

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.48—2017

代替 GBZ/T 160.32—2004

---

### 工作场所空气有毒物质测定 第 48 部分：臭氧和过氧化氢

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 48: Ozone and hydrogen peroxide

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48部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.32—2004《工作场所空气有毒物质测定 氧化物》。

本部分与GBZ/T 160.32—2004相比，主要修改如下：

——修改了标准名称；

——过氧化氢的溶液吸收-硫酸氧钛分光光度法更新了显色试剂；

——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：

——臭氧的溶液吸收-丁子香酚分光光度法

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。

主要起草人：黄雪祥。

——过氧化氢的溶液吸收-硫酸氧钛分光光度法

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、天津市疾病预防控制中心。

主要起草人：徐伯洪、肖宏瑞、王延让、张昊。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16024—1995；

——WS/T 132—1999；

——GBZ/T 160.32—2004。

# 工作场所空气有毒物质测定

## 第 48 部分：臭氧和过氧化氢

### 1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中臭氧的溶液吸收-丁子香酚分光光度法和过氧化氢的溶液吸收-硫酸氧钛分光光度法。

本部分适用于工作场所空气中臭氧和过氧化氢浓度的检测。

### 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，仅所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 臭氧和过氧化氢的基本信息

臭氧和过氧化氢的基本信息见表1。

表1 臭氧和过氧化氢的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
臭氧 (Ozone)	10028-15-6	O <sub>3</sub>	48
过氧化氢 (Hydrogen peroxide)	7722-84-1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34

### 4 臭氧的溶液吸收-丁子香酚分光光度法

#### 4.1 原理

空气中臭氧与丁子香酚反应生成甲醛，甲醛与二氯亚硫酸汞钠及盐酸副玫瑰苯胺反应生成紫红色化合物，用分光光度计在560 nm 波长下测定吸光度，进行定量。

#### 4.2 仪器

4.2.1 大气泡吸收管。

4.2.2 空气采样器，流量范围为 0 L/min~5 L/min。

- 4.2.3 具塞比色管，10 mL。  
 4.2.4 恒温水浴箱。  
 4.2.5 分光光度计，具 1 cm 比色皿。

### 4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。  
 4.3.2 丁子香酚（4-烯丙基-2-甲氧基苯酚）：临用前，通过亚硫酸钠结晶柱（6 mm×80 mm）提纯。  
 4.3.3 四氯汞钠溶液：1.36 g 氯化汞和 0.58 g 氯化钠溶于 100 mL 水中。  
 4.3.4 二氯亚硫酸汞钠溶液：0.12 g 无水亚硫酸钠溶于 100 mL 四氯汞钠溶液中，应在 24 h 内使用。  
 4.3.5 盐酸副玫瑰苯胺溶液：0.16 g 盐酸副玫瑰苯胺溶于 24 mL 盐酸（ $\rho_{20}=1.18$  g/mL）中，加水至 100 mL。  
 4.3.6 标准溶液：取 2.8 mL 甲醛（含量 36%~38%），用水稀释至 1000 mL。标定后，稀释成 100.0  $\mu\text{g/mL}$  标准贮备液。置于冰箱内保存可使用 3 个月。临用前，用水稀释成 5.0  $\mu\text{g/mL}$  甲醛标准溶液。或用水稀释国家认可的甲醛标准溶液配制。

