

ICS 号  
中国标准文献分类号

# 团 体 标 准

T/COSHA xxx-2021

## 工作场所空气中甲醇和乙醛的测定 溶剂解 吸-顶空气相色谱法

Determination of methanol and acetaldehyde in the air of workplace solvent  
desorption headspace gas chromatography

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国职业安全健康协会 发布

# 目 次

目 次.....	i
前 言.....	ii
工作场所空气中甲醇和乙醛的测定 溶剂解吸-顶空气相色谱法.....	1
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 甲醇和乙醛的基本信息.....	1
4 方法.....	1
4.1 原理.....	1
4.2 仪器.....	1
4.3 试剂.....	2
4.4 样品的采集、运输和保存.....	2
4.5 分析步骤.....	2
4.6 计算.....	3
4.7 说明.....	3
4.8 干扰和消除.....	3
4.9 结果表示.....	4
5. 质量保证和质量控制.....	4
6. 废物处理.....	4
附录 A（规范性附录）.....	5
附录 B（资料性附录）.....	6

中国职业安全健康协会团体标准

## 前 言

本文件规定了工作场所空气中甲醇和乙醛的溶剂解吸-顶空气相色谱法。

本文件由中国职业安全健康协会团体标准委员会归口。

本文件起草单位：新疆维吾尔自治区分析测试研究院，新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心、新疆维吾尔自治区职业病防治院、库车市实验中学。

本文件主要起草人：陈国通、曹续、王芬、左书瑞、王爱霞、邵家丽、陈俊宇、黄超、冯彤彤、古丽米热、朱帅奇、郑鹏程、付雪莲、李梅琴。

本文件为首次发布。

中国职业安全健康协会团体标准

# 工作场所空气中甲醇和乙醛的测定 溶剂解吸-顶空气相色谱法

## 1 适用范围

本文件规定了工作场所空气中甲醇和乙醛的溶剂解吸-顶空气相色谱法。  
本文件适用于工作场所空气中蒸气态甲醇和乙醛浓度的检测。

## 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 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 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 甲醇和乙醛的基本信息

甲醇和乙醛的基本信息见表1。

表1 甲醇和乙醛的基本信息

化学物质	化学文摘号（CAS号）	分子式	相对分子质量
甲醇（Methanol）	67-56-1	CH <sub>3</sub> OH	32.04
乙醛（acetaldehyde）	75-07-0	CH <sub>3</sub> CHO	44.05

## 4 方法

### 4.1 原理

空气中的蒸气态甲醇和乙醛用硅胶管采集，经水解吸后加入顶空瓶，在一定的温度下，顶空瓶内样品中甲醇和乙醛向液上空间挥发，产生蒸气压，达到热力学动态平衡后，气相中的甲醇和乙醛经气相色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

### 4.2 仪器

4.2.1 硅胶管：溶剂解吸型，内装 400 mg/200 mg 硅胶。

4.2.2 空气采样器：流量范围为 0 mL/min~500 mL/min。

4.2.3 溶剂解吸瓶：20.0 mL。

4.2.4 顶空瓶：22 mL 玻璃顶空瓶，具密封垫（聚四氟乙烯/硅橡胶或聚四氟乙烯/丁基橡胶材料）、密封盖（螺旋盖或一次性压盖）。

4.2.5 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器（FID），仪器操作参考条件：

a) 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m×0.32 mm×0.25 μm（100%聚乙二醇固定相毛细管柱），也可使用其它等效毛细管色谱柱。

b) 顶空进样器参考条件：加热平衡温度：65℃，传输线温度：100℃，加热平衡时间：20.0 min。

- c) 色谱柱升温程序：35℃保持5.0 min，以35.0℃/min升温至220℃，保持1.0 min。
- d) 进样口温度：200℃。
- e) 检测器温度：230℃。
- f) 载气（氮）流量：1.0 mL/min。
- j) 流速：尾吹气：30.0 mL/min；氢气：40.0 mL/min；空气：400.0 mL/min。
- h) 分流比：20:1。

4.2.6 移液管：1.00 mL~10.00 mL。

4.2.7 分析天平：感量为0.0001 g。

### 4.3 试剂

4.3.1 实验用水：色谱鉴定无干扰峰，为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.3.2 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱纯。

