

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.59—2017

工作场所空气有毒物质测定 第 59 部分：挥发性有机化合物

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 59: Volatile organic compounds

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59部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分主要起草单位：江苏省疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、湖北省疾病预防控制中心、安徽省疾病预防控制中心。

本部分主要起草人：李小娟、马永建、吉文亮、吴健、周长美、朱宝立、温忆敏、沈朝烨、邵生文、李永刚、张兵、单晓梅。

工作场所空气有毒物质测定

第 59 部分：挥发性有机化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中挥发性有机化合物（见表1）的溶剂解吸-气相色谱-质谱法。

本部分适用于工作场所空气中挥发性有机化合物（见表1）蒸气浓度的检测。

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 挥发性有机化合物的基本信息

挥发性有机化合物的基本信息见表1。

表1 挥发性有机化合物的基本信息

序号	化学物质	化学文摘号 (CAS号)	特征 离子	定量 离子
1	正己烷 (n-Hexane)	110-54-3	56,57,86	57
2	正庚烷 (n-Heptane)	142-82-5	43,57,71	43
3	正辛烷 (n-Octane)	111-65-9	43,57,114	43
4	正壬烷 (n-Nonane)	111-84-2	43,57,85	43
5	环己烷 (Cyclohexane)	110-82-7	56,69,84	84
6	甲基环己烷 (Methyl cyclohexane)	108-87-2	55,83,98	83
7	1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	107-06-2	62,64,98	62
8	三氯甲烷 (Trichloromethane)	67-66-3	47,83,85	83
9	四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	56-23-5	117,119, 121	117
10	三氯乙烯 (Trichloroethylene)	79-01-6	95,130,132	130

表 1 (续)

序号	化学物质	化学文摘号 (CAS号)	特征 离子	定量 离子
11	四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	127-18-4	129,164, 166	166
12	苯 (Benzene)	71-43-2	56,77,78	78
13	甲苯 (Toluene)	108-88-3	65,91,92	91
14	对二甲苯 (p-Xylene)	106-42-3	91,106	91
15	间二甲苯 (m-Xylene)	108-38-3		
16	邻二甲苯 (o-Xylene)	95-47-6		
17	乙苯 (Ethylbenzene)	100-41-4	91,106	91
18	苯乙烯 (Styrene)	100-42-5	78,103,104	104
19	氯苯 (Chlorobenzene)	108-90-7	77,112,114	112
20	丙酮 (Acetone)	67-64-1	42,43,58	43
21	2-丁酮 (Butanone)	78-93-3	43,57,72	43
22	甲基异丁基甲酮 (Methyl isobutyl ketone)	108-10-1	43,57,58	43
23	二异丁基甲酮 (2,6-Dimethyl-4-heptanone)	108-83-8	57,85,142	85
24	异佛尔酮 (Isophorone)	78-59-1	82,138	82
25	环己酮 (Cyclohexanone)	108-94-1	55,69,98	98
26	乙酸甲酯 (Methyl acetate)	79-20-9	43,59,74	43
27	乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	141-78-6	43,61,88	43
28	乙酸丙酯 (Propyl acetate)	109-60-4	43,61,73	43
29	乙酸丁酯 (Butyl acetate)	123-86-4	43,56,73	43
30	乙酸异丁酯 (Isobutyl acetate)	110-19-0	43,56,73	43
31	乙酸戊酯 (Amyl acetate)	628-63-7	43,55,70	43
32	乙酸异戊酯 (Isoamyl acetate)	123-92-2	43,55,70	43
33	丙烯酸甲酯 (Methyl acrylate)	96-33-3	55,85	55
34	丙烯酸乙酯 (Ethyl acrylate)	140-88-5	55,73,99	55

表 1 (续)

序号	化学物质	化学文摘号 (CAS号)	特征 离子	定量 离子
35	丙烯酸丙酯 (Propyl acrylate)	925-60-0	55,73,85	55
36	丙烯酸正丁酯 (n-Butyl acrylate)	141-32-2	55,56,73	55
37	苯基醚 (Phenyl ether)	101-84-8	141,142,170	170
内 标	氟苯 (Fluorobenzene)	462-06-6	70,96	96

