

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.65—2017

代替 GBZ/T 160.41—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 65 部分：环己烷和甲基环己烷

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 65: Cyclohexane and methyl cyclohexane

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65部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.41—2004《工作场所空气有毒物质测定 脂环烃类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.41—2004相比，主要修改如下：

- 修改了标准的名称；
- 改用了毛细管色谱柱；
- 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：

——溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：上海市疾病预防控制中心、广东省深圳职业病防治院、浙江省医学科学院、湖北省十堰市职业病防治院。

主要起草人：严怀曾、李玉芬、谢玉璇、李添娣、刘奋、张海娟、徐承敏、许兵、张耕、杨凤。

——热解吸-气相色谱法

主要起草单位：广东省深圳市疾病预防控制中心、浙江省医学科学院、湖北省十堰市职业病防治院。

主要起草人：许佳章、陈卫、张海娟、徐承敏、许兵、张耕、杨凤。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 16041—1995；
- GB/T 16042—1995；
- GBZ/T 160.41—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 65 部分：环己烷和甲基环己烷

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中环己烷和甲基环己烷的溶剂解吸-气相色谱法和热解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态环己烷和甲基环己烷浓度的检测。

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 环己烷和甲基环己烷的基本信息

环己烷和甲基环己烷的基本信息见表1。

表1 环己烷和甲基环己烷的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
环己烷 (Cyclohexane)	110-82-7	C ₆ H ₁₂	84.2
甲基环己烷 (Methyl cyclohexane)	108-87-2	CH ₃ C ₆ H ₁₁	98.2

4 环己烷和甲基环己烷溶剂解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中的蒸气态环己烷和甲基环己烷用活性炭采集，二硫化碳解吸后进样，经气相色谱柱分离，氢火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 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。

4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。

4.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。

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：

- a) 色谱柱：30m×0.32mm×0.5μm，DB-1(二甲基硅氧烷)或 HP-5 (5%苯基-甲基聚硅氧烷)；
- b) 柱温：60℃，或程序升温：初温 40℃，保持 2min，以 20℃/min 升温至 70℃，再以 10℃/min 升温至 160℃，保持 10min；
- c) 气化室温度：200℃；
- d) 检测室温度：250℃；
- e) 载气(氮)流量：1mL/min；
- f) 分流比：20:1。

4.3 试剂

4.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰杂峰。

4.3.2 标准溶液：容量瓶中加入二硫化碳，准确称量后，分别加入一定量的环己烷和/或甲基环己烷，再准确称量，用二硫化碳定容。由称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用二硫化碳稀释成 1.0mg/mL 环己烷和/或甲基环己烷标准溶液。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

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，用活性炭管以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.3 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。

4.4.4 采样后，立即封闭活性炭管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 8d。

4.4.5 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。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理：将前后段活性炭分别倒入两支溶剂解吸瓶中，各加入 1.0mL 二硫化碳，封闭后，解吸 30min，不时振摇。样品溶液供测定。

4.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支容量瓶，用二硫化碳稀释标准溶液成 0.0μg/mL~500.0μg/mL 浓度范围的环己烷和/或甲基环己烷标准系列。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 1.0μL，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环己烷和/或甲基环己烷浓度 (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溶液和样品空白溶液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中环己烷和/或甲基环己烷浓度 (μg/mL)。若样品溶液中待测物浓度超过测定范围，用二硫化碳稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式 (1) 计算空气中环己烷和/或甲基环己烷的浓度：

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中环己烷和/或甲基环己烷的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m³)；

c_1 、 c_2 ——测得的前段、后段样品溶液中环己烷和/或甲基环己烷的浓度（减去样品空白），微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——标准采样体积，单位为升（L）；

D ——解吸效率，%。

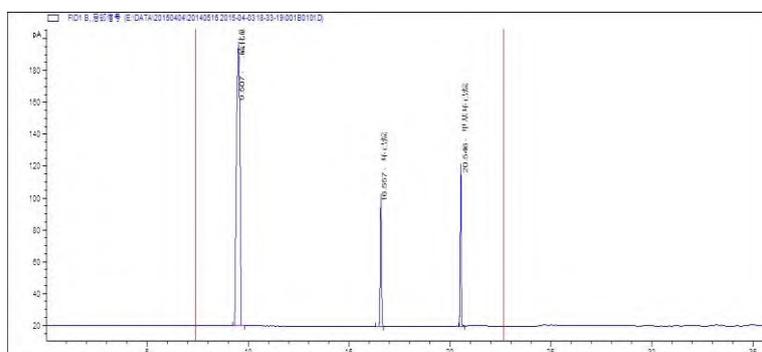
4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ C_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

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。本法的检出限为 $0.5\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 $1.7\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 $1.7\mu\text{g/mL}\sim 500\mu\text{g/mL}$ ；以采集 1.5L 空气样品计，最低检出浓度为 0.33mg/m^3 ，最低定量浓度为 1.1mg/m^3 ；相对标准偏差为 $1.8\%\sim 3.5\%$ ，穿透容量（ 100mg 活性炭）为 10.8mg ，平均解吸效率为 89% 。应测定每批活性炭管的解吸效率。

