

# GBZ

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.78—2007

---

### 工作场所空气有毒物质测定 有机氮农药

Methods for determination of organic nitrogen pesticides  
in the air of workplace

2007-6-13 发布

2007-11-30 日实施

---

中华人民共和国卫生部 发布

## 前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中有机氮农药 [包括溴氰菊酯(Deltamethrin)、氯氰菊酯(Cypermethrin)和氰戊菊酯(Fenvalerate)等]的浓度。本标准是增加了氰戊菊酯的液相色谱检测方法。

本标准从2007年11月30日起实施。同时代替GB Z/T160.78-2004。

本标准首次发布于1996年,本次是第二次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、南京医科大学、广东省职业病防治院。

本标准主要起草人:徐伯洪、韩克勤、翟为雷、黄淑莲和叶能权等。

# 工作场所空气有毒物质测定

## 有机氮农药

### 1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中有机氮农药浓度的方法。  
本标准适用于工作场所空气中有机氮农药浓度的测定。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款，通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

### 3 溴氰菊酯和氰戊菊酯的溶剂解吸-气相色谱法

#### 3.1 原理

空气中的溴氰菊酯和氰戊菊酯用聚氨酯泡沫塑料采集，正己烷解吸后进样，经色谱柱分离，电子捕获检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

#### 3.2 仪器

3.2.1 采样管，在长60mm，内径10mm 的玻璃管内，装两段聚氨酯泡沫塑料圆柱，其间间隔2mm。聚氨酯泡沫塑料圆柱高20mm，直径12mm；使用前，先用洗净剂洗净，再用己烷浸泡过夜，并洗涤至无干扰色谱峰，干燥后装入玻璃管内待用。

3.2.2 空气采样器，流量0~5L/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶，5ml。

3.2.4 微量注射器，10 $\mu$ l。

3.2.5 气相色谱仪，电子捕获检测器（<sup>63</sup>Ni 源）。

仪器操作参考条件

色 谱 柱：1.5m $\times$ 4mm，OV-101:Chromosorb WAW DMCS = 3:100；

柱 温：240 $^{\circ}$ C；

汽化室温度：250 $^{\circ}$ C；

检测室温度：310 $^{\circ}$ C；

载气（氮气）流量：50ml/min。

#### 3.3 试剂

3.3.1 正己烷。

3.3.2 OV-101，色谱固定液。

3.3.3 Chromosorb WAW DMCS，60~80目。

3.3.4 标准溶液：于10ml 容量瓶中，加少量己烷，准确称量后，加入一定量的溴氰菊酯或氰戊菊酯（色谱纯），再准确称量，加正己烷至刻度；由2次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用正己烷稀释成0.10 $\mu$ g/ml 溴氰菊酯和氰戊菊酯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

#### 3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

3.4.1 短时间采样：在采样点，用采样管以3L/min 流量采集15min 空气样品。

3.4.2 长时间采样：在采样点，用采样管以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

3.4.3 个体采样：在采样点，将采样管佩戴在采样对象的前胸上部，尽量接近呼吸带，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

3.4.4 样品空白：将采样管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品。

采样后，封闭采样管的进出气口，置清洁容器内运输和保存。在室温下可保存7d。

### 3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理：将采过样的聚氨酯泡沫塑料放入溶剂解吸瓶中，加入2.0ml 己烷，用玻璃棒将聚氨酯泡沫塑料按入己烷中，解吸30min，摇匀，解吸液供测定。若解吸液中待测物的浓度超过测定范围，可用己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制：用正己烷稀释标准溶液成0.0、0.025、0.050和0.10μg/ml 溴氰菊酯标准系列，0.0、0.010、0.020、0.040和0.080μg/ml 氰戊菊酯标准系列。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1.0 μl，测定标准系列；每个浓度重复测定3 次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的溴氰菊酯或氰戊菊酯浓度(μg/ml) 绘制标准曲线。

3.5.3 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提取液；测得峰高或峰面积值后，由标准曲线得溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度(μg/ml)。