4 挥发性有机化合物的溶剂解吸-气相色谱-质谱法

4.1 原理

空气中挥发性有机化合物(见表1)的蒸气用活性炭采集,二硫化碳解吸,经气相色谱柱分离,质谱检测器检测,以氟苯作内标,由保留时间和质谱图定性,定量离子的峰面积之比定量。

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:流量范围为 0mL/min~500mL/min。

4.2.3 溶剂解吸瓶, 2mL。

4.2.4 微量注射器。

4.2.5 气相色谱-质谱联用仪操作参考条件:。

a)气相色谱仪操作参考条件:

1)色谱柱: 60m×0.20mm×1.12μm, VOC 专用柱。

2)柱温: 初温 38℃, 保持 3min; 以 5℃/min 升至 80℃, 保持 5min; 以 5℃/min 升至 140℃, 保持 1min; 以 40℃/min 升至 270℃, 保持 6min。

3)气化室温度: 270℃。

4)载气(氮)流量: 1.0mL/min。

5)分流比: 10:1。

b)质谱仪操作参考条件:

1)电子轰击离子源: EI;

2)离子源能量: 70eV;

3)离子源温度: 230℃;

4)四极杆温度: 150℃;

5)接口温度: 270℃;

6)扫描范围: 35amu~350amu;

7)溶剂延迟: 2min;

8)溶剂切除时间: 9.32min~10.40min。

4.3 试剂

4.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰杂峰。

4.3.2 内标溶液：含 10.0mg/mL 氟苯的二硫化碳溶液。密封后冰箱冷冻保存。

4.3.3 标准溶液：加少量二硫化碳于容量瓶中，准确量取或称取一定量的一种或多种待测物，用二硫化碳定容，计算溶液中各待测物的浓度，为待测物的标准溶液。密封后冰箱冷冻保存。

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，用活性炭管以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.3 长时间采样：在采样点，用活性炭管以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

4.4.4 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 4℃ 冰箱内可保存 5d。

4.4.5 样品空白：在采样点，打开活性炭管两端，并立即封闭，然后同样品一起运输、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

将前后段活性炭分别倒入两支溶剂解吸瓶中，各加入 1.0mL 二硫化碳及 2.0μL 内标溶液，盖紧瓶盖后，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 支~7 支容量瓶，用二硫化碳稀释标准溶液成 0.0μg/mL~250.0μg/mL 浓度范围的待测物的标准系列，每毫升中含 2.0μL 内标溶液。参照仪器操作条件，将气相色谱-质谱仪调节至最佳测定状态，进样 1.0μL，使用表 1 中的各待测物的特征离子及参考定量离子，分别测定标准系列各浓度的定量离子与内标定量离子的峰面积之比（R 值）。以测得的 R 值对相应的待测物浓度（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

4.5.3.1 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。若样品溶液中待测物浓度超过测定范围，用每 1mL 二硫化碳含 2.0μL 内标溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.3.2 定性分析：应同时满足：待测物的保留时间与其标准品的保留时间一致；测出的峰扣除适当的空白后，可采用直接计算机谱库 NIST 标准数据库检索定性，也可通过样品与标准品之特征离子图谱比较定性，比较特征离子时应符合下列要求：

- a) 标准质谱中相对强度大于 10% 的特征离子均应出现在样品中；
- b) 样品中符合上项要求特征离子的大小应在标准品相对离子强度的 ± 20% 之间；
- c) 对于有些重要的离子，虽然其相对强度小于 10%，也应列入评估中。

4.5.3.3 定量分析：测得的各待测物的 R 值由标准曲线或回归方程得样品溶液中各待测物的浓度（μg/mL）。

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）计算空气中待测物的浓度：

$$c = \frac{(c_1 + c_2) \times V}{V_0 D} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c ——空气中待测物的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

- c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中待测物的浓度（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、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度、最低定量浓度(以采集 1.5L 空气样品计)、相对标准偏差等方法性能指标见表 2。各待测物的穿透容量(100mg 活性炭)、解吸效率参考本标准的相关部分。但在工作场所空气中多种待测物共存情况下，要考虑相互影响。应测定每批活性炭管的解吸效率。

