

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.77—2017
部分代替 GBZ/T 160.46—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 77 部分：四氟乙烯和六氟丙烯

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 77: Tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene

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77部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分由GBZ/T 160.46—2004《工作场所空气有毒物质测定 卤代不饱和烃类化合物》中分出，单独成为本部分，并做了如下主要修改：

——修改了标准名称；

——增加了六氟丙烯的热解吸-气相色谱法和四氟乙烯的直接进样-气相色谱法中的采气袋采样；

——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：

——四氟乙烯的直接进样-气相色谱法

主要起草单位：上海市疾病预防控制中心。

主要起草人：史秀娟。

——六氟丙烯的热解吸-气相色谱法

主要起草单位：湖北省武汉市职业病防治院。

主要起草人：宋为丽、白志超、王敏。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16094—1995；

——GBZ/T 160.46—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 77 部分：四氟乙烯和六氟丙烯

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中四氟乙烯的直接进样-气相色谱法和六氟丙烯的热解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中气态四氟乙烯和六氟丙烯浓度的检测。

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 四氟乙烯和六氟丙烯的基本信息

四氟乙烯和六氟丙烯的基本信息见表1。

表1 四氟乙烯和六氟丙烯的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
四氟乙烯 (Tetrafluoroethylene)	116-14-3	$F_2C=CF_2$	100.02
六氟丙烯 (全氟丙烯, Hexafluoropropylene)	116-15-4	$F_2C=CF_2CF_3$	150.03

4 四氟乙烯的直接进样-气相色谱法

4.1 原理

空气中的气态四氟乙烯用采气袋采集，直接进样，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 采气袋，容积为 1L~10L。

4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min，或二连球。

- 4.2.3 注射器, 1mL、100mL。
- 4.2.4 微量注射器。
- 4.2.5 气相色谱仪, 具氢焰离子化检测器, 仪器操作参考条件:
- 色谱柱: 2m×4mm, Durapak;
 - 柱温: 40℃;
 - 气化室温度: 100℃;
 - 检测室温度: 100℃;
 - 载气(氮)流量: 10mL/min。

4.3 试剂

- 4.3.1 氧二丙腈化学键合色谱固定相(Durapak)。
- 4.3.2 四氟乙烯, 20℃时, 1mL 气体的质量为 4.16mg。
- 4.3.3 标准气: 临用前, 取一定量的四氟乙烯, 注入 100mL 气密式玻璃注射器中, 用清洁空气稀释至 100.0mL, 为四氟乙烯标准气。或用国家认可的标准物质配制。

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, 用空气样品清洗采气袋 3 次~5 次后, 采集空气样品。采样后, 立即封闭采气袋的进样阀, 置于清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可保存 8h。
- 4.4.3 样品空白: 将采气袋带至采样现场, 采集清洁空气后, 同样品一起运输、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: 将采过样的采气袋放在测定标准系列的实验室中, 供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备: 取 4 支~7 支 100mL 气密式玻璃注射器, 用清洁空气稀释标准气成 0.0μg/mL~0.050μg/mL 浓度范围的四氟乙烯的标准系列。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 1.0mL, 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相应的四氟乙烯浓度(μg/mL)绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应≥0.999。
- 4.5.3 样品测定: 用测定标准系列的操作条件测定样品气和样品空白气, 测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品气中四氟乙烯的浓度(μg/mL)。若样品气中四氟乙烯浓度超过测定范围, 用清洁空气稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

- 4.6.1 按式(1)计算空气中四氟乙烯的浓度:

$$C = C_0 \times 1000 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

C ——空气中四氟乙烯的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);

C_0 ——测得的样品气中四氟乙烯的浓度(减去样品空白), 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

- 4.6.2 测得的空气中时间加权平均容许浓度(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。以进样 1.0mL 空气样品计, 本法的最低检出浓度为 $2\text{mg}/\text{m}^3$, 最低定量浓度为 $7\text{mg}/\text{m}^3$, 定量测定范围为 $7\text{mg}/\text{m}^3 \sim 50\text{mg}/\text{m}^3$, 相对标准偏差为 3.2%~7.1%。

