

C 52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.51 - 2004

**工作场所空气有毒物质测定
酚类化合物**

Methods for determination of phenols
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

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酚类化合物[包括苯酚(Phenol)、甲酚(Cresol)、间苯二酚(Resorcinol)、 β -萘酚(β -Naphthol)和三硝基苯酚(苦味酸,Trinitrophenol, Picric acid)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 16073-1995、GB 16249-1996附录A、GB/T 16072-1995、GB 11519-89附录A、WS/T 145-1999、GB/T 17078-1997。

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:福建省劳动卫生职业病研究所、广东省职业病防治院、辽宁省疾病预防控制中心、吉化集团公司总医院职业病防治研究所。

本标准主要起草人:林雅珍、黄淑莲、叶能权和姜汉硕。

工作场所空气有毒物质测定

酚类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中酚类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中酚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 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 苯酚和甲酚的溶剂解吸 - 气相色谱法

3.1 原理

空气中的苯酚和甲酚用硅胶管采集，解吸后进样，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 硅胶管，溶剂解吸型，内装200mg/100mg 硅胶。

3.2.2 空气采样器，流量 0~500ml /min。

3.2.3 溶剂解吸瓶，5ml。

3.2.4 微量注射器，10 μ l。

3.2.5 气相色谱仪，氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色 谱 柱 1：35m $\times$ 0.22mm $\times$ 5 μ m，FFAP。

柱 温：70 ，15min；升温速率12 /min；190 ，15min；

汽化室温度：220 ；

检测室温度：300 ；

载气（氮气）流量：7ml/min。

色 谱 柱 2：4m $\times$ 4mm，对苯二（对辛氧基苯甲酸酯）（PBOB）:磷酸:405担体=5:1:100；[担体先涂1%（V/V）磷酸（甲醇作溶剂）；溶剂驱除后，再涂5%PBOB（二氯甲烷作溶剂），于150老化。]

柱 温：114 （开机后先在140 恒温1h后再降至114 ）；

汽化室温度：150 ；

检测室温度：150 ；

载气（氮气）流量：16ml/min。

3.3 试剂

3.3.1 解吸液：丙酮（用于毛细管柱），乙醚（用于PBOB柱）。

3.3.2 PBOB，色谱固定相。

3.3.3 磷酸，优级纯， $\rho_{25} = 1.68\text{g/ml}$ 。

3.3.4 405担体，色谱担体，80~100目，硅烷化。

3.3.5 标准溶液：准确称取一定量的苯酚或甲酚（色谱纯），溶于解吸液中，定量转移入25ml容量瓶中，加解吸液至刻度，计算出浓度，为标准储备液。临用前，再稀释成1.0mg/ml 苯酚和甲酚标准溶

液；或用国家认可的标准溶液配制。

3.4 样品的采集、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，打开硅胶管两端，以300ml/min 流量采集15min 空气样品。

3.4.2 长时间采样：在采样点，打开硅胶管两端，以50ml/min 流速采集1~4h 空气样品。

3.4.3 个体采样：打开硅胶管两端，佩戴在采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以50ml/min 流量采集1~4h 空气样品。

采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。在室温下至少可保存10d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将硅胶管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中，各加入1.0ml 解吸液，封闭后，振荡1min，解吸30min。摇匀，解吸液供测定。若浓度超过测定范围，用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的制备：用丙酮稀释标准溶液成0.0、10.0、20.0、30.0、40.0和50.0μg/ml 苯酚和甲酚标准系列，或用乙醚稀释成0、100、200、400μg/ml 苯酚或甲酚标准系列。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1.0μl，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苯酚或甲酚浓度(μg/ml)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和空白对照解吸液，测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得苯酚或甲酚的浓度(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：

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \quad \dots\dots (1)$$

式中：V₀ — 标准采样体积，L；

V — 采样体积，L；

t — 采样点的气温，℃；

P — 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中苯酚或甲酚的浓度：

$$C = \frac{(C_1 + C_2) v}{V_0 \times D} \quad \dots\dots (2)$$

式中：C — 空气中苯酚或甲酚的浓度，mg/m³；

C₁、C₂ — 测得前后段硅胶解吸液中苯酚或甲酚的浓度，μg/ml；

v — 解吸液的总体积，ml；

V₀ — 标准采样体积，L；

D — 解吸效率，%。

3.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限：毛细管柱法为1μg/ml，PBOB柱法为10μg/ml；最低检出浓度：毛细管柱法为0.22mg/m³，PBOB柱法为2.2mg/m³ (以采集4.5L空气样品计)。测定范围：毛细管柱法为1~50μg/ml，PBOB柱法10~400μg/ml。相对标准偏差：毛细管柱法为2.3%~2.6%，PBOB柱法为5.0%~7.7%。每批硅胶管必须测定其解吸效率。

