

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 025-2023

工作场所空气中矿物油雾的 红外分光光度法

Determination of mineral oil mist in workplace air by infrared spectrophotometry

2023-08-22 发布

2023-08-22 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院，参与制定单位有广州市职业病防治院、东莞市职业病防治中心、佛山市南海区疾病预防控制中心、佛山市职业病防治所和惠州市职业病防治院。

本技术指南主要起草人：王伟辉、吴川、杨展鸿、林佐侃、郭尧平、杨雪姬、唐斯、蔡小璇、兰红军、陈冠林、游慧圆、刘云富、吴邦华、戎伟丰。

工作场所空气中矿物油雾的红外分光光度法

1 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学因素矿物油雾的红外分光光度法。
本技术指南适用于工作场所空气中气溶胶态矿物油雾浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南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技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 原理

空气中气溶胶态的矿物油雾用玻璃纤维滤膜采集，用四氯化碳洗脱，洗脱液用红外分光光度法测定。矿物油雾含量由波数分别为 2930 cm^{-1} （ CH_2 基团中的C—H键的伸缩振动）、 2960 cm^{-1} （ CH_3 基团中的C—H键的伸缩振动）、 3030 cm^{-1} （芳香环中的C—H键的伸缩振动）谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 进行计算。

4 仪器设备与材料

- 4.1 玻璃纤维滤膜，孔径 $0.8\ \mu\text{m}$ 。
- 4.2 采样夹，滤料直径 37 mm 或 40 mm。
- 4.3 空气采样器，满足 $3.0\ \text{L}/\text{min}\sim 20.0\ \text{L}/\text{min}$ 的流量。
- 4.4 具塞样品瓶，10 mL。
- 4.5 移液管，1 mL~10 mL。
- 4.6 旋涡振荡器。
- 4.7 红外测油仪，配有 3 cm 石英比色皿，仪器扫描范围为 $3400\ \text{cm}^{-1}$ 至 $2400\ \text{cm}^{-1}$ 。

5 试剂

- 5.1 四氯化碳(CCl_4)，色谱纯。
- 5.2 正十六烷 ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)，色谱纯。
- 5.3 异辛烷 (C_8H_{18})，色谱纯。
- 5.4 苯 (C_6H_6)，色谱纯。
- 5.5 矿物油雾标准油：按 65:25:10 (V/V) 的比例，量取正十六烷、异辛烷和苯于容量瓶中配制成矿物油雾标准油。或用国家认可的标准溶液配制。

5.6 矿物油雾标准油贮备液：容量瓶中加入少量四氯化碳，准确称量后，加入一定量的矿物油雾标准油，再准确称量，用四氯化碳定容至刻度，由称量之差计算矿物油雾标准油贮备液的浓度。或用国家认可的标准溶液配制。

5.7 矿物油雾标准应用液：容量瓶中加入少量四氯化碳，再准确吸取一定量的矿物油雾标准油贮备液至容量瓶，用四氯化碳定容至刻度，配制成浓度为 200.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准应用溶液。

5.8 正十六烷标准贮备液：容量瓶中加入少量四氯化碳，准确称量后，加入一定量的正十六烷，再准确称量，用四氯化碳定容至刻度，由称量之差计算正十六烷标准贮备液的浓度。或用国家认可的标准溶液配制。

5.9 正十六烷标准应用液：容量瓶中加入少量四氯化碳，再准确吸取一定量的正十六烷标准贮备液至容量瓶，用四氯化碳定容至刻度，配制成浓度为 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准应用溶液。

5.10 异辛烷标准贮备液：容量瓶中加入少量四氯化碳，准确称量后，加入一定量的异辛烷，再准确称量，用四氯化碳定容至刻度，由称量之差计算异辛烷标准贮备液的浓度。或用国家认可的标准溶液配制。

5.11 异辛烷标准应用液：容量瓶中加入少量四氯化碳，再准确吸取一定量的异辛烷标准贮备液至容量瓶，用四氯化碳定容至刻度，配制成浓度为 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准应用溶液。

5.12 苯标准贮备液：容量瓶中加入少量四氯化碳，准确称量后，加入一定量的苯，再准确称量，用四氯化碳定容至刻度，由称量之差计算苯标准贮备液的浓度。或用国家认可的标准溶液配制。

5.13 苯标准应用液：容量瓶中加入少量四氯化碳，再准确吸取一定量的苯标准贮备液至容量瓶，用四氯化碳定容至刻度，配制成浓度为 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准应用溶液。

6 样品的采集、运输和保存

6.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.2 样品采集

短时间采样时，用 40mm 玻璃纤维滤膜，以 20.0 L/min 流量，采集 15 min 空气样品。长时间采样时，用 37mm 玻璃纤维滤膜，以 3.0 L/min 流量，采集 2 h~8 h 空气样品。

6.3 样品空白

打开装有玻璃纤维滤膜的采样夹，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。

6.4 样品运输和保存

采样后，立即封闭采样夹，与样品空白一起置清洁容器中运输和保存。样品在室温下至少可稳定保存 7d。

7 分析步骤

7.1 校准

7.1.1 校正系数的确定

分别量取 2.00 mL 正十六烷标准应用液、2.00 mL 异辛烷标准应用液和 10.00 mL 苯标准应用液于 3 个 100 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至刻度，混匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 20.0 mg/L、20.0 mg/L 和 100 mg/L。用四氯化碳做参比溶液，使用 3cm 比色皿，分别测定正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处

的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 。代入公式 (1) 求解后, 可分别得到相应的校正系数 X , Y , Z 和 F , 输入仪器进行校准。

$$\rho = X \times A_{2930} + Y \times A_{2960} + Z \times (A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F}) \dots \dots \dots (1)$$

