

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 210.4—2008

职业卫生标准制定指南 第4部分：工作场所空气中化学 物质测定方法

Guide for establishing occupational health standards—
Part 4:Determination methods of air chemicals
in workplace

2008-07-08 发布

2008-12-30 实施



中华人民共和国卫生部 发布

前　　言

根据《中华人民共和国职业病防治法》制定本部分。

GBZ/T 210—2008《职业卫生标准制定指南》分为五个部分：

- 第1部分：工作场所化学物质职业接触限值；
- 第2部分：工作场所粉尘职业接触限值；
- 第3部分：工作场所物理因素职业接触限值；
- 第4部分：工作场所空气中化学物质测定方法；
- 第5部分：生物材料中化学物质测定方法。

本部分为GBZ/T 210—2008的第4部分。

本部分由卫生部职业卫生标准专业委员会提出。

本部分由中华人民共和国卫生部批准。

本部分主要起草单位：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、天津市疾病预防控制中心、湖北省疾病预防控制中心、首都儿科研究所、山东省疾病预防控制中心。

本部分主要起草人：徐伯洪、李涛、张敏、闫慧芳、刘黛莉、梁禄、宫月秋、黄雪祥、张霞、杜燮祎、邱兵。

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测定方法

1 范围

本部分规定了工作场所空气中化学物质标准测定方法的制定原则、依据、研制方法和要求等。
本部分适用于工作场所空气中化学物质标准测定方法的制定。

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 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 160 工作场所空气有毒物质测定

GB/T 8170 数值修约规则

GB/T 17061 作业场所空气采样仪器的技术规范

GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分：化学分析方法

3 制定原则

在遵循GB/T 20001.4和国家职业卫生标准制定的原则基础上，化学物质标准测定方法的制定还应遵循以下原则：

3.1 研制的测定方法应采用科学、先进的方法，应尽可能引进国际或国外的标准方法或公认的测定方法，同时也应适合我国国情，使制定的测定方法既先进又便于推广应用。

3.2 以下情况应制定测定方法：

- a) 已制定职业接触限值的化学物质但我国尚无标准测定方法的；
- b) 已列入职业接触限值制订计划的；
- c) 在生产过程中应用该化学物质并有一定的职业接触人群和职业危害的；
- d) 毒理学实验、现有资料表明该化学物质有可能对人造成危害的；
- e) 应急检测等特殊需要的；
- f) 国外已经制定职业接触限值的。

3.3 在方法研制的过程中，鼓励研究和采用新技术、新方法和新材料。

4 制定依据

4.1 根据化学物质的理化性质、职业接触限值、在工作场所空气中的存在状态以及工作场所的环境条件制定测定方法。

4.2 参考国内外的标准方法和文献中的方法，制定适合我国的测定方法。

5 研制方法

5.1 资料收集

通过文献检索，获得该化学物质的理化性质、用途、工艺流程、空气中存在状态和共存物、国内外职

业接触限值和测定方法,特别是空气测定方法等。

5.2 采样方法

5.2.1 空气中的气态和蒸气态待测物,应优先选择固体吸附剂管或无泵型采样器等方法,也可选择浸渍滤料、吸收管;对容器壁吸附小的,可选择容器(注射器和采气袋)采样法。对非极性或弱极性气态和蒸气态待测物宜用活性炭管等非极性或弱极性固体吸附剂管采样。对极性气态和蒸气态待测物宜用硅胶管等极性固体吸附剂管采样。

5.2.2 对空气中的气溶胶态(粉尘、烟、雾)待测物,应优先选择滤料采样,也可选择冲击式吸收管等其他方法采样。选择的滤料必须具有高的采样效率和低的空白值,并适合采样现场的环境条件、样品处理和测定。对金属性气溶胶态待测物,可优先选择微孔滤膜采集。对气溶胶态的有机待测物,可优先选择超细玻璃纤维滤纸采集。

