

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.78—2007

代替 GBZ/T 160.78—2004

工作场所空气有毒物质测定 拟除虫菊酯类农药

Determination of pyrethriod pesticides
in the air of workplace

2007-06-13 发布

2007-11-30 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》制定本标准。

本标准代替 GBZ/T160.78—2004,自本标准实施之日起,GBZ/T160.78—2004 同时废止。

本标准与 GBZ/T160.78—2004 相比主要修改如下:

——将标准的名称改为工作场所空气有毒物质测定拟除虫菊酯类农药;增加了氰戊菊酯的测定方法。

本标准由卫生部职业卫生标准专业委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准的主要起草单位和主要起草人:

——溴氰菊酯和氰戊菊酯的溶剂解吸-气相色谱法

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、南京医科大学。

主要起草人:徐伯洪、韩克勤、翟为雷。

——溴氰菊酯和氯氰菊酯的高效液相色谱法

主要起草单位:广东省职业病防治院。

主要起草人:黄淑莲、叶能权。

——氰戊菊酯的高效液相色谱测定方法

主要起草单位:广东省职业病防治院。

主要起草人:黄淑莲、叶能权。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:

GB 16186—1996;

GB 16200—1996;

WS/T 146~WS/T 147—1999;

GBZ/T 160.78—2004。

工作场所空气有毒物质测定 拟除虫菊酯类农药

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中拟除虫菊酯类农药浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中拟除虫菊酯类农药(溴氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯)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 工作场所空气中有害物质监测的采样规范。

3 溴氰菊酯和氰戊菊酯的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的溴氰菊酯和氰戊菊酯用聚氨酯泡沫塑料采集,正己烷解吸后进样,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 采样管:在长 60mm,内径 10mm 的玻璃管内,装两段聚氨酯泡沫塑料圆柱,其间间隔 2mm。聚氨酯泡沫塑料圆柱高 20mm,直径 12mm;使用前,先用洗净剂洗净,再用己烷浸泡过夜,并洗涤至无干扰色谱峰,干燥后装入玻璃管内待用。

3.2.2 空气采样器:流量 0L/min~5L/min。

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,电子捕获检测器(⁶³Ni 源)。

仪器操作参考条件:

色 谱 柱:1.5m \times 4mm,OV-101:Chromosorb WAW DMCS=3:100;

柱 温:240 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:250 $^{\circ}$ C;

检测室温度:310 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:50mL/min。

3.3 试剂

3.3.1 正己烷。

3.3.2 OV-101:色谱固定液。

3.3.3 Chromosorb WAW DMCS,60 目~80 目。

3.3.4 标准溶液:于 10mL 容量瓶中,加少量己烷,准确称量后,加入一定量的溴氰菊酯或氰戊菊酯(色谱纯),再准确称量,加正己烷至刻度;由 2 次称量之差计算溶液的浓度,为标准贮备液。临用前,用正己烷稀释成 0.10 μ g/mL 溴氰菊酯和氰戊菊酯标准溶液。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 短时间采样:在采样点,用采样管以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 3.4.2 长时间采样:在采样点,用采样管以 1L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 3.4.3 个体采样:在采样点,将采样管佩戴在采样对象的前胸上部,尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 3.4.4 样品空白:将采样管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。采样后,封闭采样管的进出气口,置清洁容器内运输和保存。在室温下可保存 7d。

3.5 分析步骤

- 3.5.1 样品处理:将采过样的聚氨酯泡沫塑料放入溶剂解吸瓶中,加入 2.0mL 己烷,用玻璃棒将聚氨酯泡沫塑料投入己烷中,解吸 30min,摇匀,解吸液供测定。若解吸液中待测物的浓度超过测定范围,可用己烷稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 3.5.2 标准曲线的绘制:用正己烷稀释标准溶液成 0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.050 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溴氰菊酯标准系列,0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.040 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.080 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氰戊菊酯标准系列。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相应的溴氰菊酯或氰戊菊酯浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)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提取液;测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

