

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.64—2004

工作场所空气有毒物质测定
不饱和脂肪族酯类化合物

Methods for determination of unsaturated aliphatic esters
in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 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不饱和脂肪族酯类化合物[包括丙烯酸甲酯(Methyl acrylate)、丙烯酸乙酯(Ethyl acrylate)、丙烯酸丙酯(Propyl acrylate)、丙烯酸丁酯(Butyl acrylate)、丙烯酸戊酯(Amyl acrylate)、乙酸乙烯酯(Vinyl acetate)、甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate)和甲基丙烯酸环氧丙酯(甲基丙烯酸缩水甘油醚 Glycidyl methacrylate)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从 2004 年 12 月 1 日起实施。同时代替 GB 8773—88 附录 A, GB/T 17092—199、WS/T 161—1999、GB 8776—88 附录 A、GB 8773—88 附录 A、GB 11520—89 附录 A。

本标准首次发布于 1988 年,本次是第一次修订。

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:辽宁省疾病预防控制中心、陕西省疾病预防控制中心、广东省职业病防治院、北京市疾病预防控制中心、黑龙江省劳动卫生职业病研究所、哈尔滨医科大学公共卫生学院、航空医学研究所。

本标准主要起草人:于秀兰、李玉杰、徐方礼、赵文、陈利平、叶能权、陶雪、宋景平和刘亚梅。

工作场所空气有毒物质测定

不饱和脂肪族酯类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中不饱和脂肪族酯类化合物的方法。

本标准适用于工作场所空气中不饱和脂肪族酯类化合物浓度的测定。

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 丙烯酸酯类的溶剂解吸—气相色谱法

3.1 原理

空气中丙烯酸酯类(包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸戊酯)用活性炭管采集,二硫化碳解吸后进样,经色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积值定量。

3.2 仪器

3.2.1 活性炭管,溶剂解吸型,内装 100mg/50mg 活性炭。

3.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶,5ml。

3.2.4 微量注射器,10 μ l。

3.2.5 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色谱柱:2m \times 3mm FFAP: Chromosorb WAW DMCS=10:100

柱温:120 $^{\circ}$ C

汽化室温度:200 $^{\circ}$ C

检测室温度:200 $^{\circ}$ C

载气(氮气)流量:30ml/min

3.3 试剂

3.3.1 二硫化碳,色谱鉴定无干扰色谱峰。

3.3.2 FFAP,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,加入约 5ml 二硫化碳,准确称量后,加入适量丙烯酸酯类(色谱纯),再准确称量;加二硫化碳至刻度,由 2 次称量之差计算溶液的浓度,为标准贮备液。临用前,用二硫化碳稀释成 2.0mg/ml 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,打开活性炭管两端,以 100ml/min 流量采集 15min 空气样品。
- 3.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 3.4.3 个体采样:打开活性炭管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 3.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。采样后,封闭活性炭管两端,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下至少可保存 7d。

3.5 分析步骤

- 3.5.1 样品处理:将采过样的前后段活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中,各加入 1.0ml 二硫化碳,封闭后,振荡 1min,解吸 30min。摇匀,解吸液供测定。若解吸液中丙烯酸酯类的浓度超过测定范围,可用二硫化碳稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 3.5.2 标准曲线的绘制:用二硫化碳稀释标准溶液成 0、100、200、300 和 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 丙烯酸酯类的标准系列。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 ,测定各标准系列。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丙烯酸酯类浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)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解吸液,测得的峰高值或峰面积值后,由标准曲线得丙烯酸酯类的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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_0 ——标准采样体积,L;
- V ——采样体积,L;
- t ——采样点的温度, $^{\circ}\text{C}$;
- P ——采样点的大气压,kPa。

- 3.6.2 按式(2)计算空气中丙烯酸酯类的浓度:

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

式中:

- C ——空气中丙烯酸酯类的浓度, mg/m^3 ;
- c_1, c_2 ——测得前后段活性炭解吸液中丙烯酸酯类的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;
- v ——解吸液的体积,本法为 1ml;
- V_0 ——标准采样体积,L;
- D ——解吸效率,%。

- 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、最低检测浓度(以采集 1.5L 空气样品计)、测定范围、相对标准偏差和穿透容量(100mg 活性炭)列于下表。

化合物	检出限	最低检测浓度	测定范围	相对标准偏差	穿透容量
丙烯酸甲酯	14 $\mu\text{g}/\text{ml}$	9.3 mg/m^3	14~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$	2.6%~4.3%	2.92mg
丙烯酸乙酯	1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.7 mg/m^3	1~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$	2.6%~4.3%	14.6mg
丙烯酸丙酯	1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$	1.0 mg/m^3	1.5~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$	2.6%~4.3%	24.5mg
丙烯酸丁酯	1.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	1.1 mg/m^3	1.6~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$	2.6%~4.3%	32.1mg
丙烯酸戊酯	2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	1.3 mg/m^3	2~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$	2.6%~4.3%	21mg

