

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.80—2004

工作场所空气有毒物质测定
炸药类化合物

Methods for determination of explosives
in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 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炸药类化合物[包括黑索金(三次甲基二硝基胺,Cyclonite,RDX)、硝化甘油(Nitroglycerine)、硝基胍(Nitroguanidine)和奥克托今(环四亚甲基四硝胺,Cyclotetramethylenetetranitramine,Octogen,HMX)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 16236—1996附录A。

本标准首次发布于1996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:兵器工业卫生研究所、陕西省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:夏宝清和徐方礼等。

工作场所空气有毒物质测定

炸药类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中炸药类化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中炸药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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 硝化甘油的溶剂解吸—气相色谱法

3.1 原理

空气中的硝化甘油用 GDX-103 管采集,无水乙醇解吸后进样,经色谱柱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

3.2 仪器

- 3.2.1 GDX-103 管,溶剂解吸型,内装 100mg/50mg GDX-103。
- 3.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/min,防爆型。
- 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,⁶³Ni 电子捕获检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱:1.5m \times 3mm,OV-17:Chromosorb WAW DMCS=1.5:100;

柱温:155 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:200 $^{\circ}$ C;

检测室温度:200 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:60ml/min。

3.3 试剂

- 3.3.1 GDX-103,40~60 目;将一定量的 GDX-103 置具塞锥形瓶中,用无水乙醇浸泡 30min,期间振摇数次;过滤。重复操作至经测定滤液中无干扰杂峰为止;于 105 $^{\circ}$ C 干燥 25min,装在瓶中密封备用。
- 3.3.2 无水乙醇。
- 3.3.3 OV-17,色谱固定液。
- 3.3.4 Chromosorb WAW DMCS,60~80 目。
- 3.3.5 标准溶液:于 25ml 容量瓶中,加少量无水乙醇,准确称量后,用干燥的吸管通过保护的水层,吸取一定量的硝化甘油(色谱纯),擦去吸管外面的水,先弃去 2 滴硝化甘油,再向容量瓶中加入 2~3 滴,再准确称量,加无水乙醇至刻度,由 2 次称量之差计算溶液的浓度,为标准贮备液。临用前,用无水乙醇稀释成 100.0 μ g/ml 硝化甘油标准溶液。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 样品采集:在采样点,打开 GDX-103 管两端,以 200ml/min 流量采集 15min 空气样品。

3.4.2 样品空白:将 GDX-103 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。

采样后,封闭 GDX-103 管两端,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的前后段 GDX-103 分别倒入溶剂解吸瓶中,加入 1.0ml 无水乙醇,封闭后,振摇 1min,解吸 30min。解吸液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用无水乙醇稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:用无水乙醇稀释标准溶液成 0.0、1.0、2.50、5.0、10.0 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 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 ,测定标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对硝化甘油浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

3.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白的解吸液;测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得硝化甘油的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

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

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 按式(2)计算空气中硝化甘油的浓度:

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

式中:

C ——空气中硝化甘油的浓度, mg/m^3 ;

c_1, c_2 ——测得前后段解吸液中硝化甘油的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

v ——解吸液的体积,ml;

V_0 ——标准采样体积,L;

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$,最低检出浓度为 0.033 mg/m^3 (以采集 3L 空气样品计)。测定范围为 0.1~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差为 2.7%~5.8%。

3.7.2 100mg GDX-103 的穿透容量>0.6mg。解吸效率为 96.6%~104.2%。每批 GDX-103 应测定解吸效率。

3.7.3 本法可采用相应的毛细管色谱柱。

3.7.4 硝化甘油是烈性炸药,应用防爆的空气采样器。配制标准溶液时要严格按照防爆操作。

3.7.5 样品也可按照以下方法处理:先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定,测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