4.7.2 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。

4.7.3 本法的色谱分离图见图 1，干扰色谱分离图见图 2。



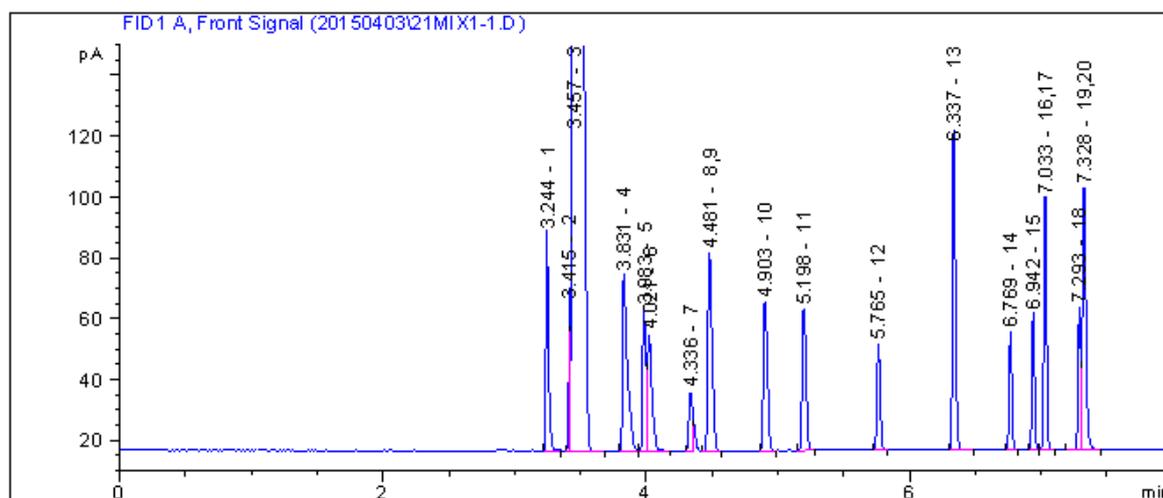
说明：

1—— t_R 9.506 二硫化碳；

2—— t_R 16.557 环己烷；

3—— t_R 20.546 甲基环己烷。

图 1 标准色谱分离图



说明：

1——丙酮；

- 2——二氯甲烷;
- 3——二硫化碳;
- 4——丁酮;
- 5——乙酸乙酯;
- 6——三氯甲烷;
- 7——1,2 二氯乙烷;
- 8,9——苯, 环己烷;
- 10——三氯乙烯;
- 11——甲基环己烷;
- 12——甲苯;
- 13——氯苯;
- 14——乙酸丁酯;
- 15——乙苯;
- 16, 17——对-二甲苯, 间-二甲苯;
- 18——苯乙烯;
- 19, 20——环己酮, 邻二甲苯

图 2 干扰色谱分离图

5 环己烷和甲基环己烷热解吸—气相色谱法

5.1 原理

空气中的蒸气态环己烷和甲基环己烷用活性炭采集, 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 100mg 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, 1mL、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×0.5 μ m, DB-1(二甲基硅氧烷)或 HP-5 (5%苯基-甲基聚硅氧烷);
 - b) 柱温: 60 $^{\circ}$ C, 或程序升温: 初温 40 $^{\circ}$ C, 保持 2min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 70 $^{\circ}$ C, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C, 保持 10min;
 - c) 气化室温度: 200 $^{\circ}$ C;
 - d) 检测室温度: 250 $^{\circ}$ C;
 - e) 载气(氮)流量: 1mL/min;
 - f) 分流比: 20:1。

5.3 试剂

- 5.3.1 环己烷, 20 $^{\circ}$ C时, 1 μ L 液体的质量为 0.7785mg。
- 5.3.2 甲基环己烷, 20 $^{\circ}$ C时, 1 μ L 液体的质量 0.7694mg。
- 5.3.3 标准气: 临用前, 用微量注射器准确吸取一定量的环己烷和/或甲基环己烷, 注入 100mL 气密式玻璃注射器中, 用清洁空气稀释至 100.0mL, 计算其浓度; 再稀释成 0.30 μ g/mL 环己烷和/或甲基环己烷标准气。或用国家认可的标准气配制。

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 100mL/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，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 8d，4℃ 冰箱内可保存更长时间。
- 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中，其进气口一端与 100mL 气密式玻璃注射器相连，另一端与载气（氮）相连，以 50mL/min 流量，于 350℃ 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 0.0μg/mL~0.30μg/mL 浓度范围的环己烷和/或甲基环己烷标准系列。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 0.50mL，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环己烷或甲基环己烷浓度（μg/mL）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应≥0.999。
- 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环己烷或甲基环己烷的浓度（μg/mL）。若样品气中待测物浓度超过测定范围，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）计算空气中环己烷和/或甲基环己烷的浓度：

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

式中：

- C ——空气中环己烷和/或甲基环己烷的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；
- C_0 ——测得的样品气中环己烷和/或甲基环己烷的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/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 0.04μg/mL，定量下限为 1.3 μg/mL，定量测定范围为 1.3μg/mL~0.3μg/mL；以采集 1.5L 空气样品计，最低检出浓度为 2.7mg/m³，最低定量浓度为 8.8mg/m³；相对标准偏差为 4.4%~8.4%，穿透容量（100mg 活性炭）为 10.8mg，平均解吸效率为 94.9%。应测定每批活性炭管的解吸效率。
- 5.7.2 本法可有效分离苯、甲苯、正己烷、正庚烷等。
- 5.7.3 当在高浓度的工作场所采样时，宜串联两支热解吸型活性炭管采样，并分别测定。
- 5.7.4 本法也可使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。