### 3.6 计算

3.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积：

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中：V<sub>0</sub> — 标准采样体积，L；  
V — 采样体积，L；  
t — 采样点的温度，℃；  
P — 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式（2）计算空气中溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度。

$$C = \frac{2c}{V_0 D} \dots\dots\dots (2)$$

式中：C — 空气中溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度，mg/m<sup>3</sup>；  
c — 测得的洗脱液中溴氰菊酯或氰戊菊酯的浓度（减去样品空白），μg/ml；  
2 — 洗脱液的体积，ml；  
V<sub>0</sub> — 标准采样体积，L；  
D — 洗脱效率，%。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

### 3.7 说明

3.7.1 本法的检出限：溴氰菊酯为0.002μg/ml，氰戊菊酯为0.01μg/ml。最低检出浓度：溴氰菊酯为8×10<sup>-5</sup>mg/ m<sup>3</sup>，氰戊菊酯为4.4×10<sup>-4</sup>mg/m<sup>3</sup>（以采集45L空气样品计）。测定范围：溴氰菊酯为0.002~0.1μg/ml，氰戊菊酯为0.01~0.08μg/ml。

3.7.2 本法可采用相应的毛细管色谱柱。

## 4 溴氰菊酯和氯氰菊酯的高效液相色谱法

### 4.1 原理

空气中的溴氰菊酯或氯氰菊酯用玻璃纤维滤纸采集，甲醇洗脱后进样，经色谱柱分离，紫外检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

### 4.2 仪器

- 4.2.1 玻璃纤维滤纸。
- 4.2.2 采样夹，滤料直径40mm。
- 4.2.3 小型塑料采样夹，滤料直径25mm。
- 4.2.4 空气采样器，流量0~5L/min。
- 4.2.5 具塞离心管，5ml。
- 4.2.6 微量注射器，10μl。
- 4.2.7 高效液相色谱仪，紫外光检测器。

仪器操作参考条件

- 色谱柱：200mm×4.6mm，ODS；
- 波 长：254nm；
- 流动相：甲醇:水=95:5；

流 量：1.0ml/min。

### 4.3 试剂

4.3.1 甲醇，色谱纯。

4.3.2 标准溶液：

4.3.2.1 溴氰菊酯标准溶液：准确称取0.0300g 溴氰菊酯（色谱纯），用少量丙酮溶解后，定量转移入10ml 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，此溶液为3.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用甲醇稀释成100.0μg/ml 溴氰菊酯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.3.2.2 氯氰菊酯标准溶液：在10ml 容量瓶中，加入少量甲醇，准确称量后，加入数滴氯氰菊酯（色谱纯），再准确称量，用甲醇稀释至刻度。由2次称量之差计算溶液的浓度，作为标准贮备液。临用前，用甲醇稀释成100.0μg/ml 氯氰菊酯标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

4.4.1 短时间采样：在采样点，用装有玻璃纤维滤纸的采样夹，以3L/min 流量采集15min 空气样品。

4.4.2 长时间采样：在采样点，用装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹，以1L/min 流量采集2~8 h空气样品。

4.4.3 个体采样：在采样点，将装有玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹佩戴在采样对象的前胸上部，尽量接近呼吸带，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

4.4.4 样品空白：将装好玻璃纤维滤纸的采样夹带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品。采样后，将滤膜的接尘面朝里对折2 次，放入清洁的具塞离心管中，置清洁容器内运输和保存。样品可保存7d。

### 4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理：向装有采过样玻璃纤维滤纸的具塞离心管中，加入3.0ml 甲醇，用玻璃棒将滤纸捣碎；浸泡20min，离心后，上清液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用甲醇稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制：用甲醇稀释标准溶液成0.0、4.0、6.0、8.0、10.0和20.0μg/ml 溴氰菊酯标准系列，0.0、5.0、10.0、15.0、20.0和25.0μg/ml 氯氰菊酯标准系列；参照仪器操作条件，将仪器调节至最佳测定状态，进样20μl，分别测定标准系列；每个浓度重复测定3 次，以测得的峰面积均值对相应的待测物浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品和样品空白洗脱液，测得峰面积值后，由标准曲线得溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度(μg/ml)。

### 4.6 计算

4.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式（3）计算空气中溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度：

$$C = \frac{c \cdot v}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：C — 空气中溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度，mg/ m<sup>3</sup>；  
c — 测得的洗脱液中溴氰菊酯或氯氰菊酯的浓度（减去样品空白），μg/ml；  
v — 洗脱液体积，ml；  
V<sub>0</sub> — 标准采样体积，L。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按GBZ 159规定计算。

