

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.61—2017

代替 GBZ/T 160.39—2007

工作场所空气有毒物质测定

第 61 部分：丁烯、1,3-丁二烯和二聚环戊二烯

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 61: Butylene, 1,3-butadiene and dicyclopentadiene

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61部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.39—2007《工作场所空气有毒物质测定 烯烃类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.39—2007相比，主要修改如下：

——修改了标准的名称；

——增加了待测物的基本信息；

——改进了空气采样和标准系列浓度的表达；

——补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

——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。

——1,3-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。

——二聚环戊二烯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：广东省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。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16040—1995；

——GBZ/T 160.39—2004；

——GBZ/T 160.39—2007。

工作场所空气有毒物质测定

第 61 部分：丁烯、1,3-丁二烯和二聚环戊二烯

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中丁烯的直接进样-气相色谱法，1,3-丁二烯和二聚环戊二烯的溶剂解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中丁烯、1,3-丁二烯和二聚环戊二烯浓度的检测。

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 丁烯、1,3-丁二烯和二聚环戊二烯的基本信息

丁烯、1,3-丁二烯和二聚环戊二烯的基本信息见表1。

表 1 丁烯、1,3-丁二烯和二聚环戊二烯的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
丁烯 (Butylene)	25167-67-3	C ₄ H ₈	56.10
异丁烯 (Isobutylene)	115-11-7	CH ₃ C(CH ₃)=CH ₂	
1-丁烯 (1-Butylene)	106-98-9	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	
顺式2-丁烯 (Cis 2-butylene)	590-18-1	CH ₃ CH=CHCH ₃	
反式2-丁烯 (Trans 2-Butylene)	624-64-6	CH ₃ CH=CHCH ₃	
1,3-丁二烯 (1,3-Butadiene)	106-99-0	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	54.09
二聚环戊二烯 (Dicyclopentadiene)	77-73-6	C ₁₀ H ₁₂	132.2

4 丁烯的直接进样-气相色谱法

4.1 原理

空气中的气态丁烯用采气袋采集，直接进样，经气相色谱柱分离，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 采气袋，容积为 1 L~10 L。

4.2.2 空气采样器，流量范围为 0 mL/min~500 mL/min，或二连球。

4.2.3 注射器，1 mL、100 mL。

4.2.4 微量注射器。

4.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

- a) 色谱柱：3 m×4 mm，邻苯二甲酸二丁酯： β 、 β' -氧二丙腈：6201 红色担体=17:8.5:100；
- b) 柱温：50℃；
- c) 气化室温度：150℃；
- d) 检测室温度：150℃；
- e) 载气(氮)流量：40 mL/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 丁烯，20℃时，1 mL 气体的质量为 2.33 mg。

4.3.4 标准气：临用前，将空的干燥管盛满水倒置于盛有水的 500 mL 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 1.0 mL 丁烯；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 100 mL 气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至 100.0 mL，配成丁烯标准气。或用气密式注射器准确取一定量的丁烯，注入 100mL 气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至 100.0mL，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

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，用样品空气清洗采气袋 3 次~5 次后，采集样品空气。采样后，立即封闭采气袋的进气阀，置清洁容器中运输和保存。样品宜在 24 h 内测定。

4.4.3 样品空白：将采气袋带至工作场所，采集清洁空气后，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：将采过样的采气袋放在测定标准系列的实验室中，供测定。

4.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支 100 mL 气密式玻璃注射器，用清洁空气稀释标准气成 0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围的丁烯标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，进样 1.0 mL，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的丁烯浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)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：用测定标准系列的操作条件测定样品气和样品空白气，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品气中丁烯的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。若样品气中丁烯浓度超过测定范围，用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

4.6.1 按式(1)计算空气中丁烯的浓度：

$$C = C_0 \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中丁烯的浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

C_0 ——测得的样品气中丁烯的浓度(减去样品空白)，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

4.6.2 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 本法照GBZ/T 210.4的方法和要求进行研制。本法的最低检出浓度为 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，定量测定范围为 $3 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，相对标准偏差为 $2.9\% \sim 6.0\%$ 。

4.7.2 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要，可以选用恒温测定或程序升温测定。

4.7.3 本法采用的标准溶液配制方法能够确保标准溶液的准确性。

4.7.4 本法也可用100 mL注射器采样。

5 1,3-丁二烯的溶剂解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中1,3-丁二烯用活性炭管采集，二氯甲烷解吸后进样，经气相色谱柱分离，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 活性炭管，溶剂解吸型，内装200 mg/100 mg活性炭。

5.2.2 空气采样器，流量范围为 $0 \text{ mL}/\text{min} \sim 500 \text{ mL}/\text{min}$ 。

5.2.3 溶剂解吸瓶，5 mL。

5.2.4 微量注射器。

5.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

- a) 色谱柱： $3 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ ，邻苯二甲酸二丁酯： β, β' -氧二丙腈：6201红色担体 = 17: 8.5 : 100；
- b) 柱温： 80°C ；
- c) 气化室温度： 150°C ；
- d) 检测室温度： 150°C ；
- e) 载气(氮)流量： $40 \text{ mL}/\text{min}$ 。