3.6 计算

- 3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

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

式中:

- V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L);
- V ——采样体积的数值,单位为升(L);
- t ——采样点的温度数值,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$);
- p ——采样点的大气压数值,单位为千帕(kPa)。

- 3.6.2 按式(2)计算空气中溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度。

$$C = \frac{2c}{V_0 D} \quad (2)$$

式中:

- C ——空气中溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);
- c ——测得的洗脱液中溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- 2 ——洗脱液的体积数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L);
- D ——洗脱效率,单位为%。

- 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:溴氰菊酯为 0.002 $\mu\text{g}/\text{mL}$,氰戊菊酯为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。最低检出浓度:溴氰菊酯为 $8 \times 10^{-5} \text{mg}/\text{m}^3$,氰戊菊酯为 $4.4 \times 10^{-4} \text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 45L 空气样品计)。测定范围:溴氰菊酯为 0.002 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,氰戊菊酯为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 3.7.2 本法可采用相应的毛细管色谱柱。

4 溴氰菊酯和氰戊菊酯的高效液相色谱法

4.1 原理

空气中的溴氰菊酯或氰戊菊酯用玻璃纤维滤纸采集,甲醇洗脱后进样,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 玻璃纤维滤纸。
- 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 0L/min~5L/min。
- 4.2.5 具塞离心管:5mL。
- 4.2.6 微量注射器:10 μ L。
- 4.2.7 高效液相色谱仪,紫外光检测器。

仪器操作参考条件:

色谱柱:200mm \times 4.6mm, ODS₂

波长:254nm;

流动相:甲醇:水=95:5;

流量:1.0mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 甲醇:色谱纯。

4.3.2 标准溶液

4.3.2.1 溴氰菊酯标准溶液:准确称取 0.0300g 溴氰菊酯(色谱纯),用少量丙酮溶解后,定量转移入 10mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,此溶液为 3.0mg/mL 标准贮备液。临用前,用甲醇稀释成 100.0 μ g/mL 溴氰菊酯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.3.2.2 氯氰菊酯标准溶液:在 10mL 容量瓶中,加入少量甲醇,准确称量后,加入数滴氯氰菊酯(色谱纯),再准确称量,用甲醇稀释至刻度。由 2 次称量之差计算溶液的浓度,作为标准贮备液。临用前,用甲醇稀释成 100.0 μ g/mL 氯氰菊酯标准溶液。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,用装有玻璃纤维滤纸的采样夹,以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.2 长时间采样:在采样点,用装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 4.4.3 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,尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 4.4.4 样品空白:将装好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,放入清洁的具塞离心管中,置清洁容器内运输和保存。样品可保存 7d。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:向装有采过样玻璃纤维滤纸的具塞离心管中,加入 3.0mL 甲醇,用玻璃棒将滤纸捣碎;浸泡 20min,离心后,上清液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用甲醇稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:用甲醇稀释标准溶液成 0.0 μ g/mL、4.0 μ g/mL、6.0 μ g/mL、8.0 μ g/mL、10.0 μ g/mL 和 20.0 μ g/mL 溴氰菊酯标准系列,0.0 μ g/mL、5.0 μ g/mL、10.0 μ g/mL、15.0 μ g/mL、20.0 μ g/mL 和 25.0 μ g/mL 氯氰菊酯标准系列;参照仪器操作条件,将仪器调节至最佳测定状态,进样 20 μ L,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相应的待测物浓度(μ g/mL)绘制标准曲线。

4.5.3 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,测得峰面积值后,由标准曲线得溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

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)计算空气中溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度。

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

式中:

C——空气中溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c——测得的洗脱液中溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V——洗脱液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(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:溴氰菊酯为 $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$,氯氰菊酯为 $0.11\mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度:溴氰菊酯为 $0.013\text{mg}/\text{m}^3$,氯氰菊酯为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 45L 空气样品计)。测定范围:溴氰菊酯为 $0.2\mu\text{g}/\text{mL} \sim 20\mu\text{g}/\text{mL}$,氯氰菊酯为 $0.11\mu\text{g}/\text{mL} \sim 25\mu\text{g}/\text{mL}$;相对标准偏差:溴氰菊酯为 3.8%~5.9%,氯氰菊酯为 2.4%~8.4%。

