

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T 3023.1—2017

工作场所空气有毒物质测定 第1部分：甲酸 离子色谱法

2017-10-25 发布

2017-11-25 实施

山东省质量技术监督局 发 布

前 言

DB37/T 3023《工作场所空气有毒物质测定》目前计划发布如下部分：

- 第1部分：甲酸 离子色谱法；
- 第2部分：乙酸 离子色谱法；
- 第3部分：氯乙酸 离子色谱法；
- 第4部分：马拉硫磷 气相色谱法。

本部分为DB37/T 3023的第1部分。

本部分按照GB/T 20001.4—2015给出的规则起草。

本部分由山东省安全生产监督管理局提出。

本部分由山东省安全生产标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：济南华源安全评价有限公司。

本部分主要起草人：桑圣凯、张潇月、李腾、袁荣华、崔爱红。

工作场所空气有毒物质测定 第1部分：甲酸 离子色谱法

警示：本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了工作场所空气有毒物质甲酸的离子色谱测定方法。

本标准适用于工作场所空气中甲酸浓度的测定。

本方法甲酸检出限为0.004 $\mu\text{g/mL}$ ，测定范围为0.004 $\mu\text{g/mL}$ ~10 $\mu\text{g/mL}$ ，最低检出浓度为0.01 mg/m^3 （以采集4.5 L空气样品计）。

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。

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 160.59—2004 工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物

3 一般规定

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯及以上试剂，实验用水为符合GB/T 6682规定的一级水规格，所用溶液均按GB/T 603制备。

4 方法提要

空气中的甲酸用碱性浸渍硅胶采集，用水解吸后，经离子色谱柱分离，电导检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

5 试剂和材料

5.1 碳酸钠。

5.2 碳酸氢钠。

5.3 硫酸。

5.4 甲酸钠（ $\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.5 解吸液：水。

5.6 淋洗液：0.96 mmol/L 碳酸钠和 0.3 mmol/L 碳酸氢钠水溶液

称取碳酸钠 (5.1) 5.088 g和碳酸氢钠 (5.2) 1.260 g, 溶于水, 移入500 mL容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 使用前, 吸取10 mL, 用水稀释至1000 mL, 摇匀, 经0.22 μm 水相滤膜过滤。

5.7 再生液: 0.5 %硫酸溶液

量取2.8 mL硫酸 (5.3), 缓缓注入约700 mL水中, 冷却, 稀释至1000 mL。

5.8 甲酸标准储备溶液: 1.0 mg/mL

准确称取0.2260 g甲酸钠 (5.4), 溶于水中, 定量转移入100 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏存放。

5.9 甲酸标准溶液: 10.0 $\mu\text{g/mL}$

移取1.00 mL标准储备溶液 (5.8), 置于100 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液应在使用前配制。

6 仪器设备

6.1 空气采样器, 流量范围 0~500 mL/min。

6.2 碱性浸渍硅胶管: 溶剂解吸型, 内装 600 mg/200 mg 碱性浸渍硅胶。

6.3 具塞比色管, 10 mL。

6.4 分析天平, 感量 0.1 mg。

6.5 水相针头式过滤器, 0.22 μm 孔径。

6.6 离子色谱仪, 具电导检测器。

7 样品的采集、运输和保存

按GBZ/T 160.59—2004中3.4执行。

8 色谱分析条件

色谱参考分析条件见表1, 其他能达到同等分离效果的色谱分析条件均可使用。典型离子色谱图见附录A。

表1 色谱参考分析条件

色谱柱	柱长 150 mm 内径 4.0 mm, 装有带季铵盐官能团的聚乙烯醇填料
淋洗液	0.96 mmol/L 碳酸钠和 0.3 mmol/L 碳酸氢钠水溶液
淋洗液流速, mL/min	0.7
检测器	化学抑制型电导检测器
进样量, μL	20
抑制器	阳离子交换树脂抑制器
再生液	0.5 %硫酸溶液

9 分析步骤

9.1 对照试验

将碱性浸渍硅胶管（6.2）带至现场，除不连接空气采样器采集空气外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

9.2 样品处理

将采过样的前、后段碱性浸渍硅胶分别倒入2只具塞比色管（6.3）中，加入10.0 mL解吸液（5.5），密闭后，振摇1 min，在室温下解吸20 min，经水相针头式过滤器（6.5）过滤，得样品解吸溶液和空白对照解吸溶液。若样品解吸溶液中待测物浓度超过测定范围，可用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

9.3 标准曲线的绘制

9.3.1 准确吸取0、1.0、2.0、5.0、10.0 mL甲酸标准溶液（5.9），分别置于5只具塞比色管（6.3）中，用解吸液（5.5）稀释至刻度，摇匀，得0、1.0、2.0、5.0、10.0 μg/mL甲酸系列标准溶液。

