

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.99—2017  
部分代替 GBZ/T 160.54—2007

---

### 工作场所空气有毒物质测定 第99部分：甲醛、乙醛和丁醛

Determination of toxic substances in workplace air—  
Part 99: Formaldehyde, acetaldehyde and butyraldehyde

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99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 160.54—2007《工作场所空气有毒物质测定 脂肪族醛类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.54—2007相比，主要修改如下：

——修改了标准名称；

——丁醛的热解吸-气相色谱法改用毛细管色谱柱；

——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：

——甲醛的溶液吸收-酚试剂分光光度法

主要起草单位：北京大学公共卫生学院。

主要起草人：阮永道、刘爱莲。

——乙醛的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：广东省职业病防治院。

主要起草人：叶能权、陈利平。

——丁醛的热解吸-气相色谱法

主要起草单位：辽宁省疾病预防控制中心、吉林省劳动卫生研究所。

主要起草人：曲宁、聂莉、刘晓晶、孙玉琴。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16057—1995；

——GB/T 17074—1997；

——WS/T 135—1997；

——GBZ/T 160.54—2004；GBZ/T 160.54—2007。

# 工作场所空气有毒物质测定

## 第99部分：甲醛、乙醛和丁醛

### 1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中甲醛的溶液吸收-酚试剂分光光度法，乙醛的溶剂解吸-气相色谱法，丁醛的热解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态甲醛、乙醛和丁醛浓度的检测。

### 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。

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 甲醛、乙醛和丁醛的基本信息

甲醛、乙醛和丁醛的基本信息见表1。

表1 甲醛、乙醛和丁醛的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
甲醛 (Formaldehyde)	50-00-0	HCHO	30.03
乙醛 (Acetaldehyde)	75-07-0	CH <sub>3</sub> CHO	44.05
正丁醛 (n-Butyraldehyde)	123-72-8	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO	72.11
异丁醛 (Isobutyraldehyde)	78-84-2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO	

### 4 甲醛的溶液吸收-酚试剂分光光度法

#### 4.1 原理

空气中的蒸气态甲醛用装有水的大气泡吸收管采集，与酚试剂反应生成吡嗪，在酸性溶液中，吡嗪被铁离子氧化生成蓝色化合物，用分光光度计在645nm波长下测量吸光度，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 0mL/min~500mL/min。
- 4.2.3 具塞刻度试管，10mL。
- 4.2.4 分光光度计，具 1cm 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 酚试剂（3-甲基-2-苯并噻唑脒盐酸盐）溶液，1g/L：置棕色瓶中，冰箱内保存。此液无色透明，放置后，逐渐产生红色，并加深。可放置约 3 个月（呈淡红色）；较长时间放置则出现细小棕红色沉淀，过滤后仍可使用，但吸光度本底值升高。
- 4.3.3 吸收液：用水稀释 5mL 酚试剂溶液至 100mL。
- 4.3.4 硫酸铁铵溶液，10g/L：1g 硫酸铁铵  $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ，优级纯]溶于 0.1mol/L 盐酸溶液中，并稀释至 100mL。置棕色瓶中，在冰箱内可保存约 6 个月。
- 4.3.5 标准溶液：2.8mL 甲醛溶液（含量为 36%~38%）用水稀释至 1L（1mL 此溶液约含 1mg 甲醛）。溶液标定后，为甲醛标准贮备液，置棕色瓶中常温放置可稳定 3 个月。临用前，在 100mL 容量瓶中，加入约 50mL 水、5mL 酚试剂溶液和一定体积的甲醛标准贮备液，用水稀释成 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  甲醛标准溶液，放置 30min 后用于配制标准系列管。此溶液可稳定 24h。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

- 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，用装有 5mL 吸收液的大气泡吸收管，以 200mL/min 流量采集  $\leq 15\text{min}$  空气样品。采样后，立即封闭吸收管的进口气口，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 24h，在 4 $^{\circ}\text{C}$  冰箱内可保存 3d。
- 4.4.3 样品空白：在采样点，打开装有 5mL 吸收液的大气泡吸收管的进口气口，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。