5.2.3 当空气中的待测物以蒸气态和气溶胶态共存时,可选择滤料与固体吸附剂管串联采样、浸渍滤料或冲击式吸收管等方法。

5.2.4 在制定与时间加权平均容许浓度配套的测定方法时,可选择固体吸附剂管或无泵型采样器等方法采集气态和蒸气态待测物,选择滤料采集气溶胶态待测物。在制定与短时间接触容许浓度和最高容许浓度配套的测定方法时,可选择固体吸附剂管、浸渍滤料、吸收管或容器等方法采集气态和蒸气态待测物,滤料或冲击式吸收管采集气溶胶态待测物。

5.2.5 采样方法必须根据待测物的职业接触限值、测定方法的检出限和使用的空气收集器等来确定其采样流量、采样时间和采样体积。与时间加权平均容许浓度配套的测定方法,能用作长时间采样的,采样时间最好为4小时~8小时;与短时间接触容许浓度配套的测定方法,采样时间为15分钟;与最高容许浓度配套的测定方法,采样时间应不大于15分钟。

5.2.6 用于个体采样检测的空气收集器应在2倍时间加权平均容许浓度下,按测定方法规定的采样流量进行采样。最短采样时间要求:硅胶管等极性固体吸附剂管为4小时,活性炭等非极性或弱极性固体吸附剂管、无泵型采样器和滤料等为8小时。

5.2.7 使用的采样仪器的性能和技术指标应满足GB/T 17061的规定。

5.3 样品处理方法

5.3.1 样品处理方法应根据样品的性质进行选择,并满足测定方法的需要,尽量简化操作步骤和减少试剂用量,并优先选用低毒或无毒试剂。

5.3.2 滤料样品优先选择洗脱法,也可采用微波消解或酸解等法。

5.3.3 固体吸附剂样品优先选择溶剂解吸法,也可采用热解吸法等。

5.4 测定方法的选择

5.4.1 测定方法应满足职业接触限值对检测的要求

- a) 最低检出浓度应≤容许浓度,最好≤1/2容许浓度;
- b) 标准曲线的测定范围最好能覆盖0.5倍~2倍容许浓度。

5.4.2 金属及其化合物优先选择原子光谱法,有机化合物优先选择气相色谱法或高效液相色谱法,非金属无机化合物优先选择离子色谱法、原子荧光法或气相色谱法等。

5.4.3 研制或采用直读式空气检测器时,应满足职业接触限值对检测的要求。

5.5 测定方法的最佳测定条件试验

研制新的测定方法时,首先要进行最佳测定条件的试验,主要包括以下内容。

5.5.1 分光光度法

显色剂的选择、试剂的用量、反应介质及其酸碱度、显色反应的温度和时间、颜色的稳定时间等最佳测定条件的选择以及标准曲线和干扰消除等。

5.5.2 原子光谱法

- a) 火焰原子吸收光谱法:火焰种类、燃气和助燃气流量、燃烧头高度、试液提升量、测量波长和干扰

消除等；

- b) 电热原子吸收光谱法：干燥、灰化和原子化的时间和温度、载气流量、测量波长和干扰消除等；
- c) 原子荧光光谱法：氢化物发生条件、原子化条件、测量波长和干扰消除等；
- d) 原子发射光谱法：样品雾化条件、原子化条件、测量波长和干扰消除等。

5.5.3 色谱法

- a) 气相色谱法：色谱柱、柱温、气化室及检测室的温度、载气流量、检测器及操作条件的选择等；
- b) 液相(离子)色谱法：色谱柱、柱温、流动相及其流量、检测器及操作条件的选择等。

5.5.4 其他方法

根据测定方法的操作特点和要求，进行试验。

5.6 测定方法的性能指标试验

5.6.1 标准曲线(或工作曲线)

5.6.1.1 标准曲线(或工作曲线)的选择

- a) 在样品基体不干扰测定的情况下，采用标准曲线法，即用标准溶液直接配制标准系列，进行测定；
- b) 样品基体对测定有干扰的情况下，采用工作曲线法或标准加入法。

