

C 52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.66 - 2004

工作场所空气有毒物质测定 芳香族酯类化合物

Methods for determination of aromatic esters
in the air of workplace

2004年5月21日发布

2004年12月1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芳香族酯类化合物[包括邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate)、邻苯二甲酸二辛酯(Dioctyl phthalate)和三甲苯磷酸酯(Tricresyl phosphate)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WS/T 149 - 1999、GB 16243 - 1996附录A、GB 11530 - 89附录A。

本标准首次发布于1989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:广东省职业病防治院、湖南省劳动卫生职业病防治研究所、上海市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:黄淑莲、叶能权、沈国安和金耀球。

工作场所空气有毒物质测定 芳香族酯类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中芳香族酯类化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中芳香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 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的高效液相色谱法

3.1 原理

空气中的蒸气态邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯用硅胶管采集，甲醇解吸后进样，经色谱柱分离，紫外检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

3.2 仪器

- 3.2.1 硅胶管：溶剂解吸型，内装200mg/100mg 硅胶。
- 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，50 μ l 和10 μ l。
- 3.2.5 高效液相色谱仪，紫外光检测器。

仪器操作条件

色谱柱：200mm \times 4.6mm ODS柱；
波 长：242nm；
柱 温：室温；
流动相：甲醇:水 = 95:5；
流 量：1.0ml/min。

3.3 试剂

实验用水为重蒸馏水。

3.3.1 甲醇：色谱纯

3.3.2 标准溶液：于10ml 容量瓶中，加入约5ml 甲醇，准确称量后，加入1 滴邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯，再准确称量；加甲醇至刻度；由两次称量之差计算溶液的浓度，为邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯标准贮备液；临用前，用甲醇稀释成10.0 μ g/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，打开硅胶管两端，以200ml/min 流量采集15min 空气样品。
- 3.4.2 长时间采样：在采样点，打开硅胶管两端，以50ml/min 流量采集1~4h 空气样品。
- 3.4.3 个体采样：打开硅胶管两端，佩戴在采样对象的前胸上部，尽量接近呼吸带，以50ml/min 流量采集1~4h 空气样品。

采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器中运输和保存。在室温下可保存15d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将硅胶管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中，各加入2.0ml 甲醇，封闭后，振摇1min，解吸30min。解吸液供测定。若解吸液中待测物的浓度超过测定范围，可用甲醇稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：用甲醇稀释标准溶液成0、1.0、3.0、5.0、7.0和10.0 $\mu\text{g/ml}$ 邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯标准系列。参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳测定状态，进样20.0 μl ，分别测定标准系列。每个浓度重复测定3次，以测得的峰高或峰面积均值对邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯浓度($\mu\text{g/ml}$)绘制标准曲线。

3.5.4 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品和空白对照解吸液，测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值，由标准曲线得邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积：

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

式中： V_0 - 标准采样体积，L；

V - 采样体积，L；

t - 采样点的气温， $^{\circ}\text{C}$ ；

P - 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯的浓度：

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

式中： C - 空气中邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯的浓度， mg/m^3 ；

2 - 解吸液的总体积，ml；

c_1, c_2 - 测得前后段硅胶解吸液中邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_0 - 标准采样体积，L；

D - 解吸效率，%。

3.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为0.07 $\mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度为0.05 mg/m^3 （以采集3L空气样品计）。测定范围为0.07~10 $\mu\text{g/ml}$ ；相对标准偏差：邻苯二甲酸二丁酯为1.8%~7%，邻苯二甲酸二辛酯为4.4%~7.2%。

3.7.2 平均采样效率>99%；200mg硅胶的穿透容量：邻苯二甲酸二丁酯为1.4mg，邻苯二甲酸二辛酯为0.7mg。平均解吸效率：邻苯二甲酸二丁酯为97.5%，邻苯二甲酸二辛酯为98.2%。每批硅胶管应测定解吸效率。

3.7.3 本法用于以蒸气态为主存在的情况，若以气溶胶态为主存在的情况，应使用二法的采样方法。

4 邻苯二甲酸二丁酯的溶剂洗脱 - 气相色谱法

4.1 原理

空气中的气溶胶态邻苯二甲酸二丁酯用微孔滤膜采集，二硫化碳洗脱后，经色谱柱分离，氢焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 微孔滤膜，孔径0.8 μm 。在三个培养皿中，加适量二硫化碳；将滤膜依次浸泡其中，每个30min；

然后置于定量滤纸上，在清洁环境中晾干。

4.2.2 采样夹，滤料直径为40mm。

4.2.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。

4.2.4 空气采样器，流量0~3L/min和0~10L/min。

4.2.5 具塞刻度试管，10ml。

4.2.6 液体快速混合器。

4.2.7 微量注射器，10 μ l。

4.2.8 气相色谱仪，氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色 谱 柱：2m \times 4mm，OV 101:102 担体=5:100；