- 4.7.2 工作场所空气中可能共存的六氟丙烯、二氯二氟甲烷、一氯二氟甲烷均不干扰测定。
- 4.7.3 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。
- 4.7.4 本法也可用 100mL 注射器采样。

5 六氟丙烯的热解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中的气态六氟丙烯用活性炭管采集，热解吸后进样，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 活性炭管，热解吸型，内装 200mg 活性炭。
- 5.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。
- 5.2.3 热解吸器。
- 5.2.4 注射器，1.0mL、100mL。
- 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：30m×0.32mm×3.0 μ m，5%苯基-1%乙烯基甲基硅氧烷；
 - b) 柱温：35 $^{\circ}$ C；
 - c) 气化室温度：120 $^{\circ}$ C；
 - d) 检测室温度：150 $^{\circ}$ C；
 - e) 载气(氮)流量：1mL/min；
 - a) 分流比：10:1。

5.3 试剂

- 5.3.1 六氟丙烯，20 $^{\circ}$ C时，1mL 气体的质量为 6.213mg。
- 5.3.2 标准气：用微量注射器取一定量的六氟丙烯，注入 100mL 气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至 100.0mL，为六氟丙烯标准气。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，用活性炭管以 200mL/min 流量采集 15min 空气样品。
- 5.4.3 长时间采样：在采样点，用活性炭管以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 5.4.4 采样后，立即封闭活性炭管两端，置清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。
- 5.4.5 样品空白：在采样点，打开活性炭管两端，并立即封闭，然后同样品一起运输、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：将活性炭管放入热解吸器内，其进气口端与 100mL 注射器连接，另一端连接载气(氮气)，流量为 20mL/min，在 200 $^{\circ}$ C 下解吸至 100.0mL。样品气供测定。
- 5.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支 100mL 气密式玻璃注射器，用清洁空气稀释标准气成 0.0 μ g/mL~0.20 μ g/mL 浓度范围的六氟丙烯的标准系列。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 1.0mL，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相应的六氟丙烯浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 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气和样品空白气，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品气中六氟丙烯的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。若样品气中六氟丙烯的浓度超过测定范围，用清洁空气稀释后测定，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) 计算空气中六氟丙烯的浓度：

$$C = \frac{C_0}{V_0 D} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——空气中六氟丙烯的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

C_0 ——测得的样品气中六氟丙烯的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

100——样品气的体积，单位为毫升 (mL)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)；

D ——解吸效率，%。

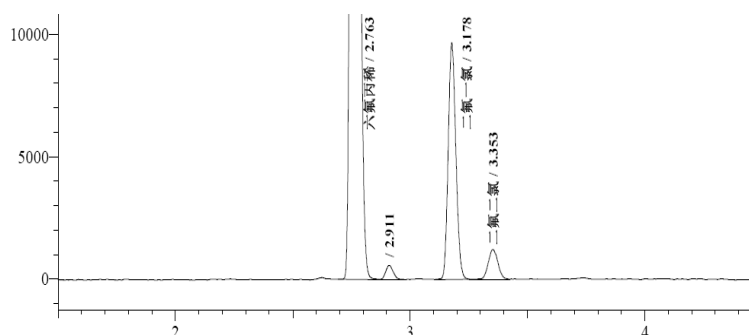
5.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

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 $0.0006\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 $0.002\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 $0.002\mu\text{g/mL} \sim 0.2\mu\text{g/mL}$ ；以采集 3L 空气样品计，最低检出浓度为 0.02 mg/m^3 ，最低定量浓度为 0.07 mg/m^3 ；相对标准偏差为 $1.7\% \sim 3.0\%$ ，穿透容量 (200mg 活性炭) 为 0.29 mg，平均采样效率为 100%，平均解吸效率为 92.0%。应测定每批活性炭管的解吸效率。

5.7.2 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。

5.7.3 本法的色谱分离图参见图 1。工作场所空气中可能共存的二氯二氟甲烷、一氯二氟甲烷等均不干扰测定。



说明：

1——六氟丙烯 (t_R 2.763)；

2——杂质 (t_R 2.911)；

3——一氯二氟甲烷 (t_R 3.178)；

4——二氯二氟甲烷 (t_R 3.353)。

图 1 色谱分离图