工作曲线法是在标准系列中加入样品基体后直接测定，或加入样品基体并同样品处理后测定。

标准加入法是将样品分成等体积的数份，一份加入溶剂，另外几份分别加入不同体积(或量)的标准溶液，制成标准系列，测定后，标准曲线的延长线与浓度坐标的交点为样品值。

5.6.1.2 标准曲线(或工作曲线)的测定范围在规定的采样体积和测定条件下，至少满足 0.5 倍~2 倍容许浓度的测定。

5.6.1.3 标准曲线(或工作曲线)的浓度点(包括试剂空白)，光度法(包括分光光度法和原子光谱法等)至少为 5 个，色谱法和电化学法至少为 4 个。

5.6.1.4 标准曲线(或工作曲线)的绘制：每个浓度至少测定 3 次，以 3 次测定值的均值与相应的浓度绘制标准曲线(或工作曲线)，计算回归方程和相关系数。

- a) 相关系数的要求：石墨炉原子吸收法应 ≥ 0.99 ，其他方法应 ≥ 0.999 ；
- b) 线性范围：以标准曲线(或工作曲线)的上下弯曲点之间的直线部分为线性范围。

5.6.2 检出限的试验

检出限是指在一定的置信水平下，测定方法能够检出待测物的最低浓度或量。

可采用下列试验方法之一。

5.6.2.1 标准差法

将测定仪器调节至最佳测定状态，按研制的测定方法连续测定 10 次空白溶液或接近空白浓度的溶液，由测定值计算浓度平均值和标准差。空白溶液测得的方法检出限等于 3 倍标准差。接近空白浓度的溶液测得的检出限，按式(1)计算：

$$d = 3 \times s \times \frac{\bar{C}}{C} \quad (1)$$

式中：

d ——检出限，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

s ——标准差，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

\bar{C} ——平均值，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

C ——浓度值，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

5.6.2.2 噪声法

将测定仪器调节至最佳测定状态，测量基线的噪声，检出限为三倍噪声所对应的待测物浓度。

5.6.2.3 分光光度法习惯用吸光度 0.02 时的浓度为检出限。

表示方法：检出限以测定溶液中待测物浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或 mg/mL 表示。

5.6.3 最低检出浓度的确定

最低检出浓度是指在一定的置信水平下，在采集一定体积空气样品时，测定方法能够检出空气中待测物的最低浓度。按式(2)计算：

$$C = \frac{d \times v}{V} \quad (2)$$

式中：

C ——最低检出浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

d ——检出限，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

v ——样品溶液总体积，单位为毫升(mL)；

V ——采样体积，单位为升(L)。

5.6.4 精密度的试验

包括样品处理和测定全过程。选择标准曲线测定范围内的高、中、低 3 个浓度，在 3 天～5 天内进行 6 次重复测定，计算其相对标准偏差(RSD)。要求 $RSD \leq 10\%$ 。

5.6.5 准确度的试验

可采用下列试验方法之一。

5.6.5.1 样品加标回收法

在现场样品中，加入高、中、低 3 个浓度的标准溶液，然后测定样品溶液和加标样品溶液，各测定 3 次，由平均值计算加标回收率。试验时应注意：加标后的浓度应在测定方法的线性范围之内。平均加标回收率应在 95%～105% 之间。

5.6.5.2 标准物质法

用研制的测定方法测定高、低水平的国家级标准物质各一组。测得值应在标准物质的标定值范围内。

5.6.5.3 比对法

用研制的测定方法与已颁布的标准方法或公认的经典方法同时对测定范围内的高、中、低 3 个浓度，各进行 6 次测定。将测定结果做等效性检验。

5.6.6 采样效率的试验

平均采样效率应 $\geq 90\%$ 。可采用下列试验方法之一。

5.6.6.1 配气法

配制高、低两个浓度(最好是 0.5 倍和 2 倍容许浓度)的实验用气或标准气，串联两种(或两个)空气收集器，用高低两种采样流量采样，各采样 3 次，分别测定前后空气收集器中的待测物量。

