

C 52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.32—2004

工作场所空气有毒物质测定 氧化物

Methods for determination of oxides
in the air of workplace

2004年5月21日发布

2004年12月1日实施

中华人民共和国卫生部 发布

GBZ/T 160.32—2004

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氧化物 [包括臭氧(Ozone)和过氧化氢(Hydrogen peroxide)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB/T 16024—1995、WS/T 132—1999。

本标准首次发布于1995年,本次是第一次修订。

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:中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

本标准主要起草人:黄雪祥和徐伯洪。

工作场所空气有毒物质测定 氧化物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中氧化物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中氧化物浓度的测定。

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 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 臭氧的丁子香酚分光光度法

3.1 原理

空气中臭氧与丁子香酚（4-烯丙基-2-甲氧基苯酚）反应生成甲醛。甲醛与二氯亚硫酸汞钠及盐酸副玫瑰苯胺反应生成紫红色化合物；在560nm 波长下测量吸光度，进行定量。

3.2 仪器

- 3.2.1 大型气泡吸收管。
- 3.2.2 空气采样器，流量0~3L/min。
- 3.2.3 具塞比色管，10ml。
- 3.2.4 水浴。
- 3.2.5 分光光度计。

3.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

- 3.3.1 盐酸， $\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$ 。
- 3.3.2 丁子香酚，临用前，通过亚硫酸钠结晶柱（6mm×80mm）提纯。
- 3.3.3 四氯汞钠溶液：溶解13.6g 氯化汞和5.8g 氯化钠于1000ml 水中。
- 3.3.4 二氯亚硫酸汞钠溶液：溶解0.06g 无水亚硫酸钠于50ml 四氯汞钠溶液中，须在24h 内使用。
- 3.3.5 盐酸副玫瑰苯胺溶液：溶解0.16g 盐酸副玫瑰苯胺于24ml 盐酸中，加水至100ml。
- 3.3.6 标准溶液：取2.8ml 甲醛（含量36%~38%），用水稀释至1000ml。用下法标定后，稀释成0.10mg/ml 标准贮备液。置于冰箱内保存至少可稳定3个月。临用前，稀释成5.0 $\mu\text{g/ml}$ 甲醛标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

标定方法：取20.0ml 甲醛溶液于250ml 碘量瓶中，加入20.0ml 0.050mol/L碘溶液溶解12.7g 升华碘和30g 碘化钾于水中，并稀释至1000ml。加15ml 1mol/L氢氧化钠溶液，放置15min。加20ml 0.5mol/L硫酸溶液，放置15min。以0.100mol/L硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入1ml 淀粉溶液（10g/L），继续滴定至无色。同时以水代替甲醛溶液滴定，作为空白。按式（1）计算甲醛的量：

$$\text{甲醛} = \frac{1.5 (V_1 - V_2)}{20.0} \dots\dots (1)$$

式中： V_1 — 滴定空白时硫代硫酸钠溶液的用量，ml；

V_2 — 滴定甲醛溶液时硫代硫酸钠溶液的用量，ml；

1.5 — 1ml 碘溶液（0.050mol/L）相当于甲醛量，mg。

3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

在采样点，串联2只大型气泡吸收管，前管装1ml 丁子香酚，后管装10.0ml 水；以2L/min 流量采集15min 空气样品。

采样后，立即封闭吸收管的进出气口；置于清洁的容器中运输和保存。样品应尽快测定。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将装10.0ml 水的大型气泡吸收管带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：用后面吸收管中的水洗涤进气管内壁3次；取5.0ml 样品溶液于具塞比色管中，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用水稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：在6只具塞比色管中，分别加入0.00、0.10、0.20、0.40、1.00、2.00ml 甲醛标准溶液，各加水至5.0ml，配成0.0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 μg 甲醛标准系列。向各标准管中加入0.5ml 二氯亚硫酸汞钠溶液，摇匀，加入0.5ml 盐酸副玫瑰苯胺溶液，摇匀；在30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热20min 后，于560nm 波长下测量吸光度，每个浓度重复测定3次，以吸光度均值对相应的甲醛含量(μg)绘制标准曲线。

3.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液，测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得甲醛的含量(μg)。

3.6 计算

3.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积：

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots (2)$$

式中： V_0 — 标准采样体积，L；

V — 采样体积，L；

t — 采样点的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

P — 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按公式(3)计算空气中臭氧的浓度，

$$C = \frac{m}{V_0} \times 2.46 \dots\dots (3)$$

式中： C — 空气中臭氧的浓度， mg/m^3 ；

m — 测得的样品溶液中甲醛的含量， μg ；

2.46 — 换算系数；

V_0 — 标准采样体积，L。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为0.06 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度为0.02 mg/m^3 （以采集30L空气样品计）。测定范围为0.06~2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，平均相对标准偏差为3.2%。