式中: ρ ——样品洗脱液中矿物油雾的含量 ($\mu\text{g/mL}$);

A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度;

X 、 Y 、 Z ——与各种 C-H 键吸光度相对应的系数;

F ——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子, 即正十六烷在 2930 cm^{-1} 与 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

对于正十六烷和异辛烷, 由于其芳香烃含量为零, 即 $A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} = 0$, 则有:

$$F = \frac{A_{2930}(H)}{A_{3030}(H)} \dots \dots \dots (2)$$

$$\rho(H) = X \times A_{2930}(H) + Y \times A_{2960}(H) \dots \dots \dots (3)$$

$$\rho(I) = X \times A_{2930}(I) + Y \times A_{2960}(I) \dots \dots \dots (4)$$

由公式 (2) 可得 F 值, 由公式 (3) 和 (4) 可得 X 和 Y 值。

对于苯, 则有:

$$\rho(B) = X \times A_{2930}(B) + Y \times A_{2960}(B) + Z \times (A_{3030}(B) - \frac{A_{2930}(B)}{F}) \dots \dots \dots (5)$$

由公式 (5) 可得 Z 值。

式中: $\rho(H)$ ——正十六烷标准溶液的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

$\rho(I)$ ——异辛烷标准溶液的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

$\rho(B)$ ——苯标准溶液的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

$A_{2930}(H)$ 、 $A_{2960}(H)$ 、 $A_{3030}(H)$ ——各对应波数下测得正十六烷标准溶液的吸光度;

$A_{2930}(I)$ 、 $A_{2960}(I)$ 、 $A_{3030}(I)$ ——各对应波数下测得异辛烷标准溶液的吸光度;

$A_{2930}(B)$ 、 $A_{2960}(B)$ 、 $A_{3030}(B)$ ——各对应波数下测得苯标准溶液的吸光度。

7.1.2 校正系数的检验

每批样品均应进行校正系数的检验, 根据所需浓度, 取适量矿物油雾标准油应用液, 用四氯化碳配置适当浓度的标准溶液, 按照试样测定步骤进行测定, 按照公式 (1) 计算测定浓度。如果测定值与标准值的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内, 则校正系数可采用。否则需查找原因, 重新测定校正系数并校准仪器, 或者重新配制检验校正系数用的标准溶液。

注: 红外分光光度计出厂时如果设定了校正系数, 不必每次测定校正系数, 当校正系数检验不合格时需重新测定校正系数。

7.2 样品处理与测定

将采样后的滤膜置于干燥器中干燥 2 h 后, 转移至 10 mL 具塞样品瓶中, 加入 5.00 mL 四氯化碳, 以 6000 r/min 的转速旋涡振荡 5 min, 将洗脱液倒入另一干净具塞样品瓶中, 再加入 5.00 mL 四氯化碳至 10 mL 具塞样品瓶中, 重复上述操作, 将两次洗脱液混合摇匀, 待测定。将待测样品置入 3 cm 石英比色皿中, 盖上比色皿盖, 以四氯化碳为参比, 于 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处测定其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} , 按照公式 (1) 计算样品洗脱液中矿物油雾含量。

注: 当样品浓度超出测定范围时, 可用四氯化碳稀释后测定。

7.3 按 GBZ 159 的方法和要求将样品的采样体积换算成样品的标准采样体积 (V_{20}):

$$V_{20} = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- V_{20} ——样品的标准采样体积, 单位为升 (L);
- V ——样品的采样体积, 单位为升 (L);
- t ——样品采集时的空气温度, 单位为摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$);
- P ——样品采集时的空气大气压, 单位为千帕 (kPa)。

7.4 按式 (7) 计算空气中矿物油雾的浓度:

$$\rho_{\text{空}} = \frac{\rho_1 v}{DV_{20}} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- $\rho_{\text{空}}$ ——空气中矿物油雾的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);
- ρ_1 ——测得样品洗脱液中矿物油雾的浓度 (减去样品空白), 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- v ——样品洗脱液的体积, 单位为毫升 (mL);
- V_{20} ——标准采样体积, 单位为升 (L);
- D ——与样品滤膜中矿物油雾剂量相当的洗脱效率。

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

8 说明

8.1 本技术指南的检出限为 $0.52 \mu\text{g}/\text{mL}$, 定量下限为 $1.74 \mu\text{g}/\text{mL}$, 定量测定范围为 $1.74 \mu\text{g}/\text{mL}$ ~ $120.00 \mu\text{g}/\text{mL}$; 当采集 300.0 L 空气样品, 洗脱液体积为 10.0 mL 时, 最低检出浓度为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$, 最低定量浓度为 $0.06 \text{ mg}/\text{m}^3$; 相对标准偏差为 2.3% ~ 6.2% , 负载容量 (直径 37 mm 玻璃纤维滤膜) 大于 7.2 mg , 采样效率为 94.8% ~ 99.2% , 洗脱效率为 98.8% ~ 104.2% 。应测定每批玻璃纤维滤膜的空白和洗脱效率。

8.2 同一批样品测定所使用的四氯化碳应来自同一瓶, 如样品数量多, 可将多瓶四氯化碳混合均匀后使用。

8.3 实验中使用的试剂和标准物质为易挥发或具有刺激性的有毒化学物质, 操作过程应在通风柜中进行, 并按要求佩戴防护用品, 避免吸入呼吸道及接触皮肤和衣物。

8.4 在本技术指南的仪器操作参考条件下, 现场空气中可能共存的粉尘不干扰测定。