

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 005—2021

工作场所空气中 1,4-二噁烷的 溶剂解吸-气相色谱法

1,4-Dioxane in workplace air by solvent desorption-gas chromatography

2021-04-19 发布

2021-05-01 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。

本技术指南起草单位：广东省职业病防治院。

工作场所空气中 1,4-二噁烷的溶剂解吸-气相色谱法

1 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学因素1,4-二噁烷的溶剂解吸-气相色谱法。

本技术指南适用于工作场所空气中蒸气态的1,4-二噁烷浓度测定。

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

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

GBZ/T 300.1 工作场所空气有毒物质测定 第1部分：总则

3 原理

空气中蒸气态的1,4-二噁烷用活性炭管采集，二硫化碳解吸后进样，经气相色谱柱分离，氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，测定峰面积或峰高，由外标标准曲线法定量。

4 仪器设备与材料

4.1 活性炭管：溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。

4.2 空气采样器：满足 0.05~0.2L/min 的流量。

4.3 样品瓶：2mL，盖内衬聚四氟乙烯膜。

4.4 精密微量注射器：10 μ L、50 μ L、100 μ L、250 μ L、500 μ L。

4.5 容量瓶：2mL、10mL。

4.6 分析天平：感量 0.01mg。

4.7 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。

5 试剂

5.1 1,4-二噁烷(C₄H₈O₂)，色谱纯。

5.2 二硫化碳(CS₂)，色谱纯。

5.3 标准储备溶液：10mL 容量瓶中加入少量二硫化碳，准确称量后，加入一定量（不得少于 10mg）的 1,4-二噁烷，再准确称量，用二硫化碳定容，由称量之差计算溶液的浓度。

5.4 标准应用溶液：准确吸取一定量的 1,4-二噁烷标准储备溶液至 10mL 容量瓶，用二硫化碳定容至刻度，配制成浓度为 4.2mg/mL 的 1,4-二噁烷标准应用溶液。

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 短时间采样

以 0.2L/min 流量，采集 15min 空气样品。

6.3 长时间采样

以 0.05L/min 流量，采集 2h~8h 空气样品。

6.4 样品空白

打开活性炭管两端，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。

6.5 采样后，立即封闭活性炭管两端，与样品空白一起置清洁容器中运输和保存。室温下样品可稳定保存 8d，在 4℃ 下样品可稳定保存 18d。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

- a) 色谱柱：30m×0.32mm×1.0μm，硝基对苯二甲酸改性的聚乙二醇毛细管色谱柱（FFAP）；
- b) 柱温：60℃，保持 1.00 分钟，以 20℃/min 升至 200℃，保持 4.00min；
- c) 进样口温度：250℃；
- d) 进样模式：分流模式，分流比 10:1；
- e) 检测器温度：300℃；
- f) 载气（氮气）流量：2.0mL/min；
- g) 进样体积：1.0μL。

7.2 标准系列溶液的配制与测定

取 5 只 2mL 容量瓶，其中 1 只容量瓶加入试剂空白，其余容量瓶分别准确吸取一定体积的 1,4-二噁烷标准应用溶液至容量瓶，采用二硫化碳定容配制成浓度为 0μg/mL~4200.0μg/mL 的标准系列溶液，测定范围根据样品溶液中 1,4-二噁烷的含量确定。

参照仪器操作条件，将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标准系列溶液，以测得的峰面积或峰高值对相应的 1,4-二噁烷浓度（μg/mL）计算回归方程。

7.3 样品处理与测定

将样品的前段活性炭、后段活性炭分别倒入样品瓶中，各加入 1.00mL 二硫化碳，封闭后不时振摇，解吸 30min。样品溶液供测定。用测定标准系列的操作条件测定样品溶液，测得样品峰面积或峰高值后，由回归方程得 1,4-二噁烷的浓度（μg/mL）。

若样品溶液中 1,4-二噁烷浓度超过测定范围，可用二硫化碳稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

8 计算

8.1 按式（1）将样品的采样体积换算成样品的标准采样体积（ V_{20} ）：

$$V_{20} = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

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，单位为温度（℃）；

P —样品采集时的空气大气压强，单位为千帕（kPa）。

8.2 按式（2）计算空气中1,4-二噁烷的浓度：

$$\rho = \frac{\rho_1 v}{D_1 V_{20}} + \frac{\rho_2 v}{D_2 V_{20}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ —空气中1,4-二噁烷的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

