

ICS 13.100

CCS C 52



中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 210.4—2026

代替 GBZ/T 210.4—2008

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 测定方法

Guide for establishing occupational health standards—

Part 4: Determination methods of chemicals in workplace air

2026-01-28 发布

2026-07-01 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前　　言

本标准为推荐性标准。

本标准是GBZ/T 210《职业卫生标准制定指南》的第4部分。GBZ/T 210已经发布了以下部分：

- 第1部分：工作场所化学物质职业接触限值；
- 第2部分：工作场所粉尘职业接触限值；
- 第3部分：工作场所物理因素职业接触限值；
- 第4部分：工作场所空气中化学物质测定方法；
- 第5部分：生物材料中化学物质测定方法。

本标准代替GBZ/T 210.4—2008《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测定方法》，与GBZ/T 210.4—2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了术语和定义（见第3章）；
- 增加了方法研究程序和技术路线（见第5章）；
- 增加了方法确认/验证（见第7章）；
- 更改了方法关键技术指标研究内容（见第6章，2008年版的第5章）。

本标准由国家卫生健康标准委员会职业健康标准专业委员会负责技术审查和技术咨询，由中国疾病预防控制中心负责协调性和格式审查，由国家卫生健康委职业健康司负责业务管理、法规司负责统筹管理。

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、北京市职业病防治院、广东省职业病防治院、深圳市职业病防治院、深圳市宝安区疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、武汉市职业病防治院、杭州医学院。

本标准主要起草人：闫慧芳、潘兴富、吴邦华、李添娣、李文捷、尹江伟、陶雪、李小娟、宋为丽、钱亚玲。

本标准及其所代替标准的历次版本发布情况为：

- 2008年首次发布为GBZ/T 210.4—2008；
- 本次为第一次修订。

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测定方法

1 范围

本标准提供了研究制定工作场所空气中化学物质（有毒物质和粉尘）测定方法标准的基本原则、方法研究程序和技术路线、方法关键技术指标研究内容、方法确认/验证、方法应用、标准文本与编制说明等方面的指导。

本标准适用于工作场所空气中化学物质（有毒物质和粉尘）测定方法标准的制定和修订。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

GB/T 27476.1 检测实验室安全 第1部分：总则

GBZ 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素

GBZ/T 224 职业卫生名词术语

3 术语和定义

GBZ/T 224 界定的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

气态和蒸气态 gaseous state and vapour state

化学物质以气体，或液体和固体物质蒸发到空气中的状态。

[来源：ISO 18158—2016, 2.1.2.3, 有修改]

3.2

气溶胶态 aerosol state

化学物质以液体或固态颗粒物悬浮在空气中的状态。

[来源：ISO 18158—2016, 2.1.4.1, 有修改]

3.3

空气收集器 air sampler

从空气中分离和（或）采集化学物质的装置。

[来源：ISO 18158—2016, 2.2.2.1]

3.4

采样效率 sampling efficiency

空气收集器在稳定空气中采集到的空气样品中待测化学物质的量占该空气样品中待测化学物质总量的百分比。

[来源：GBZ/T 224—2010, 6.2.17, 有修改]

3.5

采样流量 sampling air flow

空气收集器在采集待测空气样品过程中, 单位时间通过空气收集器的气体体积。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.2.9, 有修改]

3.6

穿透 breakthrough

空气收集器在采集待测空气样品过程中, 在一定的温度、湿度和流量条件下, 通过空气收集器的空气中待测化学物质的量达到该待测空气样品中待测化学物质量的5%。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.2.19, 有修改]

3.7

穿透容量 breakthrough capacity

空气收集器在采集待测空气样品过程中, 发生穿透时所采集待测化学物质的量。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.2.20, 有修改]

3.8

吸附(负载、吸收)容量 adsorption capacity

空气收集器在采集待测空气样品时, 容许采集待测化学物质的最大量。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.2.16, 有修改]

3.9

解吸效率 desorption efficiency

固体吸附剂管在采用溶剂解吸或热解吸方法进行样品预处理时, 解吸溶剂或解吸气体中获得待测化学物质的量占该固体吸附剂管中待测化学物质总量的百分比。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.2.24, 有修改]

3.10

洗脱效率 elution efficiency

滤料采用溶剂洗脱方法进行预处理时, 溶剂洗脱液中获得待测化学物质的量占该滤料上待测化学物质总量的百分比。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.2.26, 有修改]

3.11

消解效率 digestion efficiency

样品采用消解方法进行预处理时, 消解液中获得待测化学物质的量占该样品上待测化学物质总量的百分比。

3.12

最小采样体积 minimum sampling volume

空气样品采集时, 为满足职业接触评估对测定的要求, 根据待测化学物质测定方法的定量下限和样品预处理后定容体积, 空气收集器需要采集待测空气样品的最小体积。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.2.11, 有修改]