4 硝基胍的高效液相色谱法

4.1 原理

空气中的硝基胍用微孔滤膜采集,水洗脱后进样,经色谱柱分离,紫外检测器检测,以保留时间定性,峰面积定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜,孔径 $0.8\mu\text{m}$ 。
- 4.2.2 采样夹,滤料直径 40mm。
- 4.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。
- 4.2.4 空气采样器,流量 $0\sim 5\text{L}/\text{min}$,防爆型。
- 4.2.5 具塞试管,5ml。
- 4.2.6 高效液相色谱仪,紫外光检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱:300mm \times 4.6mm,ODS C_{18} ;

波长:264nm;

流动相:甲醇:水=70:30;

流量:0.8ml/min。

4.3 试剂

实验用水为重蒸馏水。

- 4.3.1 洗脱液:水。
- 4.3.2 标准溶液:准确称取 0.4000g 硝基胍(色谱纯,在 100°C 干燥),用少量热水溶解后,定量转移入 100ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,此溶液为 4.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 100.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 硝基胍标准溶液。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。

- 4.4.1 短时间采样:在采样点,用装有微孔滤膜的采样夹,以 $3\text{L}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.2 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 $1\text{L}/\text{min}$ 流量采集 2~8h 空气样品。
- 4.4.3 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,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 $1\text{L}/\text{min}$ 流量采集 2~8h 空气样品。
- 4.4.4 样品空白: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。

采样后,将滤膜的接尘面朝里对折 2 次,放入清洁塑料袋或纸袋内,置于清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入具塞试管中,加入 2.0ml 洗脱液,轻轻摇动,置 50°C 水浴中 60min,取出,放冷至室温后,洗脱液供测定。若洗脱液中硝基胍浓度超过测定范围,可用水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 4.5.2 标准曲线的绘制:用水稀释标准溶液成 0.0、10.0、20.0、30.0 和 40.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 硝基胍标准系列;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,进样 10.0 μl ,分别测定标准系列;每个浓度重复测定 3 次,以测得的峰面积均值对硝基胍浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。
- 4.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白的洗脱液;测得峰面积值后,由标准曲线得硝基胍的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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)计算空气中硝基胍的浓度:

$$C = \frac{2c}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- C——空气中硝基胍的浓度,mg/m³；
- c——测得洗脱液中硝基胍的浓度(减去样品空白),μg/ml；
- 2——洗脱液的体积,ml；
- V₀——标准采样体积,L。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 0.15μg/ml；最低检出浓度为 0.007mg/m³(以采集 45L 空气样品计)。测定范围为 0.15~40μg/ml；相对标准偏差为 0.4%~6.3%。

4.7.2 本法的平均采样效率为 98%。平均洗脱效率为 99.9%。

5 硝基胍的紫外分光光度法

5.1 原理

空气中的硝基胍用微孔滤膜采集,乙醇溶液洗脱后,在 264nm 波长下测量吸光度,进行定量。

5.2 仪器

- 5.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8μm。
- 5.2.2 采样夹,滤料直径 40mm。
- 5.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。
- 5.2.4 空气采样器,流量 0~5L/min,防爆型。
- 5.2.5 具塞试管,10ml。
- 5.2.6 紫外分光光度计,石英比色杯。

5.3 试剂

实验用水为蒸馏水,优级纯。

5.3.1 乙醇溶液,9%(v/v)。

5.3.2 标准溶液:准确称取 0.4000g 硝基胍(色谱纯,在 100℃干燥),用少量热水溶解后,定量转移入 100ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,此溶液为 4.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 100.0μg/ml 硝基胍标准溶液。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。

- 5.4.1 短时间采样:在采样点,将装有微孔滤膜的采样夹,以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 5.4.2 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。
- 5.4.3 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,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 5.4.4 样品空白: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。