表2 方法性能指标

化学物质	检出限 $\mu\text{g}/\text{mL}$	定量下限 $\mu\text{g}/\text{mL}$	定量测定范围 $\mu\text{g}/\text{mL}$	最低检出浓度 mg/m^3	最低定量浓度 mg/m^3	相对标准偏差 %
丙酮	0.40	1.3	1.3~123	0.26	0.86	0.5~4.7
乙酸甲酯	0.37	1.2	1.2~144	0.25	0.82	1.0~3.9
正己烷	0.17	0.56	0.56~102	0.11	0.36	1.1~2.9
丁酮	0.15	0.5	0.5~125	0.10	0.33	0.8~3.7
乙酸乙酯	0.09	0.3	0.3~139	0.06	0.2	0.7~2.8
丙烯酸甲酯	0.10	0.33	0.33~149	0.07	0.23	0.6~2.6
三氯甲烷	0.09	0.3	0.3~231	0.06	0.2	0.7~5.5
1,2-二氯乙烷	0.08	0.26	0.26~195	0.05	0.16	0.7~5.2
环己烷	0.13	0.43	0.43~122	0.09	0.3	0.6~2.0
四氯化碳	0.19	0.63	0.63~247	0.13	0.43	0.8~6.2
苯	0.10	0.33	0.33~137	0.07	0.23	0.7~3.7
正庚烷	0.14	0.46	0.46~107	0.09	0.3	0.9~2.9
丙烯酸乙酯	0.13	0.43	0.43~144	0.09	0.3	0.8~3.1
三氯乙烯	0.17	0.56	0.56~228	0.11	0.36	1.0~2.5
乙酸丙酯	0.07	0.23	0.23~139	0.05	0.16	0.7~3.1

表 2 (续)

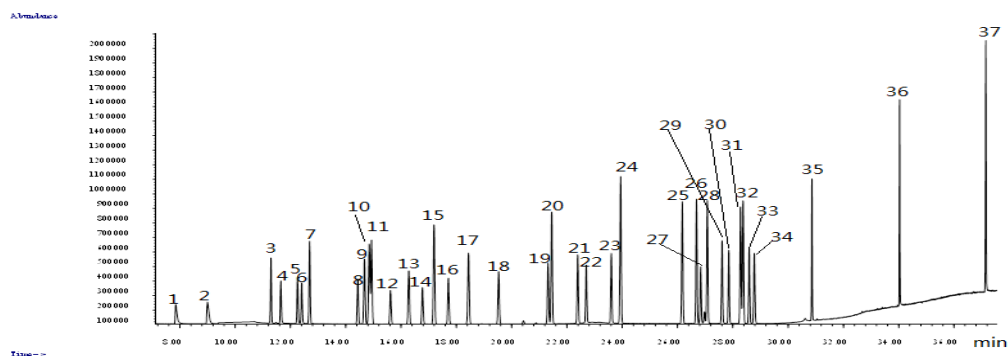
化学物质	检出限 μg/mL	定量下限 μg/mL	定量测定范围 μg/mL	最低检出浓度 mg/m ³	最低定量浓度 mg/m ³	相对标准偏差 %
甲基环己烷	0.09	0.3	0.3~120	0.06	0.2	0.9~2.7
甲基异丁基甲酮	0.10	0.33	0.33~125	0.06	0.2	0.9~3.1
乙酸异丁酯	0.13	0.43	0.43~136	0.09	0.3	0.7~3.3
甲苯	0.10	0.33	0.33~135	0.07	0.23	0.5~3.4
正辛烷	0.09	0.3	0.3~110	0.06	0.2	1.0~2.6
丙烯酸丙酯	0.11	0.36	0.36~144	0.07	0.23	0.8~3.2
乙酸丁酯	0.14	0.46	0.46~138	0.09	0.3	1.1~3.9
四氯乙烯	0.33	1.1	1.1~254	0.22	0.73	0.7~2.7
氯苯	0.17	0.56	0.56~172	0.11	0.36	0.9~2.8
乙苯	0.11	0.36	0.36~135	0.08	0.26	0.8~3.1
乙酸异戊酯	0.17	0.56	0.56~137	0.11	0.36	1.3~4.2
对二甲苯	0.17	0.56	0.56~134	0.11	0.36	1.0~4.0
间二甲苯						
正壬烷	0.10	0.33	0.33~112	0.06	0.2	1.0~4.6
丙烯酸丁酯	0.12	0.4	0.4~140	0.08	0.26	1.1~4.0
苯乙烯	0.14	0.46	0.46~141	0.09	0.3	1.1~2.7
邻二甲苯	0.11	0.36	0.36~137	0.07	0.23	0.8~5.2
乙酸戊酯	0.18	0.59	0.59~137	0.12	0.4	1.1~5.2
环己酮	0.17	0.56	0.56~148	0.11	0.36	1.7~4.9
二异丁基甲酮	0.13	0.43	0.43~126	0.09	0.3	1.0~3.9
异佛尔酮	0.25	0.82	0.82~144	0.17	0.56	1.2~5.1
苯醚	0.34	1.1	1.1~167	0.23	0.76	1.1~6.2