3.13

最大采样体积 maximum sampling volume

空气收集器在满足采样效率和采样稳定性条件下, 可以采集空气样品的最大体积。

3.14

方法检出限 method detection limit; MDL

空气收集器样品经过方法分析, 置信水平在90%, 方法能够定性检出待测化学物质的最小量。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.1.6, 有修改]

3.15

方法定量下限 method quantitative limit; MQL

空气收集器样品经过方法分析,当测定结果正确度为75%~125%,置信水平在90%,方法能够准确定量测定待测化学物质的最小量。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.1.7, 有修改]

3.16

方法最低定量浓度 minimum quantitation concentration

空气收集器采集一定体积的待测空气样品,根据方法定量下限,能够准确定量测定空气样品中待测化学物质的最低浓度。

[来源: GBZ/T 224—2010, 6.1.9, 有修改]

3.17

方法准确度 method accuracy

测定方法测量的测得值与其真值间的一致程度。

[来源: GB/T 6379.1—2004, 3.6, 有修改]

3.18

方法正确度 method correctness

多次重复测量所得量值的平均值与一个参考量值间的一致程度。

[来源: GB/T 6379.1—2004, 3.7, 有修改]

3.19

方法精密度 method precision

在规定条件下,对同一或类似被测定对象重复测量所得量值间的一致程度。分为批内精密度(也称重复性,在一组重复性测量条件下获得的测量精密度)和批间精密度(也称再现性,在再现性测量条件下获得的测量精密度)。

[来源: GB/T 27417—2017, 3.15, 有修改]

3.20

方法不确定度 method uncertainty

根据测定方法所用到的信息,表征赋予被测量量值的分散性,与测量结果相联系的非负参数。此参数可以是标准差或其倍数,或是说明了置信区间的半宽度。

[来源: WS/T 10011.1—2023, 4.43, 有修改]

3.21

样品保存期 sample holding time

在指定的运输和储存条件下,样品中待测化学物质的量能够保持稳定(下降率≤10%)的期限。

[来源: GBZ/T 295—2017, 3.22, 有修改]

3.22

方法确认 method validation

实验室通过试验,提供客观有效证据证明特定测定方法满足预期的用途。

[来源: GB/T 27417—2017, 3.1]

3.23

方法验证 method verification

实验室通过核查,提供客观有效证据证明满足测定方法规定的要求。

[来源: GB/T 27417—2017, 3.2]

4 基本原则

4.1 在遵循GB/T 20001.4和国家职业卫生标准制定的原则基础上制定化学物质测定方法标准。

4.2 化学物质存在下列情况之一,应制定或修订测定方法标准:

- a) GBZ 2.1中有职业接触限值,无测定方法标准的,或现标准方法不满足限值要求及技术指标存在问题的;
- b) 已列入职业接触限值制定计划的;
- c) 在生产过程中该化学物质已对职业人群健康造成危害的;
- d) 在生产过程中该化学物质具有一定的职业接触人群,毒理学实验和研究资料显示该化学物质可能对人造危害的;
- e) 有应急检测需求的。

4.3 根据化学物质的理化性质、在工作场所空气中的存在状态以及工作场所的环境条件等制定测定方法,并满足职业接触限值或预期职业接触限值对测定方法的要求。

4.4 方法应具有一定的特异性,空气中常见的共存化学物质不干扰测定或能被消除。

4.5 方法的各项技术性能指标研究应全面和明确,技术指标宜满足:

- a) 方法的采样效率 $\geq 90\%$;
- b) 方法的正确度 $\geq 75\%$ 和 $\leq 105\%$;
- c) 方法精密度 $\leq 10\%$;
- d) 方法最低定量浓度原则上 $\leq 1/10$ OELs,以 $\leq 1/100$ OELs为最佳。

4.6 方法研究制定的实验场所应满足 GB/T 27476.1 的要求;必要时应制定操作指导书、增设警示标识和防护设施,以及发生事故后应采取的急救措施;实验产生的有毒有害试剂应按规定进行回收和处理。

4.7 研制的方法应稳定可靠,具有科学性、合理性、实用性,适合我国国情,便于推广应用;能够实现量值溯源;鼓励采用新技术和新方法。

5 方法研究程序和技术路线

5.1 方法研究程序

标准方法研究的程序包括资料收集、采样和试验技术的筛选、方法关键技术指标研究、方法现场应用、方法确认/验证、标准文本和编制说明编写等。技术路线见附录 A。

5.2 资料收集

5.2.1 查阅待测化学物质的分子式、结构式、化学文摘号(CAS号)、熔点、沸点、蒸气压、溶解性、爆炸性等理化性质。

5.2.2 查阅和收集待测化学物质的合成工艺技术路线,以及其主要应用领域和用途,必要时开展现场调研。

5.2.3 检索待测化学物质的国内外职业接触限值或毒理学资料、测定方法,特别是空气样品测定方法等。

5.3 采样和试验技术的筛选

5.3.1 根据待测化学物质的理化特性、职业接触限值或预期职业接触限值的浓度、以及测定技术的特点,通过对测定仪器的测定条件进行优化,对仪器测定待测化学物质的特异性、测定范围、检出限、定量下限等性能指标进行评估,确定仪器的性能指标能满足方法和预期职业接触限值的要求;选择满足职业接触限值要求的适宜测定技术和方法。