配制标准气的第一个空气收集器的平均采样效率按式(3)计算：

$$K = \frac{m_1}{C q t} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

K ——第一个空气收集器的平均采样效率，%；

m_1 ——第一个空气收集器测得的平均待测物量，单位为微克(μg)；

C ——标准气中的待测物浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

q ——采样流量，单位为升每分钟(L/min)；

t ——采样时间，单位为分钟(min)。

配制实验用气的第一个空气收集器的平均采样效率按式(4)计算：

$$K = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

K ——第一个空气收集器的采样效率，%；

m_1 ——第一个空气收集器测得的待测物量,单位为微克(μg);

m_2 ——第二个空气收集器测得的待测物量,单位为微克(μg)。

5.6.6.2 现场采样法

在现场,选择高、低不同浓度的采样点,串联两种(或两个)空气收集器,用高、低两种采样流量采样,各采样3次,按式(4)计算平均采样效率。

5.6.6.3 吸收管采样效率试验时,可串联三只吸收管采样,计算前两管的采样效率。

5.6.6.4 在蒸气态与气溶胶态待测物共存情况下,进行采样效率试验时,将采集气溶胶态的空气收集器置前,采集蒸气态的空气收集器置后,串联采样,每种空气收集器串联两个或两个以上;采样后分别测得每种空气收集器的待测物量,按式(5)计算第1个蒸气和气溶胶收集器的总采样效率。

$$K = \frac{m}{M} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

K ——采样效率;

m ——第1个蒸气和气溶胶收集器测得待测物量之和,单位为微克(μg);

M ——所有蒸气和气溶胶收集器测得待测物的总量,单位为微克(μg)。

5.6.7 固体吸附剂管的穿透容量试验

可采用下列试验方法之一。

5.6.7.1 标准气法

在室温、相对湿度 $\geq 80\%$ 的条件下,配制待测物的标准气,浓度为容许浓度的2倍以上,每次用一支热解吸型固体吸附剂管,以测定方法的采样流量进行采样;当流出气中待测物浓度为标准气浓度的5%时,停止采样,测定固体吸附剂上的待测物量,即为穿透容量。也可按式(6)计算穿透容量。

$$M = C q t / 10^6 \quad (6)$$

式中:

M ——穿透容量,单位为毫克(mg);

C ——标准气浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

q ——采样流量,单位为毫升每分钟(mL/min);

t ——采样时间,单位为分钟(min)。

5.6.7.2 实验用气法

在室温、相对湿度 $\geq 80\%$ 的条件下,配制待测物的实验用气,浓度为容许浓度的2倍以上,每次用一支溶剂解吸型固体吸附剂管或串联两支热解吸型固体吸附剂管,以测定方法的采样流量进行采样,采样时间分别为2小时、4小时、6小时、8小时;然后分别测得前后段或前后管的待测物量,后段或后管的待测物量等于前段或前管量的5%时,前段或前管的量为穿透容量。

穿透容量表示为 $\times \times \times \text{mg}$ 待测物($\times \times \times \text{mg}$ 固体吸附剂)。若经过8小时采样,后段或后管测得待测物量 $< 5\%$,穿透容量表示为 $> \times \times \times \text{mg}$ 待测物($\times \times \times \text{mg}$ 固体吸附剂)。

固体吸附剂管的穿透容量应满足在2倍容许浓度下,至少可采样2小时。

5.6.8 固体吸附剂管的解吸效率试验

取18支固体吸附剂管,分为3组,每组6支,分别加入3个剂量的待测物(标准溶液或标准气),加入量一般为在0.5倍、1倍、2倍容许浓度下,测定方法规定的采样体积所采集的量。加入待测物若是标准溶液,则加入溶液的量应 $\leq 10 \mu\text{L}$ 。密封吸附剂管,放置过夜,解吸并测定每支管的待测物量;同时做一组固体吸附剂管空白,计算前减去空白值。按式(7)计算解吸效率。

