

## 1 范围

本标准规定了无泵型采样(检测)器的研制和评价的技术要求及试验方法。  
本标准适用于无泵型采样(检测)器的研制、评价及使用。

## 2 定义

本标准采用下列定义。

### 2.1 无泵型采样器 passive sampler

利用气体分子扩散或渗透原理制成的、不需要抽气泵的、用于采集空气中气态和蒸汽态物质的仪器。

### 2.2 无泵型检测器 passive monitor

利用气体分子扩散或渗透原理制成的、不需要抽气泵的、用于直接检测空气中气态和蒸汽态物质的仪器。

## 3 无泵型采样(检测)器的基本要求

3.1 无泵型采样(检测)器的性能必须满足相应的卫生标准的要求,其采集和检测待测物的量应 $\geq 0.5 \times \text{TWA} \times 2 \text{ h}$ (即在0.5倍时间加权平均容许浓度下采样2h所得待测物的量。以下表述相同)。

3.2 无泵型采样(检测)器的结构应满足体积小、质量轻、响应时间短、采样流量适宜、抗风速能力强、携带使用方便等要求。

3.3 无泵型采样(检测)器所用的收集介质(固体吸附剂或液体吸收剂),其性能和用量应满足吸附或吸收容量和稳定性的要求。

3.4 无泵型采样(检测)器的外壳和盒盖应有良好的密闭性能,应不吸附和吸收待测物,不干扰待测物的测定;在正常使用和保存的条件下,不发生变形。保证无泵型采样(检测)器的性能在使用和保存期间不受外界环境的影响,保持稳定不变。

## 4 无泵型采样(检测)器的性能要求及其试验方法

4.1 响应时间( $t$ ) 指无泵型采样(检测)器中的扩散层内待测物分子全部被收集介质吸附或吸收所需要的时间。响应时间与待测物的扩散系数和无泵型采样(检测)器的扩散层厚度有关,与空气中待测物的浓度无关。因每种待测物的扩散系数在一定条件下是恒定的,因此可以通过改变扩散层厚度来调节响应时间。

4.1.1 要求:响应时间越短越好,不应大于30s。

4.1.2 测试方法:当无泵型采样(检测)器中收集介质的吸附或吸收效率为100%时,响应时间按式(1)计算:

$$t = \frac{L^2}{2D} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中： $t$ ——响应时间；

$L$ ——扩散层厚度；

$D$ ——待测物的扩散系数。

4.2 采样流量( $U$ ) 指无泵型采样(检测)器每分钟采集空气的体积,以 mL/min 表示。决定了无泵型采样(检测)器的采样和检测能力。

4.2.1 要求:一般不宜小于 20 mL/min。

4.2.2 测试方法:可采用计算法和实验法;如果二法所得结果不一致时,以实验法为准。

4.2.2.1 计算法:按式(2)计算。即采样流量与待测物的扩散系数和无泵型采样(检测)器的扩散层截面积成正比,与扩散层厚度成反比。

$$U = \frac{DA}{L} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： $U$ ——采样流量；

$D$ ——待测物的扩散系数；

$A$ ——无泵型采样(检测)器的扩散层截面积；

$L$ ——无泵型采样(检测)器的扩散层厚度。

4.2.2.2 实验法:在配气柜中,配制约  $2 \times \text{TWA}$  的待测物标准气体,温度  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,大气压  $(101 \pm 10)$  kPa,相对湿度  $(50 \pm 10)\%$ ,在适宜的风速条件下,放入 6 个无泵型采样(检测)器和 6 个经过验证的有泵型采样或检测仪器,同时采样 2~4 次;取出后,分别测定,由式(3)计算采样流量。

$$U = \frac{m}{c \times t} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中： $U$ ——采样流量；

$m$ ——无泵型采样(检测)器测得的待测物量,ng；

$c$ ——有泵型仪器测得的待测物浓度,ng/mL；

$t$ ——采样时间,min。

4.3 吸附(吸收)容量( $M$ ) 指无泵型采样(检测)器中收集介质能有效地吸附(吸收)待测物的最大量,以毫克表示。与所用收集介质的性质和数量有关。

4.3.1 要求:在相对湿度  $\geq 80\%$  时,无泵型采样(检测)器的吸附(吸收)容量至少应满足  $2 \times \text{TWA} \times 8 \text{ h}$  待测物量的采集或检测。