- a) 金属和类金属的化学物质可采用原子光谱、分子光谱、色谱测定技术,如原子吸收、原子发射、原子荧光、等离子发射-质谱、紫外可见、离子色谱等。
- b) 无机非金属的化学物质可采用分子光谱、原子光谱、色谱技术,如紫外可见、离子色谱、气相色谱、等离子发射-质谱等。

- c) 有机类的化学物质可采用色谱、分子光谱测定技术,如气相色谱、液相色谱、离子色谱、气相色谱-质谱、液相色谱-质谱、紫外可见、红外光谱等。
- d) 热不稳定或难溶性的化学物质,可采用重量法测定技术。具有结构特征的化学物质可采用显微镜测定技术。
- e) 职业接触限值或预期职业接触限值为最高容许浓度(MAC)的,无空气样品采集和有效富集方法的化学物质,宜采用现场快速测定技术。
- f) 其他可达到满足方法技术指标要求的检测技术。

5.3.2 根据待测化学物质在空气中存在的状态和职业接触限值类型,以及可能共存的化学物质,选择适宜的空气收集器和采样介质。

- a) 化学物质在空气中以气态和蒸气态存在的,可采用固体吸附剂管、液体吸收管、浸渍滤料、采气罐、采气袋等进行空气样品采集;采样流量一般为20mL/min~500mL/min。
- b) 化学物质在空气中以气溶胶态存在的,可采用滤料、吸收管等进行空气样品采集;采样流量一般为1L/min~20L/min。
- c) 化学物质在空气中以蒸气态和气溶胶态共存的,可采用复合式空气收集器、吸收管、滤料和固体吸附剂管串联等进行空气样品采集;采样流量一般为1L/min~2L/min。
- d) 化学物质职业接触限值或预期职业接触限值为时间加权平均容许浓度(PC-TWA)的,宜采用满足8h采样的空气收集器和采样介质。

5.3.3 采用实验室模拟发生试验用气或工作场所现场试验的方法,对采集样品空气收集器的采样效率进行试验和筛选,确定空气样品的采集方法。

- a) 空气中化学物质以气态和蒸气态存在的,宜采用静态配气、动态配气、现场工作场所空气等方式。
- b) 空气中化学物质以气溶胶态、蒸气态和气溶胶态共存的,宜采用动态配气、现场工作场所空气等方式。
- c) 用筛选的不同类型的空气收集器同时采样,分别测定各空气收集器中待测化学物质的量,评估各空气收集器采样的有效性。
- d) 将筛选的不同类型的空气收集器分别进行串联后采样,分别测定串联空气收集器的前段、后段中待测化学物质的量,评估空气收集器的采样效率。

5.3.4 通过对样品预处理方法、预处理方法条件等进行优化与比较试验,筛选适宜的样品预处理技术、仪器测定条件以及定性定量校准方法。

- a) 采用滤料空气收集器和光谱测定技术,宜采用消解法和洗脱法样品预处理技术,根据待测化学物质的溶解性,选择适宜的消解液或洗脱液。对消解液或洗脱液组成、消解温度、洗脱方式、消解或洗脱时间等进行比较试验和优化;采用加标回收率的方法对消解或洗脱效率进行评估。
- b) 采用固体吸附剂管和色谱测定技术的宜采用溶剂解吸、溶剂洗脱、热解吸等样品预处理技术;对解吸或洗脱溶剂的组成、解吸或洗脱的时间、解吸或洗脱的方式等进行比较试验和条件优化;对热解吸的温度、加热时间、升温速率、解吸气体的流速等进行比较试验和优化;采用制备模拟样品方法对溶剂解吸效率、热解吸效率、洗脱效率等进行评估。
- c) 分光光度法应对波长、反应酸度、温度、试剂用量、反应时间和稳定时间等实验条件优化;原子光谱法应对波长、狭缝、燃烧温度或原子化温度等仪器测定条件优化;原子荧光光谱法应对波长、狭缝、燃烧温度、屏蔽气、反应条件、反应时间等仪器测定条件优化;原子发射光谱法应对波长、狭缝、矩管高度、进样速度、载气流速、数据采集模式等仪器测定条件优化。
- d) 气相色谱法应对进样模式、色谱柱、柱温、气化室及检测室的温度、载气流量、检测器类型及操作条件的选择等仪器测定条件优化;液相色谱法应对色谱柱、柱温、流动相及其流量、