3.7.2 200mg 硅胶的穿透容量 > 9mg。本法的解吸效率：苯酚 > 90%，甲酚为76%~86%。

3.7.3 本法可以使用同类型的毛细管色谱柱进行测定。

4 苯酚的4-氨基安替比林分光光度法

4.1 原理

空气中的苯酚用碳酸钠溶液采集，在氧化剂存在下，与4-氨基安替比林反应，生成红色，比色定量。

4.2 仪器

4.2.1 大型气泡吸收管。

4.2.2 空气采样器，流量0～500ml/min。

4.2.3 具塞比色管，10ml。

4.2.4 分光光度计。

4.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

4.3.1 吸收液：0.2g/L的碳酸钠溶液。

4.3.2 4-氨基安替比林溶液，10g/L，于冰箱保存可使用2周。

4.3.3 铁氰化钾[K₃Fe(CN)₆]溶液，10g/L。

4.3.4 标准溶液：准确称取0.5000g 苯酚（色谱纯），溶于水，定量转移入500ml 容量瓶中，加水至刻度，此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用吸收液稀释成25.0μg/ml 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，将一只装有10.0ml 吸收液的大型气泡吸收管，以500ml/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，置清洁容器内运输和保存。尽快测定。

4.5 分析步骤

4.5.1 对照试验：将装有吸收液的大型气泡吸收管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

4.5.2 样品处理：用采过样的吸收液洗涤进气管内壁3 次，摇匀后，取5.0ml 样品溶液置于具塞比色管中，供测定。若浓度超过测定范围，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0.0、0.10、0.30、0.50、0.80和1.00ml 标准溶液，各加吸收液至5.0ml，配成0.0、0.50、1.50、2.50、4.00和5.00μg/ml 标准系列。向各标准管加入0.05ml 4-氨基安替比林溶液和0.1ml铁氰化钾溶液，摇匀，放置15min，于500nm波长下测量吸光度，每个浓度重复测定3 次，以吸光度均值对苯酚浓度（μg/ml）绘制标准曲线。

4.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照样品，测得的样品吸光度值减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得苯酚的浓度(μg/ml)。

4.6 计算

4.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式（3）计算空气中苯酚的浓度：

$$C = \frac{10 (c_1 + c_2)}{V_0} \dots\dots (3)$$

式中：C - 空气中苯酚的浓度，mg/ m³；

c_1, c_2 - 测得前后管样品溶液中苯酚的浓度, $\mu\text{g/ml}$;

10 - 吸收液的总体积, ml ;

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 $0.1\mu\text{g/ml}$;最低检出浓度为 0.13mg/m^3 (以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 $0.1 \sim 25\mu\text{g/ml}$ 。相对标准偏差为 $1.1\% \sim 2.6\%$ 。

4.7.2 本法的采样效率 $> 95\%$ 。

4.7.3 本法反应溶液的最适 pH 为10左右,生成的红色可稳定4h。加铁氰化钾溶液后,因溶液中有过量的铁氰化钾,故溶液带黄色,放置 $15 \sim 20\text{min}$ 后,黄色可褪去。

4.7.4 本法不是特殊反应,酚类化合物(除对位有取代基外)有相同反应。反应溶液中甲醛含量 $<1\text{mg}$ 时不干扰测定。

5 间苯二酚的碳酸钠分光光度法

5.1 原理

空气中的间苯二酚用水采集,与碳酸钠反应生成黄色化合物,比色定量。

5.2 仪器

5.2.1 多孔玻板吸收管。

5.2.2 空气采样器,流量 $0 \sim 500\text{ml/min}$ 。

5.2.3 具塞比色管, 10ml 。

5.2.4 分光光度计。

5.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

5.3.1 吸收液:水。

5.3.2 碳酸钠溶液, 5g/L 。

5.3.3 标准溶液:准确称取 0.1000g 间苯二酚,溶于水,定量转移入 100ml 容量瓶中,加水至刻度,此溶液为 1.0mg/ml 间苯二酚标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

在采样点,将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 500ml/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,置清洁容器内运输和保存。尽快测定。

5.5 分析步骤

5.5.1 对照试验:将装有吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。

5.5.2 样品处理:用采样后的吸收液洗涤进气管内壁3次,摇匀后,取 5.0ml 样品溶液置于具塞比色管中,供测定。若浓度超过测定范围,用水稀释后测定。

5.5.3 标准曲线的绘制:取7只具塞比色管,分别加入 0.0 、 0.050 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30ml 标准溶液,各加吸收液至 5.0ml ,配成 0 、 10 、 20 、 30 、 40 、 50 、 $60\mu\text{g/ml}$ 标准系列。向各标准管加入 5ml 碳酸钠溶液,摇匀,于沸水浴中加热 15min ,冷却后,加水至 10ml ,于 440nm 波长下测量吸光度,以吸光度对间苯二酚浓度($\mu\text{g/ml}$)绘制标准曲线。