- 3.7.2 本法的解吸效率为 89%~95%。每批活性炭管应测定其解吸效率。
- 3.7.3 样品处理方法:先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定,测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。
- 3.7.4 本法可使用相应的毛细管色谱柱。

4 丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯的热解吸—气相色谱法

4.1 原理

空气中的丙烯酸甲酯用硅胶管采集,乙酸乙烯酯用活性炭管采集,热解吸后进样,经色谱柱分离,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,热解吸型,内装 200mg 硅胶(用于丙烯酸甲酯)。
- 4.2.2 活性炭管,热解吸型,内装 100mg 浸渍活性炭(用于乙酸乙烯酯)。
- 4.2.3 空气采样器,流量 0~500ml/min。
- 4.2.4 热解吸器。
- 4.2.5 微量注射器,10 μ l。
- 4.2.6 注射器,100ml,1ml。
- 4.2.7 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器。

仪器操作条件

色谱柱:2m \times 4mm FFAP: Chromosorb WAW DMCS=10:100

柱温:110 $^{\circ}$ C

汽化室温度:150 $^{\circ}$ C

检测室温度:150 $^{\circ}$ C

载气(氮气)流量:60ml/min

4.3 试剂

- 4.3.1 浸渍活性炭:称取 2g 活性炭,置于 25ml 烧杯中;取 4ml 50g/L 对苯二酚溶液,用 95%(v/v)乙醇稀释至 200ml,用此溶液搅拌活性炭至润湿;自然干燥后,于 250 $^{\circ}$ C 用氮气吹至没有水蒸气。
- 4.3.2 FFAP,色谱固定液。
- 4.3.3 Chromosorb WAW DMCS,色谱担体,60~80 目。
- 4.3.4 标准气:用微量注射器准确抽取一定量的丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯(色谱纯;20 $^{\circ}$ C,1 μ l 丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯分别为 0.953mg 和 0.9312mg),注入 100ml 注射器中,用清洁空气稀释至 100ml,配成一定浓度的标准气。或用国家认可的标准气配制。

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,打开硅胶管或活性炭管两端,以 100ml/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.2 长时间采样:在采样点,打开硅胶管或活性炭管两端,以 50ml/min 流量采集 1~4h(用于硅胶管)或 2~8h(用于活性炭管)空气样品。
- 4.4.3 个体采样:打开硅胶管或活性炭管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,进样口尽量接近呼吸带,以 50ml/min 流量采集 1~4h(用于硅胶管)或 2~8h(用于活性炭管)空气样品。
- 4.4.4 样品空白:将硅胶管或活性炭管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭硅胶管或活性炭管两端,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的硅胶管或活性炭管放入热解吸器中,进气口与 100ml 注射器相连,出气口与载气相连,载气为氮气,以 50ml/min 流量于 180℃解吸至 100ml。解吸气供测定。若解吸气中待测物的浓度超过测定范围,可用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:用清洁空气稀释标准气成 0.0、0.10、0.20、0.30、0.40 和 0.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 丙烯酸甲酯的标准系列,0.0、0.25、0.50 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 乙酸乙烯酯的标准系列。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,测定各标准系列。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丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

4.5.3 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得丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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)计算空气中丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯的浓度:

$$C = \frac{100c}{V_0 D} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯的浓度, mg/m^3 ;

c——测得解吸气中丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

100——解吸气的总体积,ml;

V_0 ——标准采样体积,L;

D——解吸效率,%。

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、最低检出浓度(以采集 1.5L 空气样品计)、测定范围、相对标准偏差、穿透容量和解吸效率列于

化合物	检出限	最低检出浓度	测定范围	相对标准偏差
丙烯酸甲酯	0.014 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.93 mg/m^3	0.014~0.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$	1.3%~6.1%
乙酸乙烯酯	0.016 $\mu\text{g}/\text{ml}$	1 mg/m^3	0.016~1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$	3.1%~3.9%

4.7.2 100mg 硅胶的穿透容量为 1.7mg 丙烯酸甲酯;100mg 活性炭的穿透容量为 14.6mg 乙酸乙烯酯。解吸效率:丙烯酸甲酯为 93%~97%,乙酸乙烯酯为 89.2%~90.4%。每批硅胶或活性炭应测定其解吸效率。

4.7.3 样品解吸方法:先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定,测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

4.7.4 本法也可使用相应的毛细管色谱柱。

5 甲基丙烯酸甲酯的直接进样—气相色谱法

5.1 原理

空气中的甲基丙烯酸甲酯用注射器采集,直接进样,经色谱柱分离,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 注射器,100ml,1ml。

5.2.2 微量注射器,10 μl 。

5.2.3 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色谱柱:2m×4mm FFAP: Chromosorb WAW DMCS=10:100