检测器及操作条件的选择等仪器测定条件优化；离子色谱法应对抑制器、色谱柱、淋洗液、检测器等仪器测定条件优化。

- e) 根据测定仪器和方法特点，确定定量校准曲线方法；方法正确度 $<75\%$ 的可采用工作曲线法；样品预处理方法复杂和步骤较多的，宜采用内标工作曲线法。

5.4 方法关键技术指标研究

5.4.1 采用配制的0.1倍~2倍的预期职业接触限值浓度的实验用气体，在不同温度和湿度条件下，对采样效率及采样流量范围、采样稳定性及最大采样体积、吸附（负载、吸收）容量或穿透容量等技术指标进行研究。

5.4.2 采用空白空气收集器以空白加标、样品加标、标准物质等方法对不同剂量水平样品的预处理技术指标进行研究和确定，如溶剂解吸效率、热解吸效率、洗脱效率、消解效率等。

5.4.3 样品实验室测定方法的准确度（正确度、精密度）、方法检出限、方法定量下限、样品保存条件和稳定期限、方法特异性（干扰性）等技术指标进行研究。

5.4.4 现场测定仪器应对方法的准确度（正确度、精密度）、方法检出限、方法定量下限、方法特异性（干扰性）等技术指标进行研究。

5.5 方法现场应用

应选择待测化学物质的生产和使用的现场，通过现场调查对待测化学物质的存在状态进行核实，对方法进行现场应用。

5.6 方法确认/验证

按卫生健康标准起草管理规定的要求进行方法确认/验证。

5.7 标准文本和编制说明编写

按要求编写测定方法标准文本；对实验结果进行汇总后编写标准方法编制说明。

6 方法关键技术指标研究内容

6.1 采样方法技术指标研究

6.1.1 采样效率实验

6.1.1.1 采用动态或静态的方式，分别配制约0.1倍（或0.5倍）、1倍和2倍的职业接触限值或预期职业接触限值（PC-TWA、MAC）浓度的实验用气体，针对气体湿度可能对采样效率造成的影响情况，选择在湿度为 $\leq 20\%$ 或 $\geq 80\%$ 条件下进行；当温度对待测化学物质的存在状态和采样方法、采样效率有影响时，宜增加低温、高温条件下试验；或通过现场调查，选择适宜的工作场所。

6.1.1.2 职业接触限值或预期职业接触限值为PC-TWA时，串联2支~3支空气收集器、6组空气收集器进行采样，用低流量、中流量采集240 min~480 min实验用气体；用中流量、高流量采集5 min~15 min实验用气体；分别测定各空气收集器中待测化学物质的量，分别计算低流量、中流量、高流量的采样效率（应 $\geq 90\%$ ），获得适宜的采样流量范围、采样时间、最小采样体积。按照式（1）、式（2）和式（3）计算采样效率；按照式（4）计算最小采样体积。

6.1.1.3 职业接触限值或预期职业接触限值为MAC时，用串联2支~3支空气收集器、6组空气收集器进行采样，用中流量、高流量采集5 min~15 min实验用气体；分别测定各空气收集器中待测化学物质的量，计算中流量、高流量的采样效率（应 $\geq 90\%$ ）。按照式（1）、式（2）和式（3）计算采样效率；按照式（4）计算最小采样体积。

6.1.1.4 采用标准气法的第一个空气收集器的采样效率按式(1)计算;采用配制实验用气法的第一个空气收集器的采样效率按式(2)计算;复合式空气收集器采样方法按式(3)计算空气收集器的总采样效率。

6.1.1.5 根据0.1倍或0.5倍的预期职业接触限值和方法定量下限,按照式(4)计算最小采样体积。

6.1.1.6 当待测化学物质现场共存多种其他化学物质时,应考虑共存化学物质对空气收集器的采样效率影响。

6.1.1.7 吸收液采样方法应考虑温度对采样效率的影响。

$$K_1 = \frac{m_1}{\rho \times t \times q} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中:

K_1 —— 第一个空气收集器的采样效率;

m_1 —— 第一个空气收集器测得待测化学物质的量,单位为微克(μg);

ρ —— 标准气中待测化学物质的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

t —— 采样时间,单位为分钟(min);

q —— 采样流量,单位为升每分钟(L/min)。

$$K_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

式中:

K_2 —— 第一个空气收集器的采样效率;

m_1 —— 第一个空气收集器测得待测化学物质的量,单位为微克(μg);

m_2 —— 第二个空气收集器测得待测化学物质的量,单位为微克(μg)。

$$K = \frac{m_{11}}{M} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中:

K —— 采样效率;

m_{11} —— 第一个复合式空气收集器测得待测化学物质量之和,单位为微克(μg);

M —— 所有复合式空气收集器测得待测化学物质的总量,单位为微克(μg)。

$$v_{\text{msv}} = \frac{MQL \times v}{k_c \times OEL} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

式中:

v_{msv} —— 最小采样体积,单位为升(L);

MQL —— 方法定量下限,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

v —— 样品预处理后定容体积,单位毫升(mL);

k_c —— 职业接触限值的倍数,取值为0.1或0.5;

OEL —— 待测化学物质职业接触限值,单位为毫克每立方米(mg/m^3)。

6.1.2 采样稳定性实验和最大采样体积

6.1.2.1 将不同剂量的待测化学物质原形分别加入空气收集器中,达到充分稳定后(固体吸附剂管应过夜),再用不同流量的洁净空气通过空气收集器,由采样前测定量和采样后测定量计算待测化学物质的流失率,流失率应 $\leq 5\%$ 。

6.1.2.2 当职业接触限值或预期职业接触限值为 PC-TWA 时, 分别在低流量、中流量采集 240 min~480 min 洁净空气, 在中流量、高流量采集 5 min~15 min 洁净空气, 通过测定不同时间段的样品中待测化学物质的含量, 确定加标待测化学物质在空气收集器中稳定保留的时间和最大采样体积。

6.1.2.3 职业接触限值或预期职业接触限值为 MAC 时, 在中流量、高流量采集 5 min~15 min 洁净空气, 通过测定不同时间段的样品中待测化学物质的含量, 确定加标待测化学物质在空气收集器中稳定保留的时间和最大采样体积。

6.1.3 吸附(负载、吸收)容量和穿透容量实验

6.1.3.1 在室温、相对湿度 $\geq 80\%$ 、2 倍以上的职业接触限值或预期职业接触限值(PC-TWA、MAC)浓度下, 采用串联 2 支~3 支空气收集器 6 组平行进行采样, 动态监测前段和后段空气收集器中待测化学物质的量, 确定空气收集器的吸附(负载、吸收)容量或穿透容量。固体吸附剂管的吸附(负载、吸收)容量或穿透容量应满足在 2 倍容许浓度下, 至少可采样 2 h。

6.1.3.2 标准气法。用 1 个空气收集器, 以采样方法确定的采样流量进行采集; 当流出气中待测化学物质浓度为标准气浓度的 5% 时, 停止采样, 测定空气收集器中待测化学物质的量, 即为穿透容量; 按式(5)计算穿透容量。

$$M_x = \frac{\rho_{\text{Std}} \times q \times t}{10^6} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

式中:

M_x ——穿透容量, 单位为毫克(mg);

ρ_{Std} ——标准气浓度, 单位为毫克每立方米(mg/m³);

q ——采样流量, 单位为毫升每分钟(mL/min);

t ——采样时间, 单位为分钟(min)。

6.1.3.3 实验用气法。当职业接触限值或预期职业接触限值为 PC-TWA 时, 串联 2 个~3 个空气收集器或 1 个溶剂解吸型固体吸附剂管, 以采样方法确定的采样流量进行空气样品采集, 分别在采样 2 h、4 h、6 h 和 8 h 等时间段后测定前空气收集器和后空气收集器、或固体吸附剂管的前后段中待测化学物质的量, 当后空气收集器或固体吸附剂后段的待测化学物质量等于前空气收集器或前段量的 5% 时, 前空气收集器中待测化学物质的量或前段固体吸附剂吸附的量即为穿透容量。穿透容量表示为 XXX mg 待测化学物质(XXX mg 固体吸附剂)。若经过 8 h 采样, 后空气收集器或固体吸附剂后段测得待测化学物质量小于前空气收集器或前段量的 5%, 吸附(负载、吸收)容量表示为大于等于 XXX mg 待测化学物质(XXX mg 固体吸附剂)。

6.2 实验室分析方法研究

6.2.1 方法技术指标

方法技术指标包括但不限于方法的测定范围、方法检出限、方法定量下限、方法准确度(方法正确度和方法精密度)、样品保存期、方法的抗干扰性等。

6.2.2 方法测定范围

根据仪器性能特点, 用待测化学物质的浓度(或含量)与仪器响应值计算线性回归方程, 相关系数应 ≥ 0.995 , 通常测定范围为满足 0.1 倍~2 倍的预期职业接触限值下空气浓度的测定, 特殊情况下应满足 0.5 倍~2 倍的预期职业接触限值下空气浓度的测定。

6.2.3 方法检出限和定量下限

6.2.3.1 宜采用预估定量下限的模拟样品($n \geq 7$)，按照方法进行预处理和测定(样品测定结果正确度在75%~125%范围内)，以测得的样品响应信号计算标准偏差。