9.3.2 参照表1所列的色谱分析条件，将仪器调节至最佳状态，进样测定，重复3次。

9.3.3 以甲酸系列标准溶液的浓度（μg/mL）为横坐标，与其对应的峰面积均值为纵坐标绘制标准曲线或计算回归方程。

9.4 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品解吸溶液和空白对照解吸溶液，由标准曲线或回归方程得到解吸溶液中甲酸的浓度（μg/mL）。

9.5 结果计算与表示

空气中甲酸的浓度按式（1）计算：

$$C = \frac{(c_1 + c_2 - c_0)v}{V_0 D} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中甲酸的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

c_1, c_2 ——测得的前、后段样品解吸溶液中甲酸的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

c_0 ——测得空白对照解吸溶液中甲酸的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

v ——解吸溶液的总体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——标准采样体积，单位为升（L），按照GBZ 159规定换算；

D ——解吸效率。

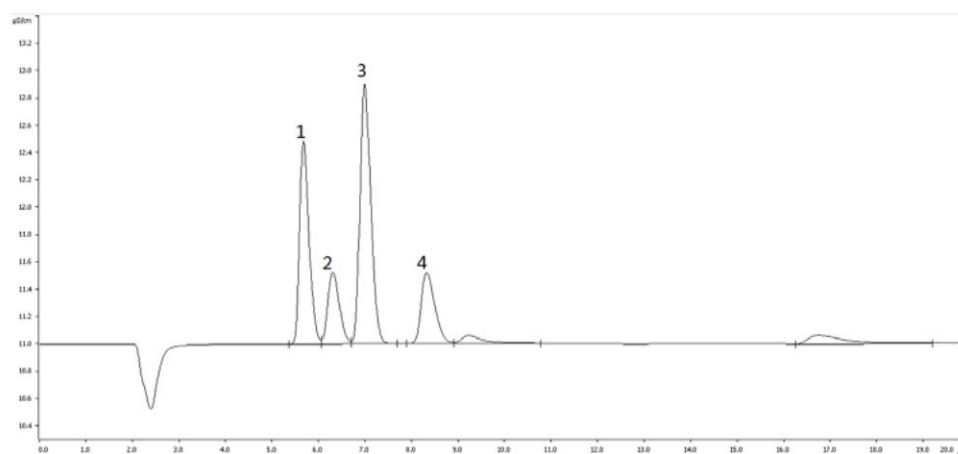
10 说明

10.1 本法的穿透容量为2 mg，采样效率100%，每批硅胶吸附管应测定解吸效率，参考附录B。

10.2 先将硅胶管前段倒入比色管中解吸并测定，如果测定结果显示未超出本法的穿透容量时，后段可以不用解吸和测定；当测定结果显示超出本法的穿透容量时，再将硅胶管后段解吸并测定。

10.3 工作场所空气中共存的氢氟酸、氯乙酸、盐酸、亚硝酸、氢溴酸、硝酸、硫酸、磷酸、草酸不干扰测定，工作场所空气中有共存的乙酸时，宜通过调整淋洗液的浓度和流速实现色谱峰完全分离，参考附录A。

附 录 A
(资料性附录)
典型色谱图



色谱峰:

1——氢氟酸 1 $\mu\text{g/mL}$;

2——乙酸 5 $\mu\text{g/mL}$;

3——甲酸 5 $\mu\text{g/mL}$;

4——氯乙酸 3 $\mu\text{g/mL}$ 。

图A.1 甲酸的离子色谱图

附 录 B
(资料性附录)
碱性浸渍硅胶管解吸效率的测定方法

B.1 试剂和材料

本标准第5章。

B.2 仪器设备

本标准第6章。

B.3 分析步骤

取18支碱性浸渍硅胶管，分为3组，每组6支，分别加入22.5 μg、45 μg、90 μg三个剂量的甲酸（加入的甲酸标准溶液的量不应超过10 μL）。密封硅胶管，放置过夜。按本标准9.2规定处理，得3组解吸溶液，同时做空白试验。按本标准9.4的规定测定所得3组解吸溶液的甲酸浓度，同时做空白试验。

B.4 解吸效率的计算

甲酸的解吸效率 D ，以%表示，按式（B.1）计算

$$D = \frac{10 \times (c_{b1} - c_{b0})}{m_b} \times 100\% \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

c_{b1} ——测得的碱性浸渍硅胶管解吸溶液中甲酸的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

c_{b0} ——空白试验测得的碱性浸渍硅胶管解吸溶液中甲酸的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

m_b ——加入到碱性浸渍硅胶管的甲酸的质量，单位为微克（μg）；

10 ——测定时加入的解吸液的体积，单位为毫升（mL）。

B.5 解吸效率的表述

三组碱性浸渍硅胶管的测定结果的算术平均值作为甲酸的解吸效率，数值不得低于90%，个别浓度的解吸效率最低不得低于75%，相对标准偏差不应低于7%。