

C 52

**GBZ**

**中华人民共和国国家职业卫生标准**

GBZ/T 160.44 - 2004

---

**工作场所空气中  
多环芳香烃化合物的测定方法**

Methods for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons  
in the air of workplace

2004年5月21日发布

2004年12月1日实施

中华人民共和国卫生部 发布

GBZ/T 160.44 - 2004

## 前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中多环芳烃化合物[包括萘(Naphthalene)、萘烷(Decaline)、四氢化萘(Tetraline)、蒽(Anthracene)、菲(Phenanthrene)、苯并芘(Benzo[a]pyrene)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB/T 16056-1995、WS/T 172 - 1999、WS/T 171-1999、WS/T 15 - 1996。

本标准首次发布于1995年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:本溪钢铁公司劳动卫生研究所、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

本标准主要起草人:曲正和、线引林和王敢峰。

# 工作场所空气中 多环芳香烃化合物的测定方法

## 1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中多环芳香烃化合物的方法。

本标准适用于工作场所空气中多环芳烃化合物浓度的测定。

## 2 规范性引用

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 萘、萘烷和四氢化萘的溶剂解吸 - 气相色谱法

### 3.1 原理

空气中的萘、萘烷和四氢化萘用活性炭管采集，溶剂解吸后进样，经色谱柱分离，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。

### 3.2 仪器

3.2.1 活性炭管，溶剂解吸型，内装100mg/50mg 活性炭。

3.2.2 空气采样器，流量0~500ml/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶，5ml。

3.2.4 微量注射器，10 $\mu$ l。

3.2.5 气相色谱仪，氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色 谱 柱1（用于萘的测定）：2m $\times$ 4mm，聚乙二醇20M:阿皮松L:Chromosorb WAW DMCS = 5:10:100；

色 谱 柱2（用于萘烷和四氢化萘的测定）：2m $\times$ 4mm，阿皮松L:6201担体 = 15:100；

柱 温：150 ；

汽化室温度：180 ；

检测室温度：200 ；

载气（氮气）流量：35ml/min。

### 3.3 试剂

3.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰色谱峰。

3.3.2 聚乙二醇20M 和阿皮松L，色谱固定液。

3.3.3 6201担体和Chromosorb WAW DMCS，色谱担体，60~80目。

3.3.4 标准溶液：准确称量0.0100g 萘、萘烷或四氢化萘，溶于二硫化碳中，定量转移入10ml 容量瓶中，稀释至刻度，此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用二硫化碳稀释成200 $\mu$ g/ml 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，打开活性炭管两端，以200ml/min 流量采集15min 空气样品。

3.4.2 长时间采样：在采样点，打开活性炭管两端，以50ml/min 流量采集2~8h 空气样品。

3.4.3 个体采样：在采样点，打开活性炭管两端，佩戴在采样对象前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，

以50ml/min 流量采集2~8h 空气样品。

采样后，立即封闭采样管两端，置于清洁容器内运输和保存。在室温下，萘样品可保存3d，萘烷和四氢化萘样品可保存5d。

### 3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将活性炭管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：将采过样的前后段活性炭分别放入溶剂解吸瓶中，加入1.0ml 二硫化碳，轻摇后，解吸30min，解吸液供测定。若浓度超过测定范围，可用二硫化碳稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：用二硫化碳分别稀释标准溶液成0.0、2.0、5.0、10.0、25.0、40.0 $\mu\text{g/ml}$  萘；0.0、10.0、50.0、100、150、200 $\mu\text{g/ml}$  萘烷或四氢化萘标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，分别进样2.0 $\mu\text{l}$ ，测定各标准系列。每个浓度重复测定三次。以测得的峰高或峰面积均值分别对相应的萘、萘烷或四氢化萘浓度( $\mu\text{g/ml}$ )绘制标准曲线。

3.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照解吸液，测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得萘、萘烷或四氢化萘的浓度( $\mu\text{g/ml}$ )。