4.3.2 测试方法:在配气柜中,配制约  $10 \times \text{TWA}$  的待测物标准气,在相对湿度  $\geq 80\%$ ,在适宜的风速条件下,同时放入 12 个无泵型采样(检测)器,分别采样 1 h,2 h,4 h 和 8 h,每次取出 3 个,测定被吸附(吸收)的待测物量。以标准气浓度和采样时间的乘积为横坐标,吸附(吸收)待测物的量为纵坐标,绘制吸附(吸收)曲线。曲线上端的弯点所对应的待测物量为最大吸附(吸收)容量。其值的  $2/3$  为吸附(吸收)容量。如果在实验条件下上端未出现弯点,则可将吸附(吸收)容量表示为大于测得的待测物的最大吸附(吸收)量。

4.4 采样范围 指无泵型采样(检测)器能够有效地采集或检测空气中待测物的浓度范围。

4.4.1 要求:无泵型采样(检测)器的采样范围至少应采集或检测  $(0.5 \sim 5) \times \text{TWA}$  的待测物浓度范围。

4.4.2 测试方法:在配气柜中,配制约  $2 \times \text{TWA}$  的待测物标准气,在相对湿度  $\geq 80\%$ ,在适宜的风速条件下,同时放入 30 个无泵型采样(检测)器,分别于 0.5 h,1 h,3 h,5 h 和 8 h 取出,每次 6 个,分别测定吸附(吸收)的待测物量;按式(4)计算回收率。回收率  $\geq 95\%$  的浓度范围确定为采样范围。

$$k = \frac{m}{c \times r \times t} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中： $k$ ——回收率；

$m$ ——测得收集介质上待测物的量；

$c$ ——标准气浓度；

$r$ ——采样速度；

$t$ ——采样时间。

4.5 最短采样时间 指无泵型采样(检测)器从开始采样到采样流量达到稳定所需的时间。

4.5.1 要求:无泵型采样(检测)器的最短采样时间宜越短越好。

4.5.2 测试方法:同吸附容量。在图中曲线起始的弯曲部分所对应的时间为最短采样时间。

4.6 解吸效率 用固体吸附剂作为收集介质的无泵型采样器必须测试其解吸效率,更换固体吸附剂时和每次使用无泵型采样器前都应测试。

4.6.1 要求:解吸效率最好应 $\geq 90\%$ ,不应 $< 75\%$ ;6次测定的相对标准偏差不应 $> 7\%$ 。若解吸效率在 $75\% \sim 90\%$ 之间,应在计算测定结果时除以解吸效率。

4.6.2 测试方法:研制时和使用前分别采用下列测试方法:

4.6.2.1 研制时:取18份使用的固体吸附介质,分为3组,每组6份,分别加上一定量[一般为 $0.5$ 、 $1$ 和 $2 \times (\text{TWA} \times \text{采样流量} \times \text{采样时间})$ ]的待测物标准溶液,其体积应 $< 10 \mu\text{L}$ 。密闭放置24 h后,分别进行解吸测定,计算解吸效率和相对标准偏差。

4.6.2.2 使用前:取12个无泵型采样器,各放入一张滤纸,分为4组,分别加入 $0$ 、 $0.5$ 、 $1$ 和 $2 \times (\text{TWA} \times \text{采样流量} \times \text{采样时间})$ 的待测物量于滤纸上,密闭放置24 h后,取去滤纸。分别解吸和测定固体吸附剂上的待测物量,计算解吸效率和相对标准偏差。

4.7 用前稳定性 指无泵型采样(检测)器在制作后其采样(检测)性能保持不变的时间,即放置后测定结果的均值与制作当天测定结果的均值相差不大于 $\pm 10\%$ 的最长时间。

4.7.1 要求:无泵型采样(检测)器的空白值应为零,或有一个不影响检测的稳定的低空白值。在室温下保存,用前稳定性不应少于30天,最好在一年以上。

4.7.2 测试方法:根据研制的无泵型采样(检测)器的性能,选择制成的当天和以后的适当时间,分别进行测试。测试时,随机取出12个完整包装的无泵型采样(检测)器,分成两组,一组作为空白直接测定,另一组不打开包装,放入待测物浓度约为 $2 \times \text{TWA}$ 的标准气中4 h,然后取出测定。比较两组的测定结果,不应有显著性差别。并将与制备当天的测定结果相差 $\leq \pm 10\%$ 的最长时间确定为用前稳定性。