柱 温：245 ；

汽化室温度：320 ；

检测室温度：300 ；

载气（氮气）流量：85ml/min。

4.3 试剂

4.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰杂质峰。

4.3.2 OV - 101，色谱固定液。

4.3.3 102 白色担体，硅烷化，60~80目。

4.3.4 标准溶液：于10ml 容量瓶中，加5ml 二硫化碳，准确称量后，加1滴邻苯二甲酸二丁酯，再准确称量，用二硫化碳稀释至刻度。由两次称量之差计算溶液的浓度，为邻苯二甲酸二丁酯标准贮备液；临用前，用二硫化碳稀释成1.0mg/ml 邻苯二甲酸二丁酯标准溶液。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，将装好微孔滤膜的采样夹，以5L/min 流量采集15min 空气样品。

4.4.2 长时间采样：在采样点，将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

4.4.3 个体采样：在采样点，将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹，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。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折2次，放入清洁具塞刻度试管内，置于清洁的容器内运输和保存。样品在冰箱内可保存24h。

4.5 分析步骤

4.5.1 对照试验：将装有微孔滤膜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，作为样品的空白对照。

4.5.2 样品处理：向装有采过样微孔滤膜的具塞刻度试管中，加入 1.0ml 二硫化碳，封闭后，在液体快速混合器上振摇 30min，振摇程度以液体超过滤膜但低于管塞为宜。洗脱液供测定。若样品液中待测物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。

4.5.3 标准曲线的绘制：用二硫化碳稀释标准溶液成 0、50、100、300、500 和 700 μ g/ml 邻苯二甲酸二丁酯标准系列。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 5.0 μ L，分别测定标准管，每个浓度重复测定 3 次，以测得的峰面积均值对邻苯二甲酸二丁酯浓度(μ g/ml)绘制标准曲线。

4.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照的洗脱液。测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，由标准曲线得邻苯二甲酸二丁酯的浓度(μ g/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）计算空气中邻苯二甲酸二丁酯的浓度：

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

式中：C - 空气中邻苯二甲酸二丁酯的浓度，mg/m³；
 c - 测得洗脱液中邻苯二甲酸二丁酯的浓度，μg/ml；
 v - 洗脱液的总体积，ml；
 V₀ - 标准采样体积，L；
 D - 洗脱效率，%。

4.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为12μg/ml；最低检出浓度为0.16mg/m³(以采集75L空气样品计)。测定范围为12~700 μg/ml。相对标准偏差为3.1%~6.2%。

4.7.2 本法平均洗脱效率为98%。

5 三甲苯磷酸酯的紫外分光光度法

5.1 原理

空气中的三甲苯磷酸酯用玻璃纤维滤纸采集，乙醇洗脱，碱性水解成甲酚，于波长238nm 测量吸光度，进行定量。

5.2 仪器

- 5.2.1 玻璃纤维滤纸。
- 5.2.2 采样夹，滤料直径为40mm。
- 5.2.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。
- 5.2.4 空气采样器，流量 0~3L/min和0~10L/min。
- 5.2.5 具塞比色管，10ml。
- 5.2.6 紫外分光光度计，石英比色杯。

5.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

- 5.3.1 洗脱液：95% (v/v) 乙醇。
- 5.3.2 氢氧化钾溶液，10g/L。
- 5.3.3 标准溶液：于10ml 容量瓶中，加5ml 洗脱液，准确称量后；加入适量三甲苯磷酸酯，再准确称量；加洗脱液至刻度。由两次测量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用洗脱液稀释成100.0μg/ml 三甲苯磷酸酯标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

- 5.4.1 短时间采样：在采样点，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：在采样点，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：在采样点，将装好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。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折2次，放入清洁具塞刻度试管内，置于清洁的容器内运输和保存。样品在冰箱内可保存24h。

5.5 分析步骤

- 5.5.1 对照试验：将装有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，作为样品的空白对照。
- 5.5.2 样品处理：向装有采过样滤纸的具塞比色管中，加5.0ml 洗脱液，振摇150次左右。然后，取2.0ml 样品溶液置另一具塞比色管中，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用洗脱液

稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.5.3 标准曲线的绘制：在6只具塞比色管中，分别加入0.00、0.20、0.40、0.60、0.80和1.00ml标准溶液，各加洗脱液至2.0ml，配成0.0、10.0、20.0、30.0、40.0和50.0 $\mu\text{g/ml}$ 标准系列。各管加入3ml氢氧化钾溶液，于60℃水浴中水解30min，取出冷却后，在波长238nm下测量吸光度，每个浓度重复测定3次，以吸光度均值对三甲苯磷酸酯浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）绘制标准曲线。

5.5.4 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品和空白对照的洗脱液。测得的样品吸光度值减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得三甲苯磷酸酯的浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）。

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）计算空气中三甲苯磷酸酯的浓度：

$$C = \frac{5c}{V_0 D} \dots\dots (4)$$

式中：C - 空气中三甲苯磷酸酯的浓度， mg/m^3 ；

c - 测得洗脱液中三甲苯磷酸酯的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

5 - 洗脱液的总体积，ml；

V_0 - 标准采样体积，L；

D - 洗脱效率，%。

5.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

5.7 说明

本法的检出限为2 $\mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度为0.13 mg/m^3 （以采集75L空气样品计）；测定范围为2~50 $\mu\text{g/ml}$ 。