### 3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积：

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

式中： $V_0$  — 标准采样体积，L；

$V$  — 采样体积，L；

$t$  — 采样点的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

$P$  — 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中萘、萘烷或四氢化萘的浓度：

$$C = \frac{v(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots (2)$$

式中： $C$  — 空气中萘、萘烷或四氢化萘的浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$c_1$ 、 $c_2$  - 测得解吸液中萘、萘烷或四氢化萘的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$v$  - 解吸液的体积，ml；

$V_0$  — 标准采样体积，L；

$D$  - 解吸效率，%。

3.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

### 3.7 说明

3.7.1 本法的检出限：萘为1 $\mu\text{g/ml}$ ，萘烷和四氢化萘为2.5 $\mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度：萘为0.3 $\text{mg/m}^3$ ，萘烷和四氢化萘为0.8 $\text{mg/m}^3$ （以采集3L空气样品计）。测定范围：萘为1~40 $\mu\text{g/ml}$ ，萘烷和四氢化萘为2.5~200 $\mu\text{g/ml}$ 。相对标准偏差：萘为0.8%~4.4%，萘烷和四氢化萘为1.1%~3.8%。

3.7.2 本法的穿透容量：100mg活性炭对萘、萘烷和四氢化萘大于3mg。平均解吸效率为98%。

3.7.3 本法测定萘，可以将炼焦厂空气中共存物与萘很好分离。如果在使用纯萘的工作场所，也可使用阿皮松L柱或聚乙二醇20M柱。因萘烷有顺反式两种异构体，在阿皮松柱上，反式先于顺式出峰，计算时应将两峰相加。

3.7.4 本法可采用相应的毛细管柱进行测定。

## 4 萘、菲和3,4-苯并(a)芘的高效液相色谱法

### 4.1 原理

空气中气溶胶态的萘、菲和3,4-苯并(a)芘用玻璃纤维滤纸采集，溶剂洗脱后进样，经色谱柱分

离，紫外光或荧光检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

## 4.2 仪器

- 4.2.1 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0~3L/min 和0~30L/min。
- 4.2.5 具塞试管，10ml。
- 4.2.6 索氏提取器。
- 4.2.7 K-D浓缩器或旋转蒸发器。
- 4.2.8 微量注射器，10 $\mu$ l。
- 4.2.9 高效液相色谱仪。

### 仪器操作条件

色 谱 柱：150mm  $\times$  4.6mm  $\times$  5 $\mu$ m，ODS；  
柱 温：25 ；  
紫外检测器：波长254nm；  
荧光检测器：激发波长为365nm，发射波长为405nm；  
流 动 相：甲醇:水 = 85:15；  
流动相流量：1ml/min。

## 4.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

- 4.3.1 甲醇，优级纯。
- 4.3.2 苯，优级纯。
- 4.3.3 二甲基甲酰胺，优级纯。
- 4.3.4 环己烷。
- 4.3.5 二氯甲烷。
- 4.3.6 标准溶液：
  - 4.3.6.1 蒽或非标准溶液：准确称量50mg 蒽或非，溶于少量苯，定量转移入50ml 容量瓶中，加甲醇至刻度，为标准贮备液。临用前，用甲醇稀释成5.0 $\mu$ g/ml 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。
  - 4.3.6.2 3,4-苯并(a)芘标准溶液：准确称量10mg 3,4-苯并(a)芘，溶于少量二甲基甲酰胺（或苯），定量转移入10ml 容量瓶中，并稀释至刻度，为标准贮备液。临用前，用甲醇稀释成1.0 $\mu$ g/ml 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，打开装好玻璃纤维滤纸的采样夹，以25L/min 流量采集15min 空气样品。
- 4.4.2 长时间采样：在采样点，打开装好玻璃纤维滤纸的采样夹，以1L/min 流量采集4~8h 空气样品。
- 4.4.3 个体采样：在采样点，打开装好玻璃纤维滤纸的采样夹，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4~8h 空气样品。