$$E = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

E ——解吸效率，%；

m_1 ——测得的待测物量，单位为微克(μg)；

m_2 ——加入的待测物量，单位为微克(μg)。

平均解吸效率应 $\geq 90\%$ ，个别浓度的解吸效率最低不得 $<75\%$ 。相对标准偏差应 $\leq 7\%$ 。

5.6.9 滤料的洗脱或消解效率的试验

取 18 份滤料，分为 3 组，每组 6 份，分别加入 3 个剂量的标准溶液，待测物加入量一般为在 0.5 倍、1 倍、2 倍容许浓度下，测定方法规定的采样体积所采集的量。待测物标准溶液的加入量应 $\leq 100\mu\text{L}$ 。密闭放置过夜，洗脱或消解，并测定每份滤料的待测物量；同时做滤料空白，计算前减去空白值。按式(8)计算洗脱或消解效率。

$$T = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (8)$$

式中：

T ——洗脱或消解效率，%；

m_1 ——测得的待测物量，单位为微克(μg)；

m_2 ——滤料上加入的待测物量，单位为微克(μg)。

平均洗脱或消解效率应 $\geq 90\%$ 。相对标准偏差应 $\leq 7\%$ 。

5.6.10 样品稳定性的试验

可采用下列试验方法之一。

5.6.10.1 标准气法

配制的标准气浓度在容许浓度左右，用 24 个空气收集器各采集相同体积的标准气；采样后，密封收集器，在室温下放置，分别在当天、第 3 天、第 5 天、第 7 天各测定 6 个样品；按式(9)分别计算下降率，下降率 $\leq 10\%$ 的天数为稳定时间。

$$R = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (9)$$

式中：

R ——下降率，%；

m_1 ——当天的测定均值，单位为微克(μg)；

m_2 ——保存天的测定均值，单位为微克(μg)。

5.6.10.2 标准溶液法

配制标准溶液，加到 24 个空气收集器中，所加待测物的量应在测定方法的测定范围内；在室温下密闭放置，分别在当天、第 3 天、第 5 天、第 7 天各测定 6 个样品；按式(9)分别计算下降率，下降率 $\leq 10\%$ 的天数为稳定时间。

样品稳定时间一般不能小于 1 天，最好在 5 天以上，否则，应更换采样方法。在室温下不稳定的样品，可在特定的保存条件下作稳定性实验，并在测定方法中指明样品的保存条件。若第 7 天的下降率 $\leq 10\%$ ，则可表示为至少可保存 7 天。

5.6.11 干扰试验

根据研制方法的原理和消除干扰的措施，从工作场所空气中与待测物共存的化学物质中，选择可能干扰测定的作为试验对象。取 3 个~5 个浓度为测定方法测定范围的中间浓度的待测物标准溶液，一个不加干扰物，其余的分别加入不同量的干扰物，测得结果后进行比较。有多个干扰物共存时，可以分别试验，也可联合试验。有干扰时，应说明干扰的程度，并尽可能提出消除方法。

干扰物对测定结果所造成的偏差 $>\pm 10\%$ 时，表示有干扰。

5.7 现场试验

用实验室研制完成的测定方法,尽量在不同类型的工作场所,选择待测物浓度不同的采样监测点,进行采样测定;至少应做10次采样和测定,以考查所制定的测定方法的实用性。

5.8 验证试验

5.8.1 研制的新测定方法

- a) 应经3家有相应资质的实验室验证,研制者提供测定方法和必需的条件,验证者经实验验证后,向研制者提出验证报告;
- b) 验证内容包括测定方法的检出限、精密度、解吸效率、消解效率或洗脱效率、样品稳定性和采样效率。试验方法采用本部分的方法,性能要求应满足本部分要求。

5.8.2 引进国际或国外的标准方法

- a) 当等同采用或无重要修改采用公认的国际或国外标准方法时,经采用者按5.8.1的验证内容进行验证后,不再需其他实验室验证;
- b) 当有重要改动时,按本部分的要求由引进的实验室进行验证,还需有2家有相应资质的实验室对修改后的测定方法按5.8.1验证内容进行验证。

