

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.52—2006

工作场所空气有毒物质测定 脂肪族醚类化合物

Methods for determination of aliphatic ethers
in the air of workplace

2007-6-13 发布

2007-11-30 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脂肪族醚类化合物[包括乙醚(Ethyl ether)、异丙醚(Isopropyl ether)、正丁基缩水甘油醚(n-Butyl glycidyl ether)等]的浓度。本标准是增加了正丁基缩水甘油醚检测方法。

本标准从2007年11月30日起实施。同时代替GBZ/T 160.52-2004。

本标准首次发布于1995年,本次是第二次修订。

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:辽宁省职业病防治所、深圳市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:程玉琪、高岩、陈卫和李玲。

工作场所空气有毒物质测定

脂肪族醚类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中脂肪族醚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醚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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 乙醚和异丙醚的热解吸—气相色谱法

3.1 原理

空气中的乙醚和异丙醚用活性炭管采集，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。

3.2 仪器

3.2.1 活性炭管，热解吸型，内装100mg 活性炭。

3.2.3 空气采样器，流量0~500ml/min。

3.2.4 热解吸器。

3.2.5 微量注射器，10 μ l。

3.2.6 注射器，100ml，1ml。

3.2.7 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 OV-17:Shimalite W = 1.5 :100

柱 温：80 $^{\circ}$ C

汽化室温度：180 $^{\circ}$ C

检测室温度：180 $^{\circ}$ C

载气（氮气）流量：40ml/min

3.3 试剂

3.3.1 OV-17，色谱固定液。

3.3.2 Shimalite W，色谱担体，80~100目。

3.3.3 标准气：用微量注射器准确抽取一定量的乙醚或异丙醚（色谱纯；20 $^{\circ}$ C，1 μ l 乙醚和异丙醚分别为0.7135mg和0.7258mg），注入100ml 注射器中，用清洁空气稀释至100ml，配成一定浓度的乙醚或异丙醚标准气。或用国家认可的标准气配制。

3.4 样品采集、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2~8h 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2~8h 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7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理：将采过样的活性炭管放入热解吸器中，进气口与100ml 注射器相连，出气口与载气相连，载气为氮气，流量为60ml/min，于300℃解吸至100ml。解吸气供测定。若解吸气中待测物浓度超过测定范围，可用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的制备：用清洁空气稀释标准气成0.0、0.25、0.50、1.0、2.5μg/ml 乙醚标准系列或0.0、0.20、1.0、2.0、4.0μg/ml 异丙醚标准系列。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醚或异丙醚浓度(μg/ml) 绘制标准曲线。

3.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白的解吸气，测得的峰高或峰面积值后，由标准曲线得乙醚或异丙醚的浓度(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：

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

式中：V_o — 标准采样体积，L；

V — 采样体积，L；

t — 采样点的温度，℃；

P — 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式（2）计算空气中乙醚或异丙醚的浓度：

$$C = \frac{c}{V_o D} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：C — 空气中乙醚或异丙醚的浓度，mg/m³；

c — 测得解吸气中乙醚或异丙醚的浓度（减去样品空白），μg/ml；

100 — 解吸气的总体积，ml；

V_o — 标准采样体积，L；

D — 解吸效率，%。

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4.2×10⁻⁴μg/ml；最低检出浓度为0.014mg/m³(以采集3L空气样品计)。测定范围为0.014~400 mg/m³；相对标准偏差为1.6%~3.1%。

3.7.2 100mg活性炭的穿透容量为21mg 异丙醚；平均解吸效率为93.2%。每批活性炭管必须测定其解吸效率。

3.7.3 现场共存的异丙醇和丙烯不干扰测定。

3.7.4 本法也可使用相应的填充柱或毛细管色谱柱。

3.7.5 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，测定结果计算时将前后根的结果相加后作相应处理。

4 正丁基缩水甘油醚的溶剂解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中蒸汽态正丁基缩水甘油醚用活性炭管采集，二硫化碳解吸后进样，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 活性炭管：溶剂解吸型，内装100mg/50mg活性炭。

4.2.2 空气采样器：流量0~500ml/min。

- 4.2.3 溶剂解吸瓶：5ml。
4.2.4 微量注射器：10 μl。
4.2.5 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×2mm，FFAP:chromosorb WAW DMCS =10:100;;
柱 温： 130℃;
汽化室温度： 200℃;
检测室温度： 200℃;
载气（氮气）流量： 50ml/min。

4.3 试剂

- 4.3.1 正丁基缩水甘油醚，色谱纯。
4.3.2 解吸液：二硫化碳，色谱鉴定无干扰色谱峰。
4.3.3 标准溶液：于10ml 容量瓶中，加入少量解吸液，准确称量后，加入一定量的正丁基缩水甘油醚，再准确称量，加解吸液至刻度；由2次称量之差计算此溶液的浓度，为标准贮备液，在4℃冰箱内储存。临用前，用解吸液稀释成1.0mg/ml正丁基缩水甘油醚标准溶液。

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，打开活性炭管两端，以200ml/min 流量采集15min 空气样品。
4.4.2 长时间采样：在采样点，打开活性炭管两端，以30ml/min 流量采集2~8h空气样品。
4.4.3 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2~8h空气样品。
4.4.4 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，置清洁容器内运输和保存。样品于4℃冰箱中可保存10d。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理：将采过样的活性炭前后段分别倒入溶剂解吸瓶中，加入1.0ml 解吸液，封闭后不时振摇，解吸30min，解吸液供测定。若样品中正丁基缩水甘油醚浓度超过测定范围，可用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。
4.5.2 标准曲线的绘制：用解吸液稀释标准溶液成0.0、50、100、300、500、1000μg/ml正丁基缩水甘油醚标准系列。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，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正丁基缩水甘油醚浓度(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液，由标准曲线得正丁基缩水甘油醚的浓度(μg/ml)。