4.3.3 乙醛（CH<sub>3</sub>CHO）：色谱纯。

甲醇、乙醛标准贮备溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{OH})\approx 1\times 10^3$  mg/L， $\rho(\text{CH}_3\text{CHO})\approx 1\times 10^3$  mg/L。取适量色谱纯甲醇用水（4.3.1）稀释至 100 mL，为甲醛标准贮备溶液。取适量色谱纯乙醛用水（4.3.1）稀释至 100 mL，为乙醛标准贮备溶液。或用国家认可的有证标准溶液。

甲醇、乙醛标准使用溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{OH})\approx 100$  mg/L， $\rho(\text{CH}_3\text{CHO})\approx 100$  mg/L。将甲醇、乙醛标准贮备溶液用水（4.3.1）稀释至 100 mL，4℃以下密封避光冷藏保存。

4.3.4 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.3.5 氢气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.3.6 助燃气：空气，经硅胶脱水、活性炭脱有机物。

4.3.7 氯化钠（NaCl）：优级纯。

在 400℃下加热 2h，除去可能吸附于表面的有机物，冷却后于干净的试剂瓶中保存。

### 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，用硅胶管以 100 mL/min 流量采集 15 min 空气样品。

4.4.3 长时间采样：在采样点，用硅胶管以 50 mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。

4.4.4 采样后立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在常温下可保存 5d。样品存放区域应无挥发性有机物干扰。

4.4.5 样品空白：在采样点，打开硅胶管两端，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：将前后段硅胶分别倒入两支溶剂解吸瓶中，各加入 10.0 mL 水（4.3.1），封闭后解吸 30 min，不时振摇。转入预先加入 3.0 g 氯化钠（4.3.7）的顶空瓶（4.2.4）中压盖密封，样品溶液供测定。

4.5.2 标准系列溶液的配制：

甲醇：取 5~8 支容量瓶，临用时用水（4.3.1）稀释标准使用溶液使其浓度约为 0 mg/L，0.10 mg/L，0.20 mg/L，0.50 mg/L，1.0 mg/L，2.0 mg/L，5.0 mg/L，10.0 mg/L（此为参考浓度）。转入预先加入 3.0g 氯化钠（4.3.7）的顶空瓶（4.2.4）中压盖密封，约 10 mL。

乙醛：取 5~8 支容量瓶，临用时用水（4.3.1）稀释标准溶液使其浓度约为 0 mg/L，0.10 mg/L，0.20 mg/L，0.50 mg/L，1.0 mg/L，5.0 mg/L，10.0 mg/L，20.0 mg/L（此为参考浓度）。转入预先加入 3.0g 氯化钠（4.3.7）的顶空瓶（4.2.4）中压盖密封，约 10 mL。

参照仪器操作条件，将顶空气相色谱仪调节至最佳测定状态，由低浓度到高浓度依次测定，以测得的峰高或峰面积与相应的浓度(mg/L)计算回归方程。分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的甲醇、乙醛浓度绘制标准曲线或计算回归方程，相关系数应 $\geq 0.999$ 。

在本标准推荐的仪器参考条件下，甲醇和乙醛的标准色谱图见附录 B 图 B.1。

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，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中甲醇、乙醛的浓度(mg/L)。若样品溶液中待测物浓度超过测定范围，用水（4.3.1）稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

#### 4.5.4 实验室空白试验

取 3 支预先加入 3.0 g 氯化钠（4.3.7）的顶空瓶（4.2.4）加入 10.0 mL 水（4.3.1），按照与样品测定（4.5.3）相同步骤进行实验室空白制备。

注：高浓度样品与低浓度样品交替分析可能会造成干扰，当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品（4.5.4）以检验是否出现交叉污染。

## 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 计算工作场所中甲醇、乙醛的浓度

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

式中：

C —— 空气中甲醇、乙醛的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m<sup>3</sup>）；

c<sub>1</sub>、c<sub>2</sub> —— 测得的前后段样品溶液中甲醇、乙醛的浓度（减去样品空白），单位为毫克每升（mg/L）；

v —— 样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V<sub>0</sub> —— 标准采样体积，单位为升（L）；

D —— 解吸效率，%。

4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度（C<sub>TWA</sub>）按 GBZ 159 规定计算。