## 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 1.0mL 样品溶液，置具塞刻度试管中，加入 4.0mL 吸收液，摇匀，供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞刻度试管，分别加入 0.0mL~1.50mL 甲醛标准溶液，加吸收液至 5.0mL，配成 0.0 $\mu\text{g}$ ~1.50 $\mu\text{g}$  含量范围的甲醛标准系列。加入 0.4mL 硫酸铁铵溶液，摇匀；放置 15min（气温较低时适当延长反应时间，例如 15 $^{\circ}\text{C}$  时反应 30min）。用分光光度计在 645nm 波长下，以水作参比，分别测定标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度（减去试剂空白）对相应的甲醛含量（ $\mu\text{g}$ ）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应  $\geq 0.999$ 。
- 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（减去试剂空白）由标准曲线或回归方程得样品溶液中甲醛的含量（ $\mu\text{g}$ ）。若样品溶液中甲醛浓度超过测定范围，用吸收液稀释后测定，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）计算空气中甲醛的浓度：

$$C = \frac{5M}{V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

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

$5$ ——样品溶液的体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$M$ ——测得的 $1.0\text{mL}$ 样品溶液中甲醛的含量（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（ $\text{L}$ ）。

#### 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  $0.04\mu\text{g}$ ，定量测定范围为  $0.04\mu\text{g}\sim 1.5\mu\text{g}$ ；以采集  $3\text{L}$  空气样品计，最低定量浓度为  $0.07\text{mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差为  $1.4\%\sim 7.8\%$ ，采样效率为  $94\%\sim 96\%$ 。

4.7.2 生成的颜色可稳定 4h。

4.7.3 本法不是特异反应，其他脂肪醛也有甲醛类似的反应，但碳链越长，灵敏度越低。当甲醛含量为  $1.5\mu\text{g}$  时， $2500\mu\text{g}$  酚、 $1000\mu\text{g}$  甲醇或乙醇不干扰测定。

#### 4.7.4 甲醛的标定方法

——试剂：

(1) 碘溶液， $0.050\text{mol}/\text{L}$ ： $12.7\text{g}$  升华碘和  $30\text{g}$  碘化钾，溶于水，并稀释至  $1\text{L}$ 。

(2) 氢氧化钠溶液， $1\text{mol}/\text{L}$ 。

(3) 硫酸溶液， $0.5\text{mol}/\text{L}$ 。

(4) 硫代硫酸钠溶液， $0.1000\text{mol}/\text{L}$ 。

(5) 淀粉溶液， $10\text{g}/\text{L}$ 。

——滴定：取  $20.0\text{mL}$  甲醛标准贮备液于  $250\text{mL}$  碘量瓶中，加入  $20.0\text{mL}$  碘溶液和  $15\text{mL}$  氢氧化钠溶液，放置  $15\text{min}$ 。加入  $20\text{mL}$  硫酸溶液，再放置  $15\text{min}$ ；用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入  $1\text{mL}$  淀粉溶液，继续滴定至无色。同时滴定一个试剂空白（水）。

——计算：由式（2）计算溶液中甲醛的浓度：

$$\text{甲醛浓度}(\text{mg}/\text{mL}) = \frac{1.5(v_1 - v_2)}{20} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$v_1$ ——滴定试剂空白用去的硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$v_2$ ——滴定甲醛溶液用去的硫代硫酸钠溶液的体积， $\text{mL}$ ；

$1.5$ —— $1\text{mL}$  碘溶液相当于甲醛的量，单位为毫克（ $\text{mg}$ ）。

## 5 乙醛的溶剂解吸-气相色谱法

### 5.1 原理

空气中的蒸态乙醛用硅胶采集，水解吸后进样，经气相色谱柱分离，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。

### 5.2 仪器

- 5.2.1 硅胶管，溶剂解吸型，内装 400mg/200mg 硅胶。
- 5.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~200mL/min。
- 5.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。
- 5.2.4 微量注射器。
- 5.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：
- 色谱柱：30m×0.32mm×0.5μm，FFAP；
  - 柱温：90℃；
  - 气化室温度：150℃；
  - 检测室温度：200℃；
  - 载气(氮)流量：1mL/min；
  - 分流比：10:1。

### 5.3 试剂

- 5.3.1 实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。
- 5.3.2 硫酸溶液，5%（体积分数）。
- 5.3.3 标准溶液：容量瓶中加入水，准确称量后，加入一定量的乙醛，再准确称量，用水定容。由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用水稀释成 750.0μg/mL 乙醛标准溶液。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，用硅胶管以 100mL/min 流量采集≤15min 空气样品。采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 5d。
- 5.4.3 样品空白：在采样点，打开硅胶管两端，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。