5.9 资料的整理与分析

- a) 资料调研、采样方法、样品处理方法、测定方法和方法的性能指标等试验都要有完整的原始记录,并可回溯;
- b) 试验数据的取舍及修约应符合GB/T 8170的要求,结果的整理分析应符合统计学要求;
- c) 正确使用法定计量单位。

5.10 标准方法的提出

5.10.1 根据国内外文献的调研,经过实验室研制和验证,证明测定方法的性能指标符合本部分的要求,可建议作为标准测定方法。

5.10.2 标准测定方法的内容包括范围、原理、仪器、试剂、样品的采集运输和保存、分析步骤、计算和说明。在说明中,应列出该方法的主要性能指标,包括检出限、最低检出浓度、测定范围、精密度、准确度、采样效率、穿透容量、解吸(消解或洗脱)效率、干扰及其消除方法等,还应说明在采样和测定中的注意事项。

5.10.3 标准测定方法的编写格式可参照GBZ/T 160。

6 基本要求

6.1 测定方法应满足GBZ 2.1中有害物质容许浓度对测定的要求:

- a) 最低检出浓度应能检测0.5倍待测物的容许浓度;
- b) 应能满足相应容许浓度的采样和检测。对最高容许浓度或短时间接触容许浓度,测定方法应满足短时间的、定点的采样;对时间加权平均容许浓度,测定方法最好满足长时间的、个体的采样。

6.2 采样方法应符合GBZ 159的要求,能采集空气中相应存在状态的待测物。

6.3 测定方法必须包括采样、样品预处理和测定三部分,三部分应紧密衔接;还应有结果计算和方法说明。方法的操作尽可能简便、安全、省时。

6.4 测定方法具有一定的特异性,空气中常见的共存物不干扰测定或能被消除。

6.5 无泵型采样器还应符合“无泵型采样(检测)器研制规范”的要求。

6.6 标准测定方法的制定

6.6.1 新的标准测定方法的制定

- a) 国内外没有标准测定方法需要制定新的标准方法;
- b) 有新技术新方法可替代原有测定方法时,应及时更新,制定新标准测定方法;
- c) 制定新的标准测定方法时,按照本部分的要求进行。

6.6.2 引进国际或国外的标准测定方法

- a) 对于国际上公认的测定方法,可优先引进;
- b) 在引进国际或国外标准测定方法时,要按本部分进行验证;
- c) 在引进国际或国外标准测定方法时,应提供标准测定方法的原文复制件和译文文本。

6.6.3 修订标准测定方法

在标准测定方法的使用过程中,要追踪其适用性,一旦有证据表明该标准测定方法有理由需要进行修订时,应及时按本部分的要求进行修订。

6.7 编制说明的要求

编制说明的主要内容除依照《卫生标准管理办法》编写外,还应有:

- a) 本方法的研制过程,包括研制的目的和任务;
- b) 采用本方法的理由,包括待测物的理化性质、国内外已有测定方法的比较、本法的科学性、先进性、适用性和可行性及优缺点;
- c) 按本部分进行试验的结果,包括测定方法各项性能指标试验的主要数据和结论;
- d) 引进国际或国外的标准测定方法,应说明该标准测定方法在我国的适用性和可行性。若引进时有修改,则还应说明修改的内容和理由及修改后的可行性;
- e) 修订的标准测定方法,应说明修订的理由和修订后的优缺点及适用性和可行性。

6.8 警示

6.8.1 对于健康和环境有危险或有危害的试验方法,要根据试样、试剂或操作三种情况,分别给予适当的警示。

6.8.2 对于试样有危险的,应在试验方法一开始就提出警示。

6.8.3 对于试剂或仪器有危险的,应在“试剂”或“仪器”一开始就提出警示。对于有环境危害作用的试剂应按规定回收和处理。

6.8.4 对于操作有危险的,应在“操作步骤”一开始就提出警示。

6.8.5 警示内容一般需注明注意事项、相应的防护措施以及发生事故后应采取的急救措施。