4.6 计算

- 4.6.1 按式(1)计算标准采样体积。
4.6.2 按式(3)计算空气中正丁基缩水甘油醚的浓度：

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

式中： C — 空气中正丁基缩水甘油醚的浓度，mg/ m³；
c₁、c₂ — 分别为测得前后段解吸液中正丁基缩水甘油醚的浓度（减去样品空白），μg/ml；
v — 解吸液的体积，ml；
V₀ — 标准采样体积，L；

- 4.6.3 时间加权平均接触浓度按照GBZ 159 计算。

4.7 说明

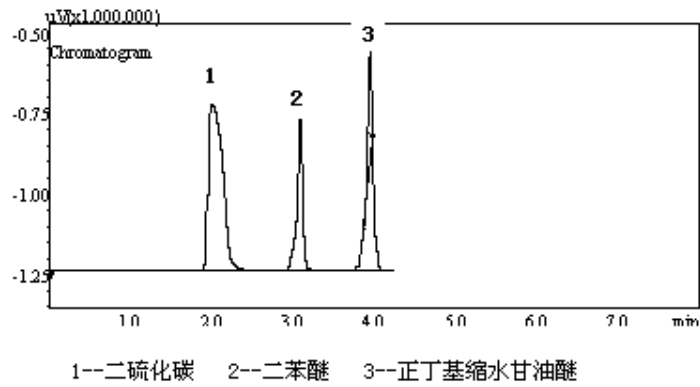
- 4.7.1 本法的检出限为2.0μg/ml；最低检出浓度为0.67 mg/ m³ (以采集3L空气样品计)；测定范围为0~1000μg/ml；相对标准偏差<2.58%。
4.7.2 本法的解吸效率为95.4%~99.2%。每批活性炭管应测定其解吸效率。
4.7.3 本法采样效率为98.0%~100%。穿透容量为5.4 mg。
4.7.4 样品解吸方法：先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定，如果测定结果显示未超出吸附剂

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，再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定，测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

4.7.5 本法可用相应的毛细管色谱柱。

4.7.6 二苯醚等不干扰本法的测定。

参考色谱图附下：



工作场所空气中正丁基缩水甘油醚的气相色谱法 编制说明

1 国内外情况

1.1 国内外容许浓度：在我国《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ 2-2002）规定的职业卫生接触限值中，工作场所空气中正丁基缩水甘油醚时间加权平均容许浓度为60mg/m³，短时间接触容许浓度为120mg/m³。国外如英国时间加权平均容许浓度(TWA)为25 ppm (135mg/m³)。美国时间加权平均容许浓度为25 ppm。

1.2 国内外监测方法：美国国家职业安全与健康研究所（NIOSH）制定了气相色谱检测方法。我国与之配套的监测检验方法尚未制定，国内也未见有关的报道。

2 采用本法的理由

2.1 理化性质：无色液体，略带刺激气味。分子量130.21。密度0.9087g/cm³(25/4℃)。沸点164℃。燃点38℃。蒸气压0.43kpa(25℃)。蒸气密度3.78g/L(25℃)。难溶于水，易溶于大多数有机溶剂。

2.2 正丁基缩水甘油醚在空气中多以蒸汽态的形态存在。

2.3 本方法采用活性炭管收集空气中正丁基缩水甘油醚，一是因为活性炭管对空气中蒸汽态物质具有较高的采样效率，二是活性炭管具有采样方便，吸附容量大，能满足长时间采样需求等特点。测定方法采用气相色谱法，该方法灵敏、准确，能分离干扰物。

2.4 本方法采用二硫化碳解吸，解吸方法简便，解吸效率高，解吸时间短，无干扰现象。

2.5 正丁基缩水甘油醚气相色谱法为国外所选用的方法。为结合日常工作的需要和便于推广使用，选用国内通用柱FFAP柱、FID检测器，以减少更换色谱柱、检测器的麻烦。

2.6 本法为引进国外（美国NIOSH）监测方法。

3 影响本法的重要因素

3.1 当正丁基缩水甘油醚的浓度为450mg/m³，在室温22℃，相对湿度86%的条件下，以300ml/min的流速连续采样40min，100mg活性碳的穿透容量5.4mg。以30ml/min的流速连续采样360min，100mg活性碳的穿透容量4.9mg。采样效率为98.0%~100%

3.2 每个管内加入1.0 ml二硫化碳解吸溶剂，即刻加盖，偶尔搅动，并静置至少30分钟。因二硫化碳毒性较大，需在通风较好的环境下配制标准和样品。

3.3 与正丁基缩水甘油醚的二苯醚不干扰实验。实验中如果有其它干扰，应该改变柱子温度消除干扰。

3.4 活性炭管采样后，两端用塑料帽套紧置4℃冰箱，可保存10天，浓度不变。

4本法的可行性

4.1 本法的各项性能指标符合职业卫生监测的要求。

4.2 本法使用的仪器和试剂等，国内职业卫生监测实验室都已具备或基本上能满足。

5参考文献

5.1 WS/T73 -1996车间空气中有毒物质测定研究规范。

5.2 徐伯洪、闫慧芳主编.工作场所有害物质检测方法。中国人民公安大学出版社，2003,5。

5.3 NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM),Fourth Edition.

n-BUTYL GLYCIDYL ETHER:METHOD 1616,Issue 1,dated 15 August 1994.

5.4夏元洵. 化学物质毒性全书。上海：上海科学技术文献出