### 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，串联两支大气泡吸收管，前管装 1 mL 丁子香酚，后管装 10.0 mL 水，以 2.0 L/min 流量采集  $\leq 15$  min 空气样品。采样后，立即封闭吸收管的进出气口；置于清洁的容器中运输和保存。样品应在 24h 内测定。  
 4.4.3 样品空白：在采样点，打开装 10.0 mL 水的大气泡吸收管的进出气口，并立即封闭，然后与样品一起运输、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：用吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次后，取 5.0 mL 样品溶液于具塞比色管中，供测定。  
 4.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞比色管，分别加入 0.0 mL~2.0 mL 甲醛标准溶液，各加水至 5.0 mL，配成 0.0  $\mu\text{g/mL}$ ~2.0  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围的甲醛标准系列。向各标准管中加入 0.5 mL 二氯亚硫酸汞钠溶液，摇匀，加入 0.5 mL 盐酸副玫瑰苯胺溶液，摇匀；置 30℃ 水浴中 20 min 后，用分光光度计在 560 nm 波长下，分别测定标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的甲醛浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应  $\geq 0.999$ 。  
 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，测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中甲醛的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若样品溶液中甲醛浓度超过测定范围，用水稀释后测定，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）计算空气中臭氧的浓度：

$$C = \frac{10C_0}{V_0} \times 2.46 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$C$  ——空气中臭氧的浓度，单位为毫克每立方米（ $\text{mg/m}^3$ ）；

- 10 ——样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；  
 $C_0$  ——测得的样品溶液中甲醛的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；  
 2.46——由甲醛换算成臭氧的系数；  
 $V_0$  ——标准采样体积，单位为升（L）。

#### 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。本法的定量下限为  $0.06 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为  $0.06 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 2 \mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 30 L 空气样品计，最低定量浓度为  $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；平均相对标准偏差为 3.2%，平均采样效率 >90%。
- 4.7.2 本法采样流量对测定结果有影响，应加以控制。
- 4.7.3 亚硫酸钠在四氯化汞溶液中的含量对显色影响很大，50 mL 四氯化汞溶液中无水亚硫酸钠含量在 0.05 g~0.07 g 之间，显色较稳定，灵敏度较高。
- 4.7.4 显色温度对显色影响较大，应控制在  $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。
- 4.7.5 式（1）中的换算系数  $2.46 = 1.54 \times 48/30$ ，其中：48 为臭氧的分子量，30 为甲醛的分子量，1.54 为换算成中性碘化钾方法测定臭氧结果的系数。
- 4.7.6 空气中共存的氧化氮不干扰测定，若有甲醛共存时，可多串联 1 支吸收管以测定甲醛，由测定结果中减去。
- 4.7.7 甲醛的标定方法：取 20.0 mL 甲醛溶液于 250 mL 碘量瓶中，加入 20.0 mL 0.050 mol/L 碘溶液（溶解 12.7 g 升华碘和 30 g 碘化钾于水中，并稀释至 1000 mL）。加 15 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液，放置 15 min。加 20 mL 0.5 mol/L 硫酸溶液，放置 15 min。用 0.100 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1 mL 10 g/L 淀粉溶液，继续滴定至无色。同时以水代替甲醛溶液滴定，作为空白。按式（2）计算甲醛的量（mg）：

$$\text{甲醛} = \frac{1.5 \times (v_1 - v_2)}{20.0} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $v_1$  ——滴定空白时硫代硫酸钠溶液的用量，单位为毫升（mL）；  
 $v_2$  ——滴定甲醛溶液时硫代硫酸钠溶液的用量，单位为毫升（mL）；  
 1.5——1 mL 0.050 mol/L 碘溶液相当于甲醛的量，单位为毫克（mg）。

## 5 过氧化氢的溶液吸收-硫酸氧钛分光光度法

### 5.1 原理

空气中的蒸气态和雾态过氧化氢用装有硫酸氧钛溶液的多孔玻板吸收管采集，并反应生成黄色化合物，用分光光度计在 410 nm 波长下测量吸光度，进行定量。

### 5.2 仪器

- 5.2.1 多孔玻板吸收管。  
 5.2.2 空气采样器，流量范围为 0 L/min~2 L/min。  
 5.2.3 具塞刻度试管，10 mL。  
 5.2.4 分光光度计，具 1 cm 比色皿。

### 5.3 试剂

5.3.1 实验用水为去离子水，经煮沸放冷后使用，试剂为分析纯。

5.3.2 吸收液（硫酸氧钛溶液）：4 g 硫酸氧钛溶于 5 mL 硫酸（ $\rho_{20}=1.84$  g/mL）中，缓慢倒入约 80 mL 水中，放至室温后，用水定容至 100 mL。临用前，用水稀释 10 倍。