### 4.7 说明

4.7.1 本法的检出限：溴氰菊酯为0.2μg/ml，氯氰菊酯为0.11μg/ml；最低检出浓度：溴氰菊酯为0.013mg/m<sup>3</sup>，氯氰菊酯为0.007mg/m<sup>3</sup>（以采集45L空气样品计）。测定范围：溴氰菊酯为0.2~20μg/ml，氯氰菊酯为0.11~25μg/ml；相对标准偏差：溴氰菊酯为3.8%~5.9%，氯氰菊酯为2.4%~8.4%。

4.7.2 本法的采样效率均为100%。平均洗脱效率为97.9%。

## 5 氰戊菊酯的高效液相色谱测定方法

### 5.1 原理

空气中的氰戊菊酯用玻璃纤维滤纸采集，甲醇洗脱，BDS-C18柱分离，高效液相色谱测定的紫外检测器检测，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

### 5.2 仪器

5.2.1 采样器，流速0~10L/min。

5.2.2 采样滤料，玻璃纤维滤纸。

5.2.3 磨沙刻度离心管，5 ml

5.2.4 微量注射器：50 μl，10 μl。

5.2.5 液相色谱仪，紫外检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱：200mm×4.6mm×5μm BDS-C18

波长：220nm

流动相：甲醇:水=95:5

流速：1.0ml/min

### 5.3 试剂

实验用水均为重蒸馏水

5.3.1 甲醇，色谱醇。

5.3.2 流动相，甲醇:水=95:5。

5.3.3 标准溶液：在10ml的容量瓶中，准确称取一定量的氰戊菊酯（色谱纯），用甲醇稀释至刻度，混匀。计算氰戊菊酯浓度。

### 5.4 样品的采集、运输和保存

5.4.1 短时间采样：将装好玻璃纤维滤纸的采样夹，以5L/min流量采集15min空气样品。

5.4.2 长时间采样：将装好玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹，以1L/min流量采集2~8h空气样品。

5.4.3 个体采样：将装好玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹佩带在采样对象的前胸上部。尽量接近呼吸带，以1L/min流量采集2~8h空气样品。

5.4.4 样品空白：将玻璃纤维滤纸带到采样现场，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品。

采样后，将滤纸的接样面朝里对折2次，放入清洁的容器中运输和保存。在室温下，样品可保存7d。

### 5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理：将采过样的玻璃纤维滤纸放到离心管中，加入5.0ml甲醇，浸泡20min，摇匀，离心后取上清液20μl，供分析。

5.5.2 标准曲线的绘制：取5个容量瓶，用甲醇稀释标准溶液配成5.0、10.0、25.0、35.0和50.0μg/ml氰戊菊酯的标准系列。参考仪器操作条件，将色谱仪调节到最佳测定状态，分别取20μl进样，测定标准系列，每个浓度重复3次，以测的峰面积（或峰高）对浓度（μg/ml）为绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定：在标准系列测定的同样条件下，分别测定样品和样品空白，以测得的样品的峰面积（或峰高）后，由标准曲线查得氰戊菊酯的浓度（μg/ml）。

### 5.6 计算

5.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式（4）计算空气氰戊菊酯的浓度。

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 \cdot D} \dots\dots\dots (4)$$

式中：C — 空气中氰戊菊酯的浓度，mg/m<sup>3</sup>；

c<sub>1</sub>,c<sub>2</sub> — 测得的样品前、后玻璃纤维滤纸洗脱液中氰戊菊酯的浓度（减去样品空白），μg/ml；

V — 洗脱液的体积，ml；

V<sub>0</sub> — 标准采样体积，L；

D — 洗脱效率，%。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按GBZ 159规定计算。

### 5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.0 6μg/ml，最低检出浓度为 0.004 mg/m<sup>3</sup>（以采集75L空气样品计）。

5.7.2 本法线性范围为 0~50.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，当浓度在 5.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和50.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时，本法的相对标准偏差分别为3.3%、0.9%、1.7%和 1.5%。