采样后,将滤膜的接尘面朝里对折 2 次,放入清洁塑料袋或纸袋内,置于清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:向装有采过样滤膜的具塞试管中加入 10.0ml 乙醇溶液,轻轻摇动,使滤膜浸泡在溶液中;置 50℃水浴中 60min,取出,放冷至室温后,洗脱液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用乙醇溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制:取7只具塞试管,分别加入0.0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50和0.60ml硝基胍标准溶液,加乙醇溶液至10.0ml,配成0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0和60.0 μg 硝基胍标准系列。摇匀后,在264nm波长下测量各管的吸光度;每个浓度重复测定3次,以测得的吸光度均值对硝基胍含量(μg)绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定:用测定标准管的操作条件测定样品和样品空白的洗脱液,测得吸光度值后,由标准曲线得硝基胍的含量(μg)。

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)计算空气中硝基胍的浓度:

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

式中:

C——空气中硝基胍的浓度,mg/m³;

m——测得洗脱液中硝基胍的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——标准采样体积,L。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按GBZ 159规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为0.013mg/m³(以采集75L空气样品计)。测定范围为0.1~6 $\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差为3.6%~3.8%。

5.7.2 本法的平均采样效率为98%。洗脱效率为98.3%。

5.7.3 硝酸铵不干扰测定,黑索金和硝化甘油>2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时干扰本法,此时使用高效液相色谱法。

6 黑索金的变色酸分光光度法

6.1 原理

空气中的黑索金(三次甲基三硝基胺,RDX)用玻璃纤维滤纸采集,丙酮洗脱,经酸性水解,生成的甲醛与变色酸反应生成紫色,于580nm波长下测定吸光度,进行定量。

6.2 仪器

6.2.1 玻璃纤维滤纸。

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0~5L/min,防爆型。

6.2.5 具塞比色管,25ml、10ml。

6.2.6 水浴锅。

6.2.7 漩涡混合器。

6.2.8 分光光度计。

6.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

6.3.1 丙酮。

6.3.2 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{ml}$ 。

6.3.3 变色酸钠溶液:称取1g变色酸钠,溶于100ml水,溶液应无色或淡黄色。临用前配制。

6.3.4 标准溶液:准确称取0.1000g黑索金(色谱纯),用丙酮溶解,定量转移至100ml容量瓶中,并稀释至刻度,此溶液为1.0mg/ml标准贮备液。临用前,用丙酮稀释成10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 黑索金标准溶液。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,将装有玻璃纤维滤纸的采样夹,以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 6.4.2 长时间采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 6.4.3 个体采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,佩戴在采样对象的前胸上部,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 6.4.4 样品空白:将装有玻璃纤维滤纸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。

采样后,将滤膜的接尘面朝里对折 2 次,置具塞比色管内密封运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理:向装有采过样滤纸的 25ml 具塞比色管中,加入 10.0ml 丙酮,加塞后,浸泡 10min,并轻轻振摇数次。取出 1.0ml 洗脱液于 10ml 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,可用丙酮稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

6.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只 10ml 具塞比色管,分别加入 0.0、0.10、0.50、1.0、3.0 和 5.0ml 标准溶液,配成 0.0、1.0、5.0、10.0、30.0 和 50.0 μg 黑索金标准系列。将各管放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中挥去丙酮;冷却后,各管加入 1ml 硫酸,用漩涡混合器混匀,放置 20min;加入 5ml 水和 1ml 变色酸钠溶液,摇匀,加入 3ml 硫酸,摇匀。于沸水浴中反应 25min,冷却后,于 580nm 波长下测定各标准系列的吸光度。每个浓度重复测定 3 次,以测得的吸光度均值对黑索金含量(μg)绘制标准曲线。

6.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白洗脱液,测得吸光度值后,由标准曲线得黑索金的含量(μg)。

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)计算空气中黑索金的浓度:

$$C = \frac{10m}{V_0} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

C——空气中黑索金的浓度,mg/m³;

m——测得样品中黑索金的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——标准采样体积,L。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.022mg/m³(以采集 45L 空气样品计)。测定范围 0.1~5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差为 1.4%~9.1%。