## 4.7 说明

本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。甲醇和乙醛的检出限分别为 0.1 mg/L，0.15 mg/L，定量下限分别为 0.3 mg/L，0.45 mg/L；甲醇：定量测定范围为 0.2 mg/L~10 mg/L，乙醛：定量测定范围为 0.4 mg/L~20 mg/L。当空气中甲醇和乙醛采样体积为 1.5 L 时，其最低检出浓度分别为 0.7 mg/m<sup>3</sup>，1.0 mg/m<sup>3</sup>。最低定量浓度为 2.1 mg/m<sup>3</sup>，3.0 mg/m<sup>3</sup>。相对标准偏差：甲醇：1.3%~3.6%；乙醛：1.4%~3.3%；穿透容量（400 mg 硅胶）和解吸效率等方法性能指标见附录。应测定每批硅胶管的解吸效率。

## 4.8 干扰和消除

选取了工作场所空气中可能共存的乙醇、丙酮、丙烯腈、丙烯酸甲酯等不干扰测定。

#### 4.9 结果表示

测定工作场所空气中甲醇的结果小于  $10 \text{ mg/m}^3$  时，保留小数点后 1 位；结果大于等于  $10 \text{ mg/m}^3$  时，保留 3 位有效数字。测定工作场所空气中乙醛的结果小于  $10 \text{ mg/m}^3$  时，保留小数点后 2 位；结果大于等于  $10 \text{ mg/m}^3$  时，保留 3 位有效数字。

#### 5. 质量保证和质量控制

5.1 空白分析 每批样品至少做一个实验室空白试样和一个全程序空白试样，其测定结果不得超过方法检出限。

5.2 标准曲线相关系数应  $\geq 0.999$ 。

5.3 每 20 个样品或每批次（至少 20 个样品/批）至少测定一个平行样，平行样测定结果相对偏差应  $\leq 10\%$ 。

#### 6. 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，统一保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

中国职业安全健康协会团体标准

附录 A  
(规范性附录)  
性能指标

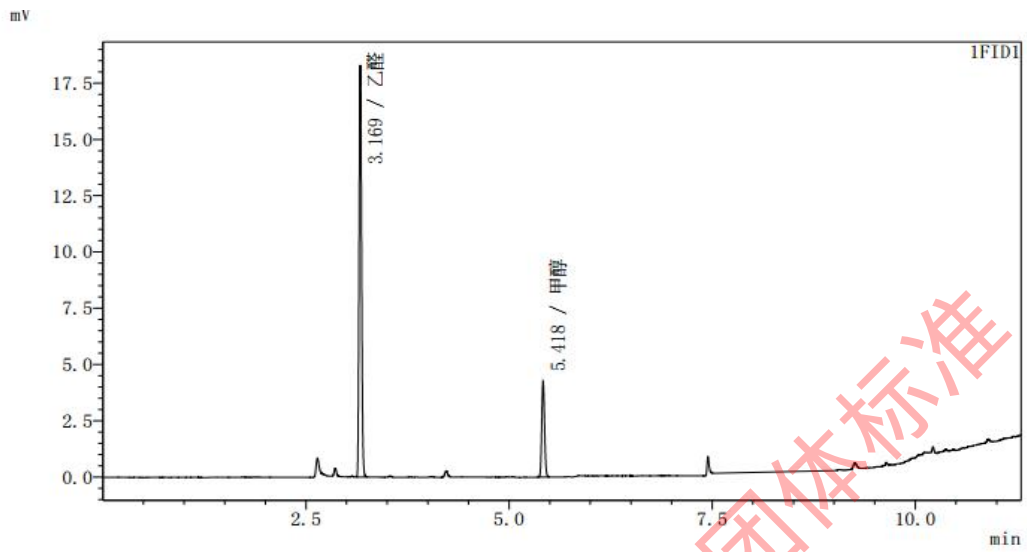
表A.1 性能指标

性能指标	化学物质	
	甲醇	乙醛
方法检出限/(mg/L)	0.1	0.15
定量下限/(mg/L)	0.3	0.45
定量测定范围/(mg/L)	0.2~10	0.4~20
最低检出浓度/(mg/m <sup>3</sup> )	0.7	1.0
相对标准偏差/%	1.3~3.6	1.4~3.3
穿透容量/ $\mu\text{g}$	>700	>4700
平均解吸效率/%	95.53	96.60

中国职业安全健康协会团体标准



附录 B  
(资料性附录)  
色谱图



注：甲醇 $t_R=5.418\text{min}$ ，浓度 $10.0\text{mg/L}$ ；乙醛 $t_R=3.169\text{min}$ ，浓度 $10.0\text{mg/L}$ 。

图B.1 甲醇和乙醛的标准色谱图

中国职业安全健康协会团体标准