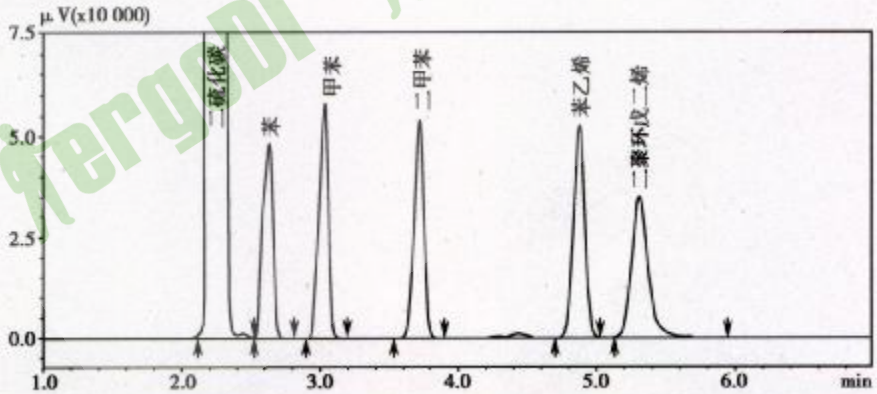

图 1 二聚环戊二烯色谱分离图