4.7.2 每次更换色谱柱或改变色谱条件如柱温、载气流量等情况时,要注意调整溶剂切除时间范围。溶剂延迟时间可根据实际需求调整,取值范围可在 0min 到丙酮出峰之前的任意时间。

4.7.3 根据工作场所空气中存在待测物的情况,本法也可使用等效的其他气相色谱柱测定;选用恒温测定或程序升温测定。

4.7.4 标准贮备液及内标溶液的保存:将标准贮备液及内标溶液分别倒入有 PTFE 内衬附螺旋盖的玻璃瓶,瓶内的液面顶空愈小愈好,贮存于-20℃至-10℃冰箱,低温避光,可使用 1 个月,当发现问题时需重新配制。标准贮备液及内标溶液从冰箱取出后要放至室温并摇匀后使用。

4.7.5 本法的色谱分离图见图 1。



说明:

- 1——丙酮, $t_R=7.810\text{min}$;
- 2——乙酸甲酯, $t_R=8.963\text{min}$;
- 3——己烷, $t_R=11.187\text{min}$;
- 4——丁酮, $t_R=11.565\text{min}$;
- 5——乙酸乙酯, $t_R=12.175\text{min}$;
- 6——丙烯酸甲酯, $t_R=12.335\text{min}$;
- 7——三氯甲烷, $t_R=12.624\text{min}$;
- 8——1,2-二氯乙烷, $t_R=14.367\text{min}$;
- 9——环己烷, $t_R=14.610\text{min}$;
- 10——四氯化碳, $t_R=14.786\text{min}$;
- 11——苯, $t_R=14.868\text{min}$;
- 12——氟苯, $t_R=15.568\text{min}$;
- 13——庚烷, $t_R=16.226\text{min}$;
- 14——丙烯酸乙酯, $t_R=16.724\text{min}$;
- 15——三氯乙烯, $t_R=17.143\text{min}$;
- 16——乙酸丙酯, $t_R=17.667\text{min}$;
- 17——甲基环己烷, $t_R=18.392\text{min}$;
- 18——甲基异丁基甲酮, $t_R=19.500\text{min}$;
- 19——乙酸异丁酯, $t_R=21.288\text{min}$;
- 20——甲苯, $t_R=21.423\text{min}$;
- 21——辛烷, $t_R=22.369\text{min}$;
- 22——丙烯酸丙酯, $t_R=22.683\text{min}$;
- 23——乙酸丁酯, $t_R=23.577\text{min}$;
- 24——四氯乙烯, $t_R=23.925\text{min}$;
- 25——氯苯, $t_R=26.159\text{min}$;
- 26——乙苯, $t_R=26.671\text{min}$;
- 27——乙酸异戊酯, $t_R=26.828\text{min}$;
- 28——对二甲苯(间二甲苯), $t_R=27.068\text{min}$;
- 29——壬烷, $t_R=27.599\text{min}$;
- 30——丙烯酸丁酯, $t_R=27.838\text{min}$;

- 31——苯乙烯, $t_R=28.265\text{min}$;
- 32——邻二甲苯, $t_R=28.366\text{min}$;
- 33——乙酸戊酯, $t_R=28.583\text{ min}$;
- 34——环己酮, $t_R=28.766\text{ min}$;
- 35——二异丁基甲酮, $t_R=30.861\text{min}$;
- 36——异佛尔酮, $t_R=34.034\text{min}$;
- 37——苯醚, $t_R=37.142\text{ min}$ 。

图1 色谱分离参考图