采样后，立即封闭采样夹进出气口，置清洁容器内运输和保存。样品在冰箱内可保存7d。

## 4.5 分析步骤

- 4.5.1 对照试验：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，作为样品的空白对照。
- 4.5.2 样品处理：
  - 4.5.2.1 蒽或非的样品处理：将采过样的玻璃纤维滤纸放入具塞试管中，加入10ml 二氯甲烷；于5~10 洗脱4h，其间振摇数次。洗脱液供测定。若浓度超过测定范围，可用二氯甲烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.2.2 3,4-苯并(a)芘样品的处理：将采过样的玻璃纤维滤纸，放入具塞三角瓶内，加入10ml 环己烷浸泡，放在超声水浴中提取20min，倒出提取液，再加入新鲜的环己烷进行超声提取，如此重复3~4次，至提取液无色为止，合并提取液。将提取液用K-D浓缩器或旋转蒸发器，在低于50℃减压蒸出溶剂，浓缩到一定体积，转移到离心管内，用环己烷定容至2ml；加入约0.2g 碱性氧化铝，摇匀。离心5min，取上清液测定。若浓度超过测定范围，可用环己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.3 标准曲线的绘制：

4.5.3.1 蒽或菲的标准曲线：参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳测定状态，用微量注射器分别取0、5、10和20 $\mu$ l 蒽或菲标准溶液(相当于0、25、50和100ng蒽或菲)，进样测定。用紫外检测器检测。每个浓度重复测定3次。以测得的峰高或峰面积均值分别对相应的蒽或菲含量(ng)绘制标准曲线。

4.5.3.2 3,4-苯并(a)芘的标准曲线：参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳测定状态，用微量注射器分别取0、5、10和20 $\mu$ l 3,4-苯并(a)芘标准溶液[相当于0、5、10、和20ng 3,4-苯并(a)芘]，进样测定，用荧光检测器检测。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3,4-苯并(a)芘含量(ng)绘制标准曲线。

4.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照洗脱液，测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得待测物含量(ng)。

## 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)计算空气中蒽或菲的浓度：

$$C = \frac{10m}{V_0 v D} \dots\dots (3)$$

式中：C — 空气中蒽和菲的浓度，mg/m<sup>3</sup>；

10 - 洗脱液的体积，ml；

m — 测得洗脱液中蒽和菲的含量，ng；

v - 样品的进样体积， $\mu$ l；

V<sub>0</sub> — 标准采样体积，L；

D - 洗脱效率，%。

4.6.3 按式(4)计算空气中3,4-苯并(a)芘的浓度：

$$C = \frac{2m}{V_0 v D} \dots\dots (4)$$

式中：C — 空气中3,4-苯并(a)芘的浓度，mg/m<sup>3</sup>；

2 - 浓缩后样品溶液的体积，ml；

m — 测得洗脱液中3,4-苯并(a)芘的含量，ng；

v - 样品的进样体积， $\mu$ l；

V<sub>0</sub> — 标准采样体积，L；

D - 洗脱效率，%。

4.6.4 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

## 4.7 说明

4.7.1 本法的检出限：蒽和菲为0.5 $\mu$ g/ml，3,4-苯并(a)芘为0.01 $\mu$ g/ml；最低检出浓度：蒽和菲为0.01mg/m<sup>3</sup>，3,4-苯并(a)芘为5 $\times 10^{-5}$ mg/m<sup>3</sup>(以采集375L空气样品计)。测定范围：蒽和菲为0.5~100 $\mu$ g/ml，3,4-苯并(a)芘为0.01~1 $\mu$ g/ml；相对标准偏差：蒽和菲为0.5%~4.9%，3,4-苯并(a)芘为3.1%~9.5%。

4.7.2 平均洗脱效率>93%。

4.7.3 当现场存在蒸气态的蒽、菲或3,4-苯并(a)芘时，应用玻璃纤维滤纸和GDX-101串连采样。

4.7.4 蒽和菲是同分异构体，本法可以将它们分离。