5.5.4 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照样品,测得的样品吸光度值减去空白对照的吸光度值后,由标准曲线得间苯二酚的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

5.6 计算

5.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式(4)计算空气中间苯二酚的浓度：

$$C = \frac{10c}{V_0} \dots\dots (4)$$

式中：C - 空气中间苯二酚的浓度，mg/m³；

c - 测得样品溶液中间苯二酚的浓度，μg/ml；

10 - 吸收液的总体积，ml；

V₀—标准采样体积，L。

5.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为5μg/ml；最低检出浓度为6.7mg/m³ (以采集7.5L空气样品计)。测定范围为5~60μg/ml。相对标准偏差为1.0%~5.1%。

5.7.2 本法的采样效率为100%。

5.7.3 本法反应溶液应为中性，否则测定结果会偏低。

6 β-萘酚和三硝基苯酚的高效液相色谱法

6.1 原理

空气中的β-萘酚和三硝基苯酚用微孔滤膜采集，洗脱后进样，经色谱柱分离，紫外检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

6.2 仪器

6.2.1 微孔滤膜，孔径 0.8μm。

6.2.2 采样夹，滤料直径40mm。

6.2.3 小型塑料采样夹，滤料直径25mm。

6.2.4 空气采样器，流量0~3L/min和0~10L/min。

6.2.5 具塞刻度试管，5ml。

6.2.6 微量注射器，25μl，10μl。

6.2.7 高效液相色谱仪，紫外检测器，波长254nm；

仪器操作条件

色谱柱1（用于β-萘酚）：20cm×4.6mm，ODS；

流动相：甲醇:水 = 95:5；

流 量：1ml/min。

色谱柱2（用于三硝基苯酚）：20cm×4.6mm，ODS；

柱 温：55 ；

流动相：甲醇:水 = 70:30；

流 量：1ml/min。

6.3 试剂

实验用水为重蒸馏水。

6.3.1 洗脱液：甲醇（色谱纯，用于β-萘酚），甲醇溶液（70%，色谱纯，用于三硝基苯酚）。

6.3.2 标准溶液：准确称取0.0500g β-萘酚或三硝基苯酚（色谱纯），溶于洗脱液，定量转移入100ml容量瓶中，加洗脱液至刻度，此溶液为0.50mg/ml β-萘酚或三硝基苯酚标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

6.4.1 短时间采样：在采样点，将装有微孔滤膜的采样夹，以5L/min 流量采集15min 空气样品。

6.4.2 长时间采样：在采样点，将装有微孔滤膜的小型塑料采样夹，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

6.4.3 个体采样：在采样点，将装有微孔滤膜的小型塑料采样夹，佩戴在采样对象的前胸上部，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

采样后，将滤料的接尘面朝里对折2次，置清洁容器内运输和保存。室温下可保存7d。

6.5 分析步骤

6.5.1 对照试验：将装有微孔滤膜的采样夹带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

6.5.2 样品处理：将采过样的滤料放入具塞刻度试管中，加入5.0ml 洗脱液，洗脱30min。洗脱液供测定。若浓度超过测定范围，用洗脱液稀释后测定。

6.5.3 标准曲线的绘制：用洗脱液分别稀释标准溶液成0.0、1.0、3.0、5.0、7.0和10.0μg/ml β-萘酚标准系列，0.0、2.0、4.0、8.0和20μg/ml 三硝基苯酚标准系列。参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳测定状态，分别进样20.0μl（用于β-萘酚）或5μl（用于三硝基苯酚），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分别对β-萘酚三硝基苯酚浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

6.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照洗脱液，测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得β-萘酚或三硝基苯酚的浓度(μg/ml)。

6.6 计算

6.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式（5）计算空气中β-萘酚或三硝基苯酚的浓度：

$$C = \frac{5c}{V_0} \quad \dots\dots (5)$$

式中：C - 空气中β-萘酚或三硝基苯酚的浓度，mg/m³；

c - 测得洗脱液中β-萘酚或三硝基苯酚的浓度，μg/ml；

5 - 解吸液的总体积，ml；

V₀— 标准采样体积，L。

6.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限：β-萘酚为0.03μg/ml，三硝基苯酚为0.06μg/ml；最低检出浓度：β-萘酚为0.002mg/m³，三硝基苯酚0.004mg/m³（以采集75L空气样品计）。测定范围：β-萘酚为0.03~10μg/ml，三硝基苯酚为0.06~20μg/ml。相对标准偏差：β-萘酚为1.6%~5.0%；三硝基苯酚为0.8%~3.4%。

6.7.2 本法的平均采样效率：β-萘酚为95.9%，三硝基苯酚为97.5%。平均洗脱效率：β-萘酚为98.3%，三硝基苯酚为97.9%。

6.7.3 本法不受萘、间苯二酚、邻苯二甲酸酐的干扰。