4.8 样品稳定性 指无泵型采样(检测)器在采样后能够保持待测物浓度不变,即保持测定结果的变化 $\leq \pm 10\%$ 的时间。

4.8.1 要求:无泵型采样器的样品稳定性要求在14天以上。无泵型检测器需要有足够的稳定时间用于读数。

4.8.2 测试方法

4.8.2.1 无泵型采样器:在配气柜中,配制待测物浓度约为 $1 \times \text{TWA}$ 的标准气,在适宜的风速条件下,同时放入3组无泵型采样器,每组6个,采样4 h后取出。第一组在当天测定,另两组在室温或适宜的条件下保存,分别采样4 h后取出。第一组在当天测定,另两组在室温或适宜的条件下保存,分别在14天和更长时间内进行测定,将测定结果与第一组的测定结果比较,变化 $\leq \pm 10\%$ 的时间确定为样品稳定期。

4.8.2.2 无泵型检测器:在配气柜中,配制待测物浓度约为 $1 \times \text{TWA}$ 的标准气,在适宜的风速条件下,同时放入6个无泵型检测器,采样4 h后取出;分别在不同时间读数,求出平均值,读数为最大而且变化 $\leq \pm 10\%$ 所保持的时间确定为读数的稳定时间。

4.9 准确度和精密度

4.9.1 要求:在采样范围内,在95%置信水平下,无泵型采样(检测)器的检测偏差应为参考值的 $\pm 25\%$ ,总的相对标准偏差应 $\leq \pm 10\%$ 。

4.9.2 测试方法:在配气柜中,在适宜的风速条件下,配制待测物浓度为  $0.5 \times \text{TWA}$ 、 $1 \times \text{TWA}$  和  $2 \times \text{TWA}$  的标准气,每个浓度水平放入 6 个无泵型采样(检测)器,采样 4~8 h 后取出测定,计算平均偏差和总相对标准偏差。

4.9.2.1 平均偏差的计算:先计算每个浓度水平的测定均值( $\bar{X}$ )、标准偏差( $s$ )和相对标准偏差( $s_r$ ),由式(5)、(6)和(7)分别计算无泵型采样(检测)器测得的待测物的理论值( $X_s$ )、偏差( $b$ )和平均偏差( $\bar{b}$ )。

$$X_s = U \times c \times t \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$b = \frac{\bar{X} - X_s}{X_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\bar{b} = \frac{b_1 \times n_1 + b_2 \times n_2 + \dots + b_i \times n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:  $U$ ——采样流量;  
 $c$ ——待测物浓度;  
 $t$ ——采样时间;  
 $n_i$ ——样品数。

4.9.2.2 总相对标准偏差的计算:先计算每个浓度水平测定值的相对标准偏差( $s_r$ ),再由式(8)计算总相对标准偏差( $S_r$ )。

$$S_r = \left[ \frac{(n_1 - 1)s_{r1}^2 + (n_2 - 1)s_{r2}^2 + \dots + (n_i - 1)s_{ri}^2}{\Sigma(n - 1)} \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:  $n_i$ ——样品数。

## 5 环境因素影响的试验

### 5.1 风速

5.1.1 要求:风速在  $0.1 \sim 0.6 \text{ m/s}$  的条件下,无泵型采样(检测)器的回收率应  $\geq 95\%$ 。

5.1.2 测试方法:在配气柜中,配制待测物浓度为  $1 \times \text{TWA}$  的标准气,在不同风速下,各放入 6 个无泵型采样(检测)器,采样 4 h 后取出,分别测定,计算平均回收率;回收率  $\geq 95\%$  的风速确定为适宜风速。

