

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.112—2017
部分代替 GBZ/T 160.59—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 112 部分：甲酸和乙酸

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 112: Formic acid and acetic acid

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112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 160.59—2004《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.59—2004相比，主要修改如下：

——修改了标准名称；

——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：

——乙酸的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：湖北省疾病预防控制中心。

主要起草人：梁禄、张国祥。

——甲酸的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：湖北省疾病预防控制中心。

主要起草人：梁禄、张国祥。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 16233—1996附录A；

——GB/T 17068—1997；

——GBZ/T 160.59—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 112 部分：甲酸和乙酸

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中甲酸溶剂解吸-顶空气相色谱法和乙酸的溶剂解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态甲酸和乙酸浓度的检测。

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 甲酸和乙酸的基本信息

甲酸和乙酸的基本信息见表1。

表1 甲酸和乙酸的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
甲酸 (Formic acid)	64-18-6	HCOOH	46.03
乙酸 (Acetic acid)	64-19-7	CH ₃ COOH	60.05

4 甲酸的溶剂解吸-顶空气相色谱法

4.1 原理

空气中的蒸气态甲酸用浸渍硅胶采集，硫酸溶液解吸后进样，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。

4.2 仪器

4.2.1 浸渍硅胶管，溶剂解吸型，内装 600mg/300mg 浸渍硅胶（4.3.2）。

- 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，5mL。
- 4.2.4 顶空瓶，5mL。
- 4.2.5 超级恒温水浴。
- 4.2.6 微量注射器。
- 4.2.7 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：30m×0.32mm×0.5 μ m，FFAP；
 - b) 柱温：80℃；
 - c) 气化室温度：130℃；
 - d) 检测室温度：150℃；
 - e) 载气(氮)流量：1mL/min；
 - f) 分流比：20:1。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为蒸馏水。试剂为分析纯。
- 4.3.2 浸渍硅胶：将经过常规处理的多孔硅胶，在 10.6g/L 碳酸钠溶液中浸泡 30min，倾去溶液，硅胶晾干后，备用。
- 4.3.3 硫酸溶液，5%（体积分数）。
- 4.3.4 硫酸乙醇溶液：15mL 硫酸（ $\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$ ）慢慢加入 95%（体积分数）乙醇中，用乙醇稀释到 100mL。
- 4.3.5 标准溶液：准确称取 0.1479g 甲酸钠，溶于水中，并定量转移入 100mL 容量瓶中，稀释至刻度，为 1.0mg/mL 标准贮备液，置冰箱保存。临用前，用硫酸溶液稀释成 200.0 μ g/mL 甲酸标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

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，用浸渍硅胶管以 300mL/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.3 长时间采样：在采样点，用浸渍硅胶管以 50mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。
- 4.4.4 采样后，立即封闭浸渍硅胶管两端，置清洁容器中运输和保存。样品在室温下可保存 7d。
- 4.4.5 样品空白：在采样点，打开浸渍硅胶管两端，并立即封闭，然后与样品一起运输、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：将前后段浸渍硅胶分别倒入两支溶剂解吸瓶中，加入 2.0mL 硫酸溶液，封闭后，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 支顶空瓶，分别加入 0.0mL~0.40mL 甲酸标准溶液，各加硫酸溶液至 0.5mL，配成浓度为 0.0 μ g/mL~200.0 μ g/mL 浓度范围的甲酸标准系列。加 0.5mL 硫酸乙醇溶液。将顶空瓶放入 55℃ \pm 0.5℃的水浴 90min。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 0.10mL 顶空气，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应的甲酸浓度（ μ g/mL）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 \geq 0.999。
- 4.5.3 样品测定：取 0.50mL 样品溶液和样品空白溶液置于顶空瓶中，加 0.5mL 硫酸乙醇溶液后，用测定标准系列的操作条件测定。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甲酸的浓度（ μ g/mL）。若样品溶液中甲酸浓度超过测定范围，用硫酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

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)计算空气中甲酸的浓度：

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- C ——空气中甲酸的浓度，单位为毫克立方米 (mg/m^3)；
- c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中甲酸的浓度(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。本法的检出限为 $2.8 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限为 $9.3 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $9.3 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 200 \mu\text{g}/\text{mL}$ ；按采集 4.5L 空气样品计，最低检出浓度为 $1.2 \text{mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $4 \text{mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差为 $9.5\% \sim 9.8\%$ ，穿透容量(600mg 浸渍硅胶)为 2mg，平均采样效率为 100%，解吸效率为 $76.9\% \sim 87.5\%$ 。应测定每批硅胶管的解吸效率。

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。

5 乙酸的溶剂解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中的蒸气态乙酸用硅胶采集，丙酮解吸后进样，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 硅胶管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 硅胶。
- 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，5mL。
- 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：1.5m×3mm，FFAP:H₃PO₄:Chromosorb WAW DMCS = 3:0.5:100；
 - b) 柱温：140℃；
 - c) 气化室温度：200℃；
 - d) 检测室温度：200℃；
 - e) 载气(氮)流量：50mL/min。

5.3 试剂

- 5.3.1 丙酮，色谱鉴定无干扰峰。
- 5.3.2 FFAP，色谱固定液。

5.3.3 磷酸， $\rho_{25}=1.68\text{g/mL}$ ，分析纯。

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

5.3.5 标准溶液：容量瓶中加入丙酮，准确称量后，加入一定量的乙酸，再准确称量；加丙酮定容。由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。置冰箱保存。临用前，用丙酮稀释成 $2000.0\mu\text{g/mL}$ 乙酸标准溶液。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，用硅胶管以 300mL/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.3 长时间采样：在采样点，用硅胶管以 50mL/min 流量采集 $1\text{h}\sim 4\text{h}$ 空气样品。

5.4.4 采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器中运输和保存。样品在室温下可保存 15d 。

5.4.5 样品空白：在采样点，打开硅胶管两端，并立即封闭，然后与样品一起运输、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：将前后段硅胶分别倒入两支溶剂解吸瓶中，加 0.5mL 丙酮，封闭后，解吸 30min ，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，用丙酮稀释标准溶液成 $0.0\mu\text{g/mL}\sim 2000.0\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的乙酸标准系列。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 $1.0\mu\text{L}$ ，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应的乙酸浓度($\mu\text{g/mL}$)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乙酸的浓度($\mu\text{g/mL}$)。若样品溶液中乙酸浓度超过测定范围，用丙酮稀释后测定，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)计算空气中乙酸的浓度：

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

式中：

C ——空气中乙酸的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中乙酸的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

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 $35\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 $117\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 $117\mu\text{g/mL}\sim 2000\mu\text{g/mL}$ ；以采集 4.5L 空气样品计，最低检出浓度为 4mg/m^3 ，最

低定量浓度为 $13\text{mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差为 $3.1\%\sim 6.4\%$ ，穿透容量（ 300mg 硅胶）为 2.4mg ，平均采样效率为 100% ，解吸效率为 $79.6\%\sim 97.0\%$ 。应测定每批硅胶管的解吸效率。

5.7.2 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。