5.3 试剂

5.3.1 邻苯二甲酸二丁酯和 β, β' -氧二丙腈，色谱固定液。

5.3.2 6201红色担体，60目 \sim 80目。

5.3.3 1,3-丁二烯， 20°C 时，1 mL气体的质量为0.621 mg。

5.3.4 二氯甲烷，色谱鉴定无干扰峰。

5.3.5 标准溶液：在 5mL 容量瓶中加入约 2mL 二氯甲烷，用气密式注射器往二氯甲烷中注入一定量的 1,3-丁二烯，用二氯甲烷定容。由加入 1,3-丁二烯的量计算出此溶液的浓度，为丁二烯标准溶液。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

5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.2 短时间采样：在采样点，用活性炭管以 200 mL/min 流量采集 15 min 空气样品。

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

5.4.4 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 7 d。

5.4.5 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。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理：将采过样的前后段活性炭分别倒入两支溶剂解吸瓶中，各加入 1.0 mL 二氯甲烷，封闭后，解吸 30 min，不时振摇。样品溶液供测定。

5.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支容量瓶，用二氯甲烷稀释标准溶液成 0.0 μg/mL~620.0 μg/mL 浓度范围的 1,3-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，进样 1.0 μL，分别测定各标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的 1,3-丁二烯浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥0.999。

5.5.3 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溶液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中 1,3-丁二烯的浓度 (μg/mL)。若样品溶液中 1,3-丁二烯浓度超过测定范围，用二氯甲烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式 (2) 计算空气中 1,3-丁二烯的浓度：

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

式中：

C ——空气中 1,3-丁二烯的浓度，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 1,3-丁二烯的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 (μg/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，%。

5.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 0.9 μg/mL，定量下限为 3.0 μg/mL，定量测定范围为 3.0 μg/mL~620 μg/mL；以采集 3 L 空气样品计，最低检出浓度为 0.3 mg/m³，最低定量浓度为 1 mg/m³；相对标准偏差为 0.5%~5.3%，穿透容量 (100 mg 活性炭) 为 5.5 mg，解吸效率为 84.1%~99.4%。每批活性炭管应测定其解吸效率。

5.7.2 工作场所空气中可能共存的正丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯等不干扰测定。

5.7.3 本法也可使用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

6 二聚环戊二烯的溶剂解吸-气相色谱法

6.1 原理

空气中的蒸气态二聚环戊二烯用活性炭采集，二硫化碳解吸后进样，经气相色谱柱分离，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。

6.2 仪器

6.2.1 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100 mg/50 mg 活性炭。

6.2.2 空气采样器，流量范围为 0 mL/min~500 mL/min。

6.2.3 溶剂解吸瓶，5 mL。

6.2.4 微量注射器。

6.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

a) 色谱柱：30 m×0.32 mm×0.5 μm，FFAP；

b) 柱温：130℃；

c) 气化室温度：180℃；

d) 检测室温度：180℃；

e) 载气(氮)流量：1 mL/min；

f) 分流比：10:1。

6.3 试剂

6.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰峰。

6.3.2 二聚环戊二烯，20℃时，1 μL 液体的质量为 0.980 mg。

6.3.3 标准溶液：容量瓶中加入二硫化碳，准确称量后，用微量注射器抽取一定量的二聚环戊二烯注入二硫化碳中，再准确称量，用二硫化碳定容。由两次称量之差计算出溶液的浓度。再用二硫化碳稀释成 1000.0 μg/mL 二聚环戊二烯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

6.4 样品的采集、运输和保存

6.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.2 短时间采样：在采样点，用活性炭管以 200 mL/min 流量采集 15 min 空气样品。

6.4.3 长时间采样：在采样点，用活性炭管以 30 mL/min 流量采集 2 h~8 h 空气样品。

6.4.4 采样后，立即封闭活性炭管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在常温下可保存 7 d。

6.4.5 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。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理：将采过样的前后段活性炭分别倒入两支溶剂解吸瓶中，各加入 1.0 mL 二硫化碳，封闭后，解吸 30 min，不时振摇。样品溶液供测定。

6.5.2 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 0.0 μg/mL~700.0 μg/mL 浓度范围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，进样 1.0

μL，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的二聚环戊二烯浓度（μg/mL）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应≥0.999。

6.5.3 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溶液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中二聚环戊二烯的浓度（μg/mL）。若样品溶液中二聚环戊二烯浓度超过测定范围，用二硫化碳稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

6.6 计算

6.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式（3）计算空气中二聚环戊二烯的浓度：

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

式中：

C ——空气中二聚环戊二烯的浓度，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二聚环戊二烯的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/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，%。

6.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ C_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 0.4 μg/mL，定量下限为 1.3 μg/mL，定量测定范围为 1.3 μg/mL~700 μg/mL；以采集 3 L 空气样品计，最低检出浓度为 0.13 mg/m³，最低定量浓度为 0.4 mg/m³；相对标准偏差≤2.2%，穿透容量（100 mg 活性炭）≥7 mg，解吸效率为 90.6%~97.7%。应测定每批活性炭管的解吸效率。

6.7.2 工作场所空气中可能共存的苯、甲苯、二甲苯等不干扰测定。高浓度的苯乙烯可能干扰测定。

6.7.3 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。