6.2.3.2 方法检出限。取样品响应信号标准偏差的3倍,按照式(6)的单点标准溶液(稍高于定量下限浓度)计算方法检出限。

$$MDL = \frac{3 \times S \times \rho_{\text{Std1}}}{b} \times k \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

式中：

MDL——方法检出限, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

S ——低剂量水平模拟样品测定响应信号的标准偏差；

ρ_{Std} ——标准溶液（稍高于定量下限浓度）的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

b ——单点标准溶液对应的测定响应信号；

k ——样品预处理体积转换倍数。

6.2.3.3 方法定量下限。取样品响应信号标准偏差的 10 倍, 按照式(7)的单点标准溶液(稍高于定量下限浓度)计算方法定量下限。

$$MQL = \frac{10 \times S \times \rho_{\text{Std1}}}{h \times D} \times k \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

式中：

MOL—方法定量下限，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

S ——低剂量水平模拟样品测定响应信号的标准偏差；

ρ_{Std1} ——标准溶液（稍高于定量下限浓度）的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

b ——单点标准溶液对应的测定响应信号；

D ——预估定量下限的样品溶剂解吸效率、热解吸效率、消解效率、洗脱效率, %;

k ——样品预处理体积转换倍数。

本章所涉及的三个概念的定义

6.2.4 方法取低足量浓度

由样品实验至测定的方法定量下限、样品采样方法的采样流量,以及共存物施加品采样时的采样时间决定。方法最低定量浓度按照式(8)计算。

式中：

ρ_{MQ} ——方法最低定量浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m³);
 MCL ——方法定量下限, 单位为微克每毫升 (μg/L)。

MQL——方法定量下限，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
样品预处理后溶液体积，单位毫升 (mL)。

v ——样品预处理后定容体积, 单位毫升 (mL);
以样品重样重量, 单位为毫克为单位 (mg)。

q ——万法样品采样流量, 单位为升每分钟 (L/min);
样品采集的时间, 单位为分钟 (min)。

t ——样品采集的时间, 单位为分钟 (min)。

6. 2. 5 方法正确度和精密度实验

6.2.5.1 可采用制备模拟样品、国家认可的标准物质等方法进行试验。

6.2.5.2 方法正确度实验包括固体吸附剂的溶剂解吸或热解吸效率, 滤料的消解或洗脱效率, 以及加标回收率实验等。

a) 固体吸附剂的溶剂解吸效率或热解吸效率, 滤料的消解效率或洗脱效率。取 28 支空气收集器, 分为 4 组, 每组 7 支, 分别加入 4 个剂量的待测化学物质 (标准溶液或标准气), 加入量一般为在 0.1 倍、0.5 倍、1 倍和 2 倍容许浓度下测定方法规定的采样体积所采集的量。固体吸附剂管加入待测化学物质若是标准溶液, 则加入溶液的量一般为 $\leq 10 \mu\text{L}$, 密封固体吸附剂管,

按方法保存条件放置过夜；滤料空气收集器加入待测化学物质若是标准溶液，则加入溶液的量一般为 $\leq 100 \mu\text{L}$ ，晾干后，按方法保存条件放置过夜。测定空气收集器中待测化学物质的量，按照式（9）计算溶剂解吸效率、热解吸效率、消解效率、洗脱效率等。各剂量的平均效率应 $\geq 90\%$ ，各剂量最低效率不得 $<75\%$ ，相对标准偏差（RSD） $\leq 10\%$ 。

$$D = \frac{m_a}{m_b} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

式中：

D ——溶剂解吸效率、热解吸效率、消解效率、洗脱效率；

m_a ——测得待测化学物质的量，单位为微克（ μg ）；

m_b ——加入待测化学物质的量，单位为微克（ μg ）。

- b) 样品溶液的加标回收率。制备4组模拟样品，或用国家认可的标准物质，固体吸附剂管和滤料空气收集器按照方法进行样品预处理后，在溶剂解吸液、消解后的溶液、热解吸气体中进行加标实验；吸收液空气收集器在吸收液中进行加标实验。方法为在相应的液体中分别加入0.1倍、0.5倍、1倍和2倍容许浓度下4个剂量水平的待测化学物质，加标时应注意加标量与本底溶液的匹配性，分别测定样品溶液和加标样品溶液，按照式（10）计算加标回收率。平均加标回收率应在90%~105%之间。

$$p = \frac{m_c - m_0}{m} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

式中：

p ——加标回收率；

m_c ——模拟样品溶液待测化学物质的测定结果，单位为微克（ μg ）；

m_0 ——模拟样品溶液待测化学物质本底值的测定结果，单位为微克（ μg ）；

m ——模拟样品溶液待测化学物质的加标量，单位为微克（ μg ）。

6.2.5.3 方法精密度实验包括批内精密度（重复性）和批间精密度（再现性）。方法为制备0.1倍、0.5倍、1倍和2倍容许浓度下4个剂量水平的4组模拟样品（ $n \geq 68$ ），或用国家认可的标准物质，按照方法进行预处理和测定，应分别计算重复性和再现性的相对标准偏差（RSD），RSD应 $\leq 10\%$ 。