5.3.3 标准溶液：用水稀释 15 mL 30%（体积分数）过氧化氢至 250 mL。标定后，根据高锰酸钾溶液的用量计算出过氧化氢的浓度，为标准储备液。临用前，用水稀释成 100.0  $\mu\text{g/mL}$  过氧化氢标准溶液。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，用装有 10.0 mL 吸收液的多孔玻板吸收管，以 1.0 L/min 流量采集空气样品，当样品溶液呈现淡黄色时，立即停止采样，记录采样时间。采样后，立即封闭吸收管的进出气口，置清洁的容器内运输和保存。样品应在 24 h 内测定。

5.4.3 样品空白：在采样点，打开装有 10.0 mL 吸收液的多孔玻板吸收管的进出气口，并立即封闭，然后与样品一起运输、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：用吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次后，从进气管将样品溶液吹入具塞刻度试管中；取出 5.0 mL 样品溶液，置于另一具塞刻度试管中，加入 2.0 mL 水，混匀，供测定。

5.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞比色管，分别加入 0.0 mL~1.80 mL 过氧化氢标准溶液，各加水至 2.0 mL，分别加入 5.0 mL 吸收液，摇匀，配成 0.0  $\mu\text{g}$ ~180.0  $\mu\text{g}$  含量范围的过氧化氢标准系列。用分光光度计在 410 nm 波长下，分别测定标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的过氧化氢的含量（ $\mu\text{g}$ ）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 $\geq 0.999$ 。

5.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液；测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中过氧化氢的含量（ $\mu\text{g}$ ）。若样品溶液中过氧化氢浓度超过测定范围，可用吸收液稀释后测定，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（3）计算空气中过氧化氢的浓度：

$$C = \frac{2M}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$C$  ——空气中过氧化氢的浓度，单位为毫克每立方米（ $\text{mg/m}^3$ ）；

$M$  ——测得的5mL样品溶液中过氧化氢的含量（减去样品空白），单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$V_0$  ——标准采样体积，单位为升（L）。

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。本法的定量下限为 1.2  $\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 1.2  $\mu\text{g/mL}$ ~36  $\mu\text{g/mL}$ ；以采集 15 L 空气样品计，最低定量浓度为 0.8  $\text{mg/m}^3$ ；平均相对标准偏差 $< 4.1\%$ ，采样效率为 100%。

5.7.2 采样时，应注意观察样品溶液颜色的变化，当样品溶液开始变黄色时，应停止采样。

5.7.3 臭氧对本法有正干扰，低于  $3\text{mg}/\text{m}^3$  的二氧化硫不干扰本法。

5.7.4 过氧化氢的标定：

a) 试剂：

1) 硫酸溶液， $1\text{ mol}/\text{L}$ 。

2) 高锰酸钾标定溶液， $C(1/5\text{ KMnO}_4) = 0.1000\text{ mol}/\text{L}$ 。

b) 标定：

取出 $2.5\text{ mL}$ 过氧化氢溶液，于 $250\text{ mL}$ 锥形瓶中，加入 $20\text{ mL}$ 硫酸溶液，用高锰酸钾标定溶液滴定至溶液呈粉红色，保持 $30\text{ s}$ 。

c) 计算：按式（4）计算过氧化氢的浓度。

$$C = \frac{v \times C_0 \times 0.017}{V} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$C$  ——过氧化氢溶液的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

$v$  ——高锰酸钾标准溶液的用量，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$C_0$  ——高锰酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（ $\text{mol}/\text{L}$ ）；

$V$  ——过氧化氢溶液的用量，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$0.017$ ——每毫摩尔高锰酸钾相当于过氧化氢的量，单位为克每毫摩尔（ $\text{g}/\text{mmol}$ ）。