3.7.2 本法的平均采样效率>90%；采样流量对测定结果有影响。

3.7.3 亚硫酸钠在四氯汞钠溶液中的含量对显色影响很大。50ml四氯汞钠溶液中无水亚硫酸钠含量在0.05~0.07g 之间，显色较稳定，灵敏度较高。

3.7.4 显色温度对显色影响较大。应控制在30 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.7.5 2.46=1.54 \times 48/30，48为臭氧的分子量，30为甲醛的分子量；1.54为换算成中性碘化钾方法测定臭氧结果的系数。

3.7.6 共存的氧化氮不干扰测定；若有甲醛共存时，可多串联1只吸收管以测定甲醛，由测定结果中减去。

4 过氧化氢的四氯化钛分光光度法

4.1 原理

空气中的过氧化氢用含钛吸收液吸收，反应生成黄色化合物，在 410nm 波长下测量吸光度，进行定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 大型气泡吸收管。
- 4.2.2 空气采样器，0~3L/min。
- 4.2.3 刻度试管，10ml。
- 4.2.4 分光光度计。

4.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

- 4.3.1 硫酸， $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$ 。
- 4.3.2 盐酸， $\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$ 。
- 4.3.3 盐酸溶液：100ml 盐酸加入到900ml 水中。
- 4.3.4 钛试剂：在50ml 容量瓶中，加入10ml 盐酸溶液，称量后，加入约10g 四氯化钛（含量为99%），再称量，用盐酸溶液稀释至刻度。由两次称量之差计算钛的含量；再用盐酸溶液稀释成1ml 含50mg钛的溶液。
- 4.3.5 吸收液：取20ml 钛试剂，加入400ml 盐酸溶液，用水稀释至1000ml，此溶液1ml 含1mg 钛。
- 4.3.6 标准溶液：取10ml 浓过氧化氢用水稀释至 150ml。取出2.5ml 此液于250ml 锥形瓶中，加20ml 硫酸溶液（1mol/L），用高锰酸钾溶液（0.2mol/L）滴定。根据高锰酸钾溶液的用量计算出过氧化氢的浓度。然后用刚煮沸放冷的水稀释成100 $\mu\text{g/ml}$ 过氧化氢标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

在采样点，用1只装有10.0ml 吸收液的大型气泡吸收管，以1L/min 流量采集空气样品，直到吸收液呈现淡黄色为止。

采样后，封闭试管进气口，立即置清洁的容器内运输和保存。样品应在12h 内测定。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 对照试验：将装有10.0ml 吸收液的大型气泡吸收管带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。
- 4.5.2 样品处理：用采过样的吸收管中的吸收液洗涤进气管3 次，并从进气管将吸收液吹入刻度试管中，混匀，供测定。若吸收液中过氧化氢浓度超过测定范围，可用吸收液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。
- 4.5.3 标准曲线的绘制：取6 只具塞比色管，分别加入0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml 过氧化氢标准溶液，各加4.0ml 盐酸溶液和0.2ml 钛试剂，配成0.0、50.0、100.0、200.0、300.0、400.0 μg 过氧化氢标准系列。用水稀释至10ml，摇匀后，在410nm 波长下测量吸光度。每个浓度重复测定3 次，以吸光度均值对相应的过氧化氢的含量（ μg ）绘制标准曲线。
- 4.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作直接测定样品溶液和空白对照溶液；样品的吸光度值减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得过氧化氢的含量（ μg ）。

4.6 计算

4.6.1 按式（2）将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按公式（4）计算空气中过氧化氢的浓度：

$$C = \frac{m}{V_0} \dots\dots (4)$$

式中：C — 空气中过氧化氢的浓度， mg/m^3 ；

m — 测得样品溶液中过氧化氢的含量， μg ；

V_0 — 标准采样体积, L。

4.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 $1.2\mu\text{g/ml}$; 最低检出浓度为 0.8mg/m^3 (以采集15L空气样品计)。测定范围为 $1.2\sim 40\mu\text{g/ml}$; 平均相对标准偏差小于4.1%。

4.7.2 本法的采样效率为100%。

4.7.3 采样时, 应注意观察吸收液颜色的变化。当吸收液开始变黄色, 即可停止采样。

4.7.4 操作四氯化钛时, 要在通风柜中进行; 操作尽量迅速。

4.7.5 臭氧对本法有正干扰, 低于 3mg/m^3 的二氧化硫不干扰本法。