柱温:100℃

汽化室温度:150℃

检测室温度:150℃

载气(氮气)流量:40ml/min

5.3 试剂

5.3.1 FFAP,色谱固定液。

5.3.2 Chromosorb WAW DMCS,60~80目。

5.3.3 标准气:用微量注射器准确抽取适量的甲基丙烯酸甲酯(色谱纯;20℃,1μl 甲基丙烯酸甲酯 0.936mg),注入 100ml 注射器中,用清洁空气稀释至 100ml,配成一定浓度的标准气。或用国家认可的标准气配制。

5.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.1 样品采集:在采样点,用 100ml 注射器先抽空气样品洗 3 次,然后抽 100ml 空气样品。

5.4.2 样品空白:在样品采集前,将注射器用氮气或清洁空气充满带至现场,并随样品一起储存和运输。

采样后,立即封闭注射器口,垂直放置。置清洁的容器内运输和保存,样品应尽快测定。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:将采过样的注射器放在测定标准系列同样的环境中,垂直放置,供测定。若样品气中待测物的浓度超过测定范围,可用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制:用清洁空气稀释标准气成 0.0、0.15、0.30、0.60 和 1.5μg/ml 甲基丙烯酸甲酯的标准系列,垂直放置。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样 1.0ml,测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对甲基丙烯酸甲酯浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定:用测定标准管的操作条件测定样品气和样品空白气。测得的峰高或峰面积值后,由标准曲线得甲基丙烯酸甲酯的浓度(μg/ml)。

5.6 计算

5.6.1 按式(4)计算空气中甲基丙烯酸甲酯的浓度:

$$C = \frac{c}{V} \times 1000 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中甲基丙烯酸甲酯的浓度,mg/m³;

c——测得甲基丙烯酸甲酯的浓度(减去样品空白),μg/ml;

V——进样体积,ml。

5.6.2 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的最低检出浓度为 1mg/m³(以进样 1.0ml 空气样品计)。测定范围为 1~1 500mg/m³;相对标准偏差为 2.3%~10%。

5.7.2 本法可采用相应的毛细管色谱柱。

6 甲基丙烯酸环氧丙酯的吸收液采集—气相色谱法

6.1 原理

空气中的甲基丙烯酸环氧丙酯用大型气泡吸收管采集,直接进样,经色谱柱分离,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 大型气泡吸收管。
- 6.2.2 空气采样器,流量 0~3L/min。
- 6.2.3 冰壶。
- 6.2.4 具塞刻度试管,10ml。
- 6.2.5 微量注射器,10 μ l。
- 6.2.6 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色谱柱:20m \times 0.2mm OV-101 弹性石英毛细管色谱柱
柱温:90 $^{\circ}$ C
汽化室温度:200 $^{\circ}$ C
检测室温度:200 $^{\circ}$ C
载气(氮气)流量:50ml/min,尾吹 70ml/min。

6.3 试剂

- 6.3.1 吸收液:环己烷。
- 6.3.2 标准溶液:在 10ml 容量瓶中,加入小量环己烷,准确称量后,加入一定量的甲基丙烯酸环氧丙酯(必要时需精馏),再准确称量,用环己烷稀释至刻度;由 2 次称量之差计算溶液的浓度,此溶液为标准贮备液。临用前,用环己烷稀释成 1.0mg/ml 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 6.4.1 样品采集:在采样点,将一只装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管,放在冰壶内,以 500ml/min 的流量采集 15min 空气样品。
- 6.4.2 样品空白:将装有吸收液的大型气泡吸收管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭吸收管的进出气口,直立置于清洁容器内运输和保存。样品应在 24h 内测定。

6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管的进气管内壁 3 次;吸收液倒入具塞刻度试管中,用小量环己烷洗涤吸收管,洗涤液倒入具塞刻度试管中,再稀释至 10ml。供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 6.5.2 标准曲线的绘制:用环己烷稀释标准溶液成 0、50、100、300 和 500 μ g/ml 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,分别进样 2.0 μ l,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甲基丙烯酸环氧丙酯浓度(μ g/ml)绘制标准曲线。
- 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吸收液;测得的峰高或峰面积值后,由标准曲线得甲基丙烯酸环氧丙酯的浓度(μ g/ml)。

6.6 计算

- 6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。
- 6.6.2 按式(5)计算空气中甲基丙烯酸环氧丙酯的浓度:

$$C = \frac{10c}{V_0} \dots \dots \dots (5)$$

式中:

C——空气中甲基丙烯酸环氧丙酯的浓度,mg/m³;

c ——测得样品溶液中甲基丙烯酸环氧丙酯的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

10 ——吸收液的总体积, ml ;

V_0 ——标准采样体积, L 。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限为 $1.6\mu\text{g}/\text{ml}$,最低检出浓度为 $2.1\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 $1.6\sim 500\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

6.7.2 吸收液环己烷易挥发,采样流量不能大,采样时间不能长。