6.7.2 本法的洗脱效率为 90.3%~95.7%。

6.7.3 变色酸钠溶液必须临用前配制,否则影响显色。

6.7.4 硫酸酸解时,应将试管中的全部样品残渣润湿,否则酸解不完全,影响测定结果。

7 奥克托今的盐酸萘乙二胺分光光度法

7.1 原理

空气中的奥克托今(环四甲撑四硝胺,HMX)用玻璃纤维滤纸采集,丙酮洗脱后,经碱性水解,生成的亚硝酸盐与对氨基苯磺酸起重氮化反应,再与盐酸萘乙二胺偶合生成玫瑰红色,于 540nm 波长下测

定吸光度,进行定量。

7.2 仪器

- 7.2.1 玻璃纤维滤纸。
- 7.2.2 采样夹,滤料直径 40mm。
- 7.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。
- 7.2.4 空气采样器,流量 0~5L/min,防爆型。
- 7.2.5 具塞比色管,25ml。
- 7.2.6 水浴锅。
- 7.2.7 分光光度计。

7.3 试剂

实验用水为重蒸馏水,试剂为分析纯。

- 7.3.1 洗脱液,丙酮。
- 7.3.2 氢氧化钾溶液:20g/L。
- 7.3.3 硫酸溶液,2.7%(v/v)。
- 7.3.4 显色剂溶液:称取 5g 对氨基苯磺酸,溶于 50ml 冰乙酸与 600ml 水的混合溶液中,再溶入 0.05g 盐酸萘乙二胺,用水稀释至 1 000ml。贮存于棕色瓶中,于冰箱内保存,可使用 1 个月。
- 7.3.5 标准溶液:准确称取 0.1000g 奥克托今(色谱纯或经丙酮 2 次重结晶),溶于丙酮,定量转移入 100ml 容量瓶中,并稀释至刻度,此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液,置冰箱保存。临用前,用丙酮稀释成 10.0 μ g/ml 奥克托今标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

7.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 7.4.1 短时间采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的采样夹,以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 7.4.2 长时间采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 7.4.3 个体采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,佩戴在采样对象的前胸上部,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 7.4.4 样品空白:将装有玻璃纤维滤纸的采样夹带至采样点,除不连接采集器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,将滤纸接尘面朝里对折 2 次,置具塞比色管内密封运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

7.5 分析步骤

- 7.5.1 样品处理:向装有采过样滤纸的具塞比色管中加入 10.0ml 洗脱液,轻轻振摇几次,洗脱 10min;取 5.0ml 洗脱液于另一只具塞比色管中,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用洗脱液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 7.5.2 标准曲线的绘制:取 7 只具塞比色管,分别加入 0.0、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0 和 3.0ml 标准溶液,加洗脱液至 5.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 和 30.0 μ g 奥克托今的标准系列。摇匀后,各管加入 4.0ml 氢氧化钾溶液,摇匀,放入 80 $^{\circ}$ C 水浴中加热水解 15min;取出,冷却至室温。加入 4.0ml 硫酸溶液,摇匀,冷却后,加入 1ml 显色剂溶液,用水稀释至 10ml,摇匀,放置 20min;于 540nm 波长下测定各标准系列的吸光度。以测得的吸光度均值对奥克托今含量(μ g)绘制标准曲线。
- 7.5.3 样品测定:用测定标准管的操作条件测定样品和样品空白洗脱液,测得吸光度值后,由标准曲线得奥克托今的含量(μ g)。

7.6 计算

- 7.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。
- 7.6.2 按式(6)计算空气中奥克托今的浓度:

$$C = \frac{2m}{V_0} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

C——空气中奥克托今的浓度,mg/m³;

m——测得的样品中奥克托今的含量(减去样品空白),μg;