a) 重复性：分别取4组每组各7个模拟样品，同一批次，按照方法进行预处理和测定。

b) 再现性：取4组每组各10个模拟样品，分5个批次，按照方法进行预处理和测定。

6.2.6 样品保存期

6.2.6.1 采用制备模拟样品的方法对在温度、湿度、光照等条件下，待测化学物质的稳定性进行试验，按照式（11）计算样品的下降率，当第 n 天的结果为第1天的90%时，即样品中待测化学物质的量下降率应 $\leq 10\%$ ，样品保存期为 n 天。

$$d = \frac{|m_{dn} - m_{d1}|}{m_{d1}} \times 100\% \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

式中：

d ——模拟样品中待测化学物质的下降率；

m_{dn} ——模拟样品第 n 天测定结果，单位为微克（ μg ）；

m_{d1} ——模拟样品第1天测定结果，单位为微克（ μg ）。

6.2.6.2 温度影响实验。在室温（20°C~25°C）条件下分别在1天、3天、7天和14天监测样品中待测化学物质量的变化；对于室温条件下样品保存期低于7天的，应增加冷藏条件样品保存期试验。

6.2.6.3 光照射影响实验。对于光不稳定的待测化学物质，应在光照射、避光的条件下，分别在1天、3天、7天和14天监测样品中待测化学物质量的变化试验。

6.2.6.4 模拟运输保存条件下样品的稳定性。模拟运输条件状况，分别在1天、3天和7天监测样品中待测化学物质量的变化试验。

6.2.6.5 必要时应对样品预处理后的稳定性进行试验。

6.2.7 干扰试验

制备待测化学物质的生产和使用模拟干扰样品，共存化学物质对测定结果的准确度影响应≤10%。

6.3 方法不确定度评估

6.3.1 采样不确定度评估，包括但不限于采样流量、采样时间、空气温度、场所大气压等因素。

6.3.2 实验室测定不确定度评估，包括但不限于溯源标准、标准系列配制、仪器检测等因素。

7 方法确认/验证

7.1 方法确认

7.1.1 方法确认的范围为采样方法和实验室分析方法两部分。

7.1.2 采样方法确认包括采样方法、采样效率、采样流量、穿透容量或吸附（负载、吸收）容量、采样稳定性和最大采样体积等。

7.1.3 实验室分析方法确认包括样品预处理方法、测定范围、正确度（解吸效率/消解或洗脱效率、加标回收率）、精密度、干扰性、方法检出限、方法定量下限和样品保存期等。

7.1.4 方法确认机构应出具方法确认结果报告，报告应包括但不限于仪器、试剂、采样关键技术指标（采样流量、采样时间、采样稳定性）的实验方法和结果、实验室测定关键技术指标（测定范围、方法定量下限、方法正确度、方法精密度、样品保存期、干扰实验）的实验方法和结果、确认总体结论等内容。

7.1.5 方法制定机构应综合分析评估各机构的方法确认数据和结论，当方法确认结论为满足工作场所空气中待测化学物质测定时，方法文本中的采样稳定性、方法定量下限、方法正确度、方法精密度、样品保存期等技术指标应采用各机构提交的最差的数据结果；当方法确认结论为不满足工作场所空气中待测化学物质测定时，应重新开展方法研究制定。

7.2 方法验证

7.2.1 方法验证的内容为实验室分析方法部分。

7.2.2 实验室分析方法验证包括方法的测定范围、正确度（解吸效率/消解或洗脱效率、加标回收率）、精密度和方法定量下限等。

7.2.3 方法验证机构应出具方法验证结果报告，报告应包括但不限于下列内容：仪器、试剂、实验室测定关键技术指标（测定范围、方法定量下限、方法正确度、方法精密度、样品保存期、干扰实验）的实验方法和结果、验证总体结论等。

8 方法应用

8.1 新研制测定方法宜选择待测化学物质的合成生产或使用的现场进行应用。

8.2 根据生产工艺特点，分别选择工作场所空气中待测化学物质浓度高、中、低的场所，分别采用个体采样和定点采样的方法，对劳动者接触的待测化学物质进行样品采集和测定，至少应分别进行10个样品的采集和测定；对测定结果与现场调查的预估一致性进行分析。