4.7.2 本法的采样效率均为 100%。平均洗脱效率为 97.9%。

5 氰戊菊酯的高效液相色谱测定方法

5.1 原理

空气中的氰戊菊酯用玻璃纤维滤纸采集,甲醇洗脱,BDS-C18 柱分离,高效液相色谱测定的紫外检测器检测,以保留时间定性,峰面积或峰高定量。

5.2 仪器

5.2.1 采样器:流速 $0\text{L}/\text{min} \sim 10\text{L}/\text{min}$ 。

5.2.2 采样滤料:玻璃纤维滤纸。

5.2.3 磨沙刻度离心管:5mL

5.2.4 微量注射器:50 μL ,10 μL 。

5.2.5 液相色谱仪:紫外检测器。

仪器操作参考条件:

色谱柱:200mm \times 4.6mm \times 5 μm BDS-C18;

波长:220nm;

流动相:甲醇:水=95:5;

流速:1.0mL/min;

5.3 试剂

实验用水均为重蒸馏水。

5.3.1 甲醇:色谱醇。

5.3.2 流动相:甲醇:水=95:5。

5.3.3 标准溶液:在 10mL 的容量瓶中,准确称取一定量的氰戊菊酯(色谱纯),用甲醇稀释至刻度,混匀。计算氰戊菊酯浓度。

5.4 样品的采集、运输和保存

5.4.1 短时间采样:将装好玻璃纤维滤纸的采样夹,以 5L/min 流量采集 15min 空气样品。

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

5.4.3 个体采样:将装好玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹佩带在采样对象的前胸上部。尽量接近呼吸带,以1L/min流量采集2h~8h空气样品。

5.4.4 样品空白:将玻璃纤维滤纸带到采样现场,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,将滤纸的接样面朝里对折2次,放入清洁的容器中运输和保存。在室温下,样品可保存7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:将采过样的玻璃纤维滤纸放到离心管中,加入5.0mL甲醇,浸泡20min,摇匀,离心后取上清液20 μ L,供分析。

5.5.2 标准曲线的绘制:取5个容量瓶,用甲醇稀释标准溶液配成5.0 μ g/mL、10.0 μ g/mL、25.0 μ g/mL、35.0 μ g/mL和50.0 μ g/mL氰戊菊酯的标准系列。参考仪器操作条件,将色谱仪调节到最佳测定状态,分别取20 μ L进样,测定标准系列,每个浓度重复3次,以测的峰面积(或峰高)对浓度(μ g/mL)为绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定:在标准系列测定的同样条件下,分别测定样品和样品空白,以测得的样品的峰面积(或峰高)后,由标准曲线查得氰戊菊酯的浓度(μ g/mL)。

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)计算空气氰戊菊酯的浓度。

$$c = \frac{(c_1 + c_2)V}{V_0 D} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c ——空气中氰戊菊酯的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c_1, c_2 ——测得的样品前、后玻璃纤维滤纸洗脱液中氰戊菊酯的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——洗脱液的体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积的数值,单位为升(L);

D ——洗脱效率,单位为%。

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0.06 $\mu\text{g}/\text{mL}$,最低检出浓度为0.004 mg/m^3 (以采集75L空气样品计)。

5.7.2 本法线性范围为0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,当浓度在5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,本法的相对标准偏差分别为3.3%、0.9%、1.7%和1.5%。

5.7.3 本法的平均采样效率为100%(氰戊菊酯的浓度0.006 mg/m^3 ~2.690 mg/m^3)。

5.7.4 氰戊菊酯的浓度为3.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,平均洗脱效率为92.6%~95.0%,空气样品在室温下可保存7d。

5.7.5 氯菊酯对测定无干扰。