### 5.5 分析步骤

- 5.5.1 样品处理：将前后段硅胶分别放入两支溶剂解吸瓶中，各加入 2.0mL 水，封闭后，解吸 30min，不是振摇。样品溶液供测定。
- 5.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支容量瓶，用水稀释标准溶液成 0.0μg/mL~750.0μg/mL 浓度范围的乙醛标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，进样 1.0μL，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乙醛浓度(μg/mL)绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应≥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，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中乙醛的浓度(μg/mL)。若样品溶液中乙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。

### 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）计算空气中乙醛的浓度：

$$C = \frac{2(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- $C$  ——空气中乙醛的浓度，单位为毫克每立方米 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )；  
 $2$  ——解吸液的体积，单位为毫升 ( $\text{mL}$ )；  
 $c_1$ 、 $c_2$ ——测得的前后段样品解吸液中乙醛的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )；  
 $V_0$  ——标准采样体积，单位为升 ( $\text{L}$ )；  
 $D$  ——解吸效率，%。

## 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。本法的检出限为  $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限为  $17 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为  $17 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 750 \mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 1.5L 空气样品计，最低检出浓度为  $6.7 \text{mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为  $22 \text{mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差为 2.9%~5.2%，穿透容量（400mg 硅胶）为 4.7mg，平均解吸效率为 90.6%。应测定每批硅胶管的解吸效率。

5.7.2 空气中可能共存的乙醇、丙醛、丙酮等不干扰测定。

5.7.3 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

## 6 丁醛的热解吸-气相色谱法

### 6.1 原理

空气中的蒸态丁醛用硅胶采集，热解吸后进样，经气相色谱柱分离，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。

### 6.2 仪器

6.2.1 硅胶管，热解吸型，内装 200mg 硅胶。

6.2.2 空气采样器，流量范围为  $0 \text{mL}/\text{min} \sim 200 \text{mL}/\text{min}$ 。

6.2.3 注射器，1mL、100mL。

6.2.4 热解吸器。

6.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

- a) 色谱柱：30m×0.32mm×0.5 $\mu\text{m}$ ，FFAP；
- b) 柱温：60℃；
- c) 气化室温度：150℃；
- d) 检测室温度：150℃；
- e) 载气(氮)流量：1.5mL/min；
- f) 分流比：10:1。

### 6.3 试剂

6.3.1 丁醛，20℃时，1 $\mu\text{L}$  液体正丁醛和异丁醛的质量分别为 0.800mg 和 0.794mg。

6.3.2 标准气：临用前，用微量注射器准确抽取一定量的丁醛，注入 100mL 气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至 100.0mL。再稀释成 0.050 $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准气。或用国家认可的标准气配制。

### 6.4 样品的采集、运输和保存

6.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.2 短时间采样：在采样点，用硅胶管以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。

- 6.4.3 长时间采样：在采样点，用硅胶管以 50mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。
- 6.4.4 采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 3d。
- 6.4.5 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。

## 6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理：将硅胶管放入热解吸器中，其进气端与 100mL 注射器连接，另一端与载气（氮）连接，流量为 50mL/min，在 300℃ 下解吸至 100.0mL，解吸气供测定。
- 6.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支 100mL 气密式玻璃注射器，用清洁空气稀释标准气为 0.0μg/mL~0.050μg/mL 浓度范围的丁醛标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，进样 1.0mL，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丁醛浓度（μg/mL）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999。
- 6.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白的解吸气，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得解吸气中丁醛的浓度（μg/mL）。若解吸气中丁醛浓度超过测定范围，用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

## 6.6 计算

- 6.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。
- 6.6.2 按式（4）计算空气丁醛的浓度：

$$C = \frac{C_0}{V_0 D} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- $C$  ——空气中丁醛的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m<sup>3</sup>）；
- $C_0$  ——测得的样品解吸气中丁醛的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/mL）；
- 100——解吸气的体积，单位为毫升（mL）；
- $V_0$ ——标准采样体积，单位为升（L）；
- $D$  ——解吸效率，%。

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

## 6.7 说明

- 6.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。以采集 1.5L 空气样品计，本法的最低检出浓度为 0.7mg/m<sup>3</sup>，最低定量浓度为 2.2mg/m<sup>3</sup>，定量测定范围为 2.2mg/m<sup>3</sup>~100mg/m<sup>3</sup>；相对标准偏差为 1.5%~2.4%，穿透容量（100mg 硅胶）为 0.72mg，平均解吸效率为 89%。应测定每批硅胶管的解吸效率。
- 6.7.2 异丁醇不干扰测定。
- 6.7.3 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。