8.3 必要时应对采样效率、吸附（负载、吸收）容量或穿透容量进行验证，对方法的抗干扰性进行验证。

8.4 方法在应用过程中发现存在问题或缺陷，应重新进行完善方法研究。

9 标准文本与编制说明

9.1 标准文本

方法标准文本的内容应包括但不限于：

- a) 原理；
- b) 仪器；
- c) 试剂；
- d) 样品的采集、运输和保存；
- e) 分析步骤；
- f) 计算；
- g) 说明。

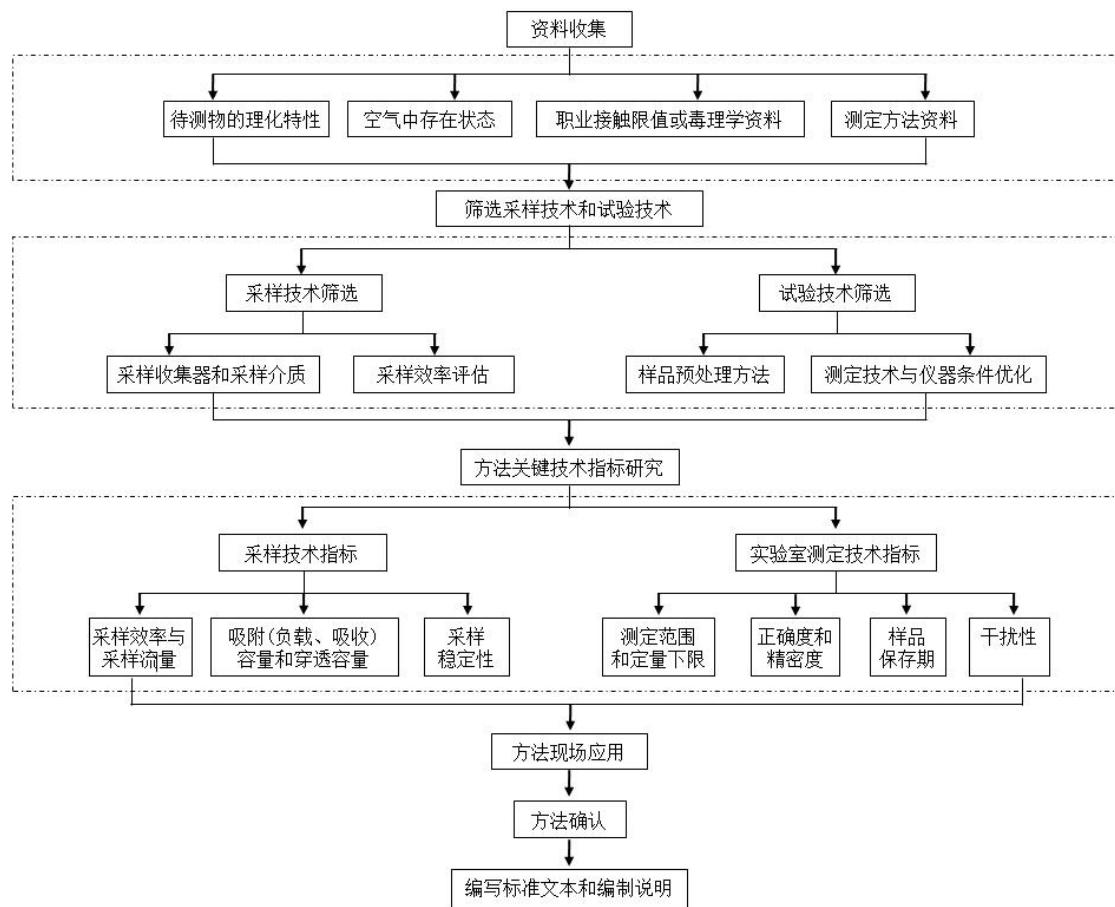
9.2 标准编制说明

编制说明的主要技术内容应包括但不限于：

- a) 待测化学物质的分子式、结构式、CAS号、熔点、沸点、蒸气压、溶解性和爆炸性等理化性质，以及在工作场所空气中存在状态；
- b) 待测化学物质职业接触限值，或毒理学资料以及预期职业接触限值情况；
- c) 测定方法各项性能指标试验的主要方法、数据和结论；
- d) 引进国际或国外的测定方法标准，应说明该测定方法标准在我国的适用性和可行性；若引进时有修改，则还应说明修改的内容和理由及修改后的可行性；
- e) 修订的测定方法标准，应说明修订的理由和修订后的优缺点及适用性和可行性。

附录 A
(资料性)
工作场所空气中化学物质测定标准方法研制技术路线

工作场所空气中化学物质测定标准方法研制技术路线见图 A.1。



图A.1 标准方法研制技术路线

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义
 - [2] GB/T 27417 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
 - [3] GBZ/T 295 职业人群生物监测方法 总则
 - [4] WS/T 10011.1 公共卫生检测与评价实验室常用名词术语标准 第1部分：基础术语
 - [5] ISO 18158 工作场所空气 术语（Workplace air—Terminology）
-