### 5.2 温度

5.2.1 要求:确定温度是否对无泵型采样(检测)器的采样流量有影响,如果有影响,则确定适用的温度范围或求出修正系数。

5.2.2 测试方法:在配气柜中,配制待测物浓度为  $2 \times \text{TWA}$  的标准气;在适宜的风速条件下,在  $10 \text{ C}$  和  $40 \text{ C}$  下,各放入 6 个无泵型采样(检测)器,采样 4 h 后取出,分别测定,计算平均回收率;经  $t$  检验,若无显著性差异,则表明温度对无泵型采样(检测)器的采样流量没有影响;若有显著性差异,则将回收率  $\geq 95\%$  的温度范围确定为适宜的温度范围,或求出温度对采样流量的修正系数。

### 5.3 湿度

5.3.1 要求:确定湿度是否对无泵型采样(检测)器的采样流量有影响,如果有影响,则确定适用的湿度范围或求出修正系数。

5.3.2 测试方法:在配气柜中,配制待测物浓度为  $2 \times \text{TWA}$  的标准气;在适宜的风速条件下,在相对湿度为  $40\%$  和  $80\%$  下,各放入 6 个无泵型采样(检测)器,采样 4 h 后取出,分别测定,计算平均回收率;经  $t$  检验,若无显著性差异,则表明湿度对无泵型采样(检测)器的采样流量没有影响;若有显著性差异,则将回收率  $\geq 95\%$  的湿度范围确定为适宜的湿度范围,或求出湿度对采样流量的修正系数。

### 5.4 温度和湿度的联合作用

5.4.1 要求:当温度和湿度对无泵型采样(检测)器的采样流量有联合作用时,应确定联合作用的程度。

测试方法:在配气柜中,配制待测物浓度为  $2 \times \text{TWA}$  的标准气;在适宜的风速条件下,在温度为  $10 \text{ C}$  和  $40 \text{ C}$ 、相对湿度为  $40\%$  和  $80\%$  下,分别采样检测 4 次,每次放入 6 个无泵型采样(检测)器,采样

2 h 后取出,分别测定,计算平均回收率。经统计检验,若无显著性差异,则表明温度和湿度对无泵型采样(检测)器的采样流量没有影响;若有显著性差异,则将回收率 $\geq 95\%$ 的温度和湿度范围确定为适宜的温度和湿度范围。

## 6 共存物的干扰试验

6.1 要求:有干扰物共存时,测定的回收率应 $\geq 90\%$ 。

6.2 测试方法:在配气柜中,配制待测物浓度为 $2 \times \text{TWA}$ 的标准气,并含有高低两个浓度的共存物;在适宜的风速条件下,各放入6个无泵型采样(检测)器,采样4 h后取出,分别测定,计算平均回收率。经 $t$ 检验,若无显著性差异,则表明干扰物对无泵型采样(检测)器的测定没有影响;若有显著性差异,则将回收率 $\geq 95\%$ 的干扰物浓度确定为干扰物允许浓度。

## 7 对比试验

7.1 要求:研制的无泵型采样(检测)器必须与标准方法或经过验证的有泵型采样(检测)器进行对比实验,结果经 $t$ 检验应无显著性差异。

7.2 测试方法:在配气柜中,配制待测物浓度为 $2 \times \text{TWA}$ 的标准气,在适宜的风速条件下,同时放入6个无泵型采样(检测)器和6个有泵型采样(检测)器,采样2 h后取出,分别测定,对测定结果进行 $t$ 检验,若无显著性差异,则表明无泵型采样(检测)器是可用的;若有显著性差异,则不能使用。

## 8 现场应用实验

8.1 要求:研制的无泵型采样(检测)器必须在待测物的生产或使用现场与标准方法或经过验证的有泵型采样(检测)器进行对比实验,实验结果经 $t$ 检验应无显著性差异。

8.2 佩戴实验:在不同浓度的待测物作业场所,由作业人员佩戴研制的无泵型采样(检测)器,观察其实用性。

## 9 验证试验

9.1 新研制无泵型采样(检测)器时,必须由1~2个同级或上级实验室进行验证试验,提出验证报告。引进无泵型采样(检测)器,在不改变其结构和收集介质时,只需由负责引进的实验室作验证实验,提出验证报告。

9.2 验证方法:由研制无泵型采样(检测)器的实验室提供所研制的无泵型采样(检测)器和有关资料给负责验证的实验室;验证实验室按照本标准的规定和要求进行验证实验。

9.3 验证内容:包括对比试验和现场应用试验。