ρ_1, ρ_2 —测得样品前段活性炭解吸液和后段活性炭解吸液中1,4-二噁烷的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/mL）；

v —样品解吸液的体积，单位为毫升（mL）；

V_{20} —标准采样体积，单位为升（L）；

D_1, D_2 —与样品前段活性炭、后段活性炭中1,4-二噁烷剂量相当的解吸效率。

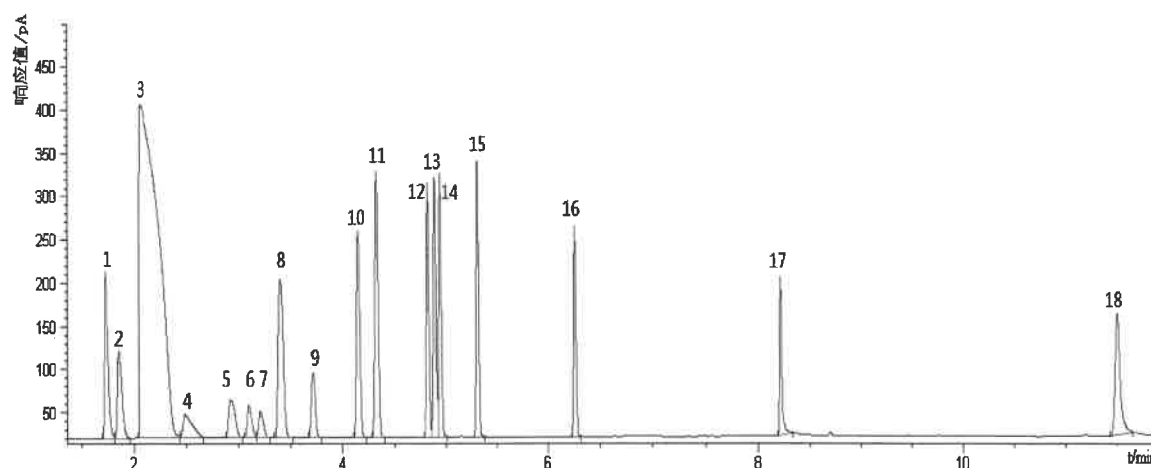
8.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ ρ_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

9 说明

9.1 本技术指南按照GBZ/T 210.4的方法和要求进行研制。

9.2 本技术指南的定量下限为2.0μg/mL，定量测定范围为2.0μg/mL ~ 4200.0μg/mL，最低定量浓度为0.7mg/m³（以采集3.0L空气样品计）；相对标准偏差为0.4% ~ 1.4%，吸附容量（100mg 活性炭）大于8.9mg，采样效率为100.0%，平均解吸效率为90.6%~95.4%。应测定每批活性炭管的空白和解吸效率。

9.3 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环氧乙烷、正己烷、丙酮、乙酸乙酯、异丙醇、二氯甲烷、苯、三氯乙烯、甲苯、乙苯、二甲苯、环己酮、乙二醇、二乙二醇等化学物质不干扰测定。当现场空气中只有1,4-二噁烷时，或者现场空气的共存物较为简单时，则可用恒温条件（如90℃保持4.00min）分析，节省分析时间。1,4-二噁烷与共存物的色谱分离图见图1。



说明：

1—环氧乙烷，1.729min；

2—正己烷，1.852min；

3—二硫化碳，2.065min；

4—丙酮，2.493min；

- 5—乙酸乙酯, 2.930min;
- 6—异丙醇, 3.103min;
- 7—二氯甲烷, 3.214min;
- 8—苯, 3.407min;
- 9—三氯乙烯, 3.721min;
- 10—甲苯, 4.157min;
- 11—1,4-二噁烷, 4.331min;
- 12—乙苯, 4.833min;
- 13—对二甲苯, 4.900min;
- 14—间二甲苯, 4.952min;
- 15—邻二甲苯, 5.317min;
- 16—环己酮, 6.263min;
- 17—乙二醇, 8.219min;
- 18—二乙二醇, 11.494min。

图 1 1,4-二噁烷与共存物的色谱分离图