V₀——标准采样体积,L。

7.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

7.7 说明

7.7.1 本法的检出限为 0.1μg/ml;最低检出浓度为 0.02mg/m³(以采集 45L 空气样品计)。测定范围为 0.1~6μg/ml,平均相对标准偏差<7.8%。

7.7.2 本法的平均采样效率>95%。平均洗脱效率为 97.7%。

7.7.3 样品中若含 10%以上的黑索今或 50%以上的三硝基甲苯,可产生正干扰。现场空气中若有 NO₂ 共存,将干扰测定。可在比色管中预先加入 0.5ml 氨基磺酸铵溶液(50g/L),消除干扰。

8 奥克托今的示波极谱法

8.1 原理

空气中的奥克托今(环四甲撑四硝胺,HMX)用玻璃纤维滤纸采集,丙酮洗脱后,在 0.08%(v/v)盐酸溶液-20%(v/v)丙酮底液中,进行示波极谱测定。

8.2 仪器

8.2.1 玻璃纤维滤纸。

8.2.2 采样夹,滤料直径 40mm。

8.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。

8.2.4 空气采样器,流量 0~5L/min,防爆型。

8.2.5 具塞试管,25ml,10ml。

8.2.6 示波极谱仪,单扫描极谱功能,三电极系统:滴汞电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。

8.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

8.3.1 丙酮。

8.3.2 盐酸溶液,0.83%(v/v)。

8.3.3 标准溶液:准确称取 0.0100g 奥克托今(色谱纯或经丙酮 2 次重结晶),溶于 10ml 丙酮,并用 20ml 丙酮定量转移至 100ml 容量瓶中,缓慢加水至刻度,此溶液为 100μg/ml 奥克托今标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

8.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

8.4.1 短时间采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的采样夹,以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。

8.4.2 长时间采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。

8.4.3 个体采样:在采样点,将装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,佩戴在采样对象的前胸上部,进气口向上,尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。

8.4.4 样品空白:将装有玻璃纤维滤纸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。

采样后,将滤纸接尘面朝里对折 2 次,置 25ml 具塞试管内密封运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

8.5 分析步骤

8.5.1 样品处理:向装有采过样滤纸的 25ml 具塞试管中,加入 10.0ml 丙酮,加塞后,浸泡 10min,并轻轻振摇数次。取 2.0ml 洗脱液置于 10ml 具塞试管中,加入 1ml 盐酸溶液,加水至 10ml,摇匀,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用洗脱液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

8.5.2 标准曲线的绘制:取 9 只 10ml 具塞试管,分别加入 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.20、1.60 和 2.0ml 奥克托今标准溶液,加丙酮稀释至 10ml,摇匀,配成 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、12.0、16.0 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 奥克托今标准系列。从中各取出 2.0ml 置于另一 10ml 具塞试管中,加入 1ml 盐酸溶液,加水至 10ml,摇匀。依次倒入电解杯中,进行测定。阴极化扫描从 -0.70v 到 -1.20v,记录 -0.91v 处的奥克托今的导数峰峰高。每个浓度重复测定 3 次,以峰高均值对奥克托今浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

8.5.3 样品测定:用测定标准管的操作条件测定样品和样品空白洗脱液,测得峰高值后,由标准曲线得奥克托今的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

8.6 计算

8.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

8.6.2 按式(7)计算空气中奥克托今的浓度:

$$C = \frac{10c}{V_0} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

C——空气中奥克托今的浓度, mg/m^3 ;

10——洗脱液的体积,ml;

c——测得的洗脱液中奥克托今的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_0 ——标准采样体积,L。

8.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

8.7 说明

8.7.1 本法的检出限为 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.0044 mg/m^3 (以采集 45L 空气样品计)。测定范围为 0.02~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$;平均相对标准偏差为 2.3%。

8.7.2 本法的平均采样效率为 98%。平均洗脱效率为 96%。

8.7.3 TNT 和黑索金浓度为奥克托今的 50%时不干扰本法。