5.7.3 本法的平均采样效率为100%（氰戊菊酯的浓度0.006-2.690 $\text{mg}/\text{m}^3$ ）。

5.7.4 氰戊菊酯的浓度为3.0-20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，平均洗脱效率为92.6-95.0%，空气样品在室温下可保存 7d。

5.7.5 氯菊酯对测定无干扰。

# 工作场所空气中氰戊菊酯的液相色谱测定方法

## 编制说明

### 1 国内外情况

氰戊菊酯系中等毒性的拟除虫菊酯类农药，用于防治农业害虫，广泛存在于生产车间和环境空气中。据资料报道：急性中毒主要表现为恶心、呕吐、流涎、腹痛、头晕、头痛、口唇或肢体麻木、胸闷、意识模糊等。目前美国政府工业卫生家会议（ACGIH）尚没有氰戊菊酯职业接触限值，在我国GBZ2-2002《工作场所有害因素职业接触限值》国家职业卫生标准中，规定氰戊菊酯短时间接触容许浓度为0.15 mg/m<sup>3</sup>，时间加权平均容许浓度为0.05 mg/m<sup>3</sup>。空气氰戊菊酯的检测方法国内尚未见报道，国外一般用高效液相色谱法和气相色谱法测定。本研究在国内首次研制建立工作场所空气中氰戊菊酯的检测方法。

### 2 采用本方法的理由

本法在国内首次研制建立工作场所空气中氰戊菊酯的高效液相色谱检测方法。该法根据氰戊菊酯的理化性质及在空气中存在的状态，采用玻璃纤维滤纸采样，甲醇洗脱，紫外检测器检测，BDS-C18柱分离，高效液相色谱测定。

本法精密度好、选择性强，采样效率和洗脱效率均符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求。所选用的采样滤料—玻璃纤维滤纸便于携带，测定方法简单，样品稳定时间长等特点。该法已应用于某农药厂生产车间氰戊菊酯浓度的测定，测定结果符合现场的实际情况。此法可推荐用于空气中氰戊菊酯的测定。

### 3 测定方法的主要技术指标

#### 3.1 方法的线性范围及检出限

在本实验条件下方法的线性范围为0~50.0 μg/ml；方法的检出限为 0.06 μg/ml，最低检出浓度为 0.004 mg/m<sup>3</sup>（以采集75L空气样品计）。

#### 3.2 方法的精密度

氰戊菊酯的浓度为 5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、25.0 μg/ml和50.0 μg/ml时，重复测定（n=6），相对标准偏差分别为3.3%、0.9%、1.7%和 1.5%。

#### 3.3 玻璃纤维滤纸的采样效率

在本法的采样条件下，氰戊菊酯的浓度为0.006-2.690 mg/m<sup>3</sup>，采样效率为100%。

#### 3.4 玻璃纤维滤纸的洗脱效率

氰戊菊酯的浓度为5.0 μg/ml，平均洗脱效率(n=6)为93.9%；浓度为10.0 μg/ml，平均洗脱效率(n=6)为95.0%；浓度为30.0 μg/ml，平均洗脱效率(n=6)为92.6%。

#### 3.5 氰戊菊酯在玻璃纤维滤纸中的稳定时间

实验结果表明，氰戊菊酯在玻璃纤维滤纸中于室温保存7d，氰戊菊酯的下降率为4.6%，说明氰戊菊酯在玻璃纤维滤纸中至少可稳定7d。

#### 3.5 干扰试验

实验结果表明，在本方法条件下，氯菊酯对氰戊菊酯测定无干扰。

#### 3.6 现场应用

应用该法测定了某农药厂生产车间氰戊菊酯浓度的浓度，测定结果符合现场的实际情况。本法各项技术指标均符合《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》的要求。

### 4 参考文献

- [1] 夏元洵主编.化学物质毒性全书〔M〕，第一版，上海:上海科学技术文献出版社，1991.633
- [2] 中华人民共和国国家职业卫生标准GBZ2-2002 工作场所有害因素职业接触限值
- [3] 徐伯洪、闫慧芳主编.工作场所有害物质监测方法，第1版，北京:中国人民公安大学出版社，2003. 398-402
- [4] 农业部农业检定所.新编农药手册. 北京:农药出版社，1989.136-140