

C 52

# GBZ

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.63 - 2004

---

### 工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物

Methods for determination of saturated aliphatic 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

# GBZ/T 160.63 - 2004

## 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饱和脂肪族酯类化合物[包括甲酸甲酯（Methyl formate）、甲酸乙酯（Ethyl formate）、乙酸甲酯（Methyl acetate）、乙酸乙酯（Ethyl acetate）、乙酸丙酯（Propyl acetate）、乙酸丁酯（Butyl acetate）、乙酸戊酯（Amyl acetate）、1,4-丁内酯（1,4-Butyrolactone）、硫酸二甲酯（Dimethyl sulfate）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/T 16066-1995、GB/T 16067-1995、GB/T 16068-1995、GB/T 16069-1995、GB/T 16070-1995、GB/T 17079-1997、GB/T 17080-1997、GB/T 17081-1997、GB/T 17082-1997、GB/T 17083-1997、WS/T 166 - 1999、WS/T 158 - 1999。

本标准首次发布于1995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、沈阳市疾病预防控制中心、天津市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：程玉琪、曲宁、徐志洪、张沈燕和刘黛莉。

# 工作场所空气有毒物质测定

## 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饱和脂肪族酯类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中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 甲酸酯类、乙酸酯类和1,4-丁内酯的溶剂解吸 - 气相色谱法

#### 3.1 原理

空气中的甲酸酯类、乙酸酯类和1,4-丁内酯用活性炭管采集，溶剂解吸后进样，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，1 $\mu$ l，10 $\mu$ 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 1（用于甲酸酯类和乙酸酯类）：2m $\times$ 3mm，FFAP：Chromosorb WAW DMCS =10：100。

柱温：70；或采用程序升温，60 保持1min，以4 /min 升温至100，保持2min。

汽化室温度：180。

检测室温度：180。

载气（氮气）流量：30ml/min。

色谱柱 2（用于1,4-丁内酯）：2m $\times$ 4mm，聚二乙二醇己二酸酯：Chromosorb WAW DMCS = 10：100。

柱温：165。

汽化室温度：220。

检测室温度：220。

载气（氮气）流量：30ml/min。

#### 3.3 试剂

3.3.1 解吸液：二硫化碳（用于甲酸酯类、乙酸酯类）、丙酮（用于1,4-丁内酯），色谱鉴定无干扰色谱峰。

3.3.2 FFAP和聚二乙二醇己二酸酯，色谱固定液。

3.3.3 Chromosorb WAW DMCS 色谱担体，60~80目。

3.3.4 标准溶液：于10ml 容量瓶中，加入约5ml 解吸液，准确称量后，加入3 滴甲酸酯类、乙酸酯类或1,4-丁内酯，再准确称量；加解吸液至刻度，由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用解吸液稀释成3.0mg/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，打开活性碳管两端，以100ml/min 流量采集15min 空气样品。

3.4.2 长时间采样：在采样点，打开活性碳管两端，以50ml/min 流量采集2~8h 空气样品。

3.4.3 个体采样：在采样点，打开活性碳管两端，佩戴在采样对象的前胸上部，进气端尽量接近呼吸带，以50ml/min 流量采集2~8h 空气样品。

采样后，封闭活性碳管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下，甲酸甲酯可保存5d，其余至少可保存7d。

### 3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将活性碳管带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：将采过样的前后段活性碳分别倒入溶剂解吸瓶中，各加入1.0ml 解吸液，封闭后，振摇1min，解吸60min。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，可用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：用二硫化碳稀释标准溶液成0、25、50、100、200和300 $\mu\text{g}/\text{ml}$  甲酸甲酯和甲酸乙酯标准系列；0、100、200、400和1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$  乙酸甲酯和乙酸戊酯标准系列；0、300、600、1200和3000 $\mu\text{g}/\text{ml}$  乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯标准系列；用丙酮稀释标准溶液成0、100、500、1000和2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$  1,4-丁内酯标准系列。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 $\mu\text{l}$ ，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甲酸酯类、乙酸酯类或1,4-丁内酯浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )绘制标准曲线。

3.5.4 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后，由标准曲线得甲酸酯类、乙酸酯类或1,4-丁内酯的浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )。

### 3.6 计算

3.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积：

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

式中： $V_0$  - 标准采样体积，L；

$V$  - 采样体积，L；

$t$  - 采样点的温度，；

P - 采样点的大气压, kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中甲酸酯类、乙酸酯类或1,4-丁内酯的浓度:

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

式中: C - 空气中甲酸酯类、乙酸酯类或1,4-丁内酯的浓度, mg/m<sup>3</sup>;

c<sub>1</sub> c<sub>2</sub> - 测得前后段活性炭解吸液中甲酸酯类、乙酸酯类或1,4-丁内酯的浓度, μg/ml

v - 解吸液体积, ml;

V<sub>0</sub> - 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、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(100mg活性炭)和解吸效率列于表1。每批活性炭管应测定其解吸效率。

表1 方法的性能指标

化合物	检出限 μg/ml	测定范围 μg/ml	最低检出浓度 mg/m <sup>3</sup>	相对标准偏差 %	穿透容量 mg	平均解吸效率 %
甲酸甲酯	1.4	1.4~300	0.93	2.1~5.8	2.1	>93.6
甲酸乙酯	1.3	1.3~300	0.87	2.3~4.9	8.4	>96.9
乙酸甲酯	0.4	0.4~1000	0.27	2.6~4.3	2.9	>97.2
乙酸乙酯	0.4	0.4~3000	0.27	2.6~4.3	14.6	>97.2
乙酸丙酯	0.5	0.5~3000	0.33	2.6~4.3	24.5	>97.2
乙酸丁酯	0.4	0.4~3000	0.27	2.6~4.3	32.1	>97.2
乙酸戊酯	0.2	0.2~1000	0.13	2.6~4.3	21.0	>97.2
1,4-丁内酯	5	5~2000	3.3	1.2~5.2	1.2	>94.4

3.7.2 本法可以使用相应的毛细管色谱柱。

## 4 乙酸乙酯的无泵型采样-气相色谱法

### 4.1 原理

空气中的乙酸乙酯用无泵型采样器采集,二硫化碳解吸后进样,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 无泵型采样器,可采用GJ-1型无泵型采样器或同类无泵型采样器。

4.2.2 溶剂解吸瓶, 10ml。

4.2.3 注射器, 1ml。

4.2.4 微量注射器, 10μl, 1μl。

4.2.5 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器。

#### 仪器操作条件

色 谱 柱: 2m × 4mm, FFAP : Chromosorb WAW (或101酸洗白色担体) = 10 : 100 ;

柱 温: 60 ;

汽化室温度：150 ；  
检测室温度：150 ；  
载气（氮气）流量：15ml/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 FFAP，色谱固定液。

4.3.3 Chromsorb WAW 或101酸洗白色担体，60~80目。

4.3.4 标准溶液：于10ml 容量瓶中，加入少量二硫化碳，用微量注射器准确加入25 $\mu$ l 乙酸乙酯（色谱纯，在20 $^{\circ}$ C，1 $\mu$ l 乙酸乙酯为0.8998mg），加二硫化碳至刻度。此溶液为2.25mg/ml 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

#### 4.4 样品采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

4.4.1 定点采样：在采样点，取出装好活性炭片的无泵型采样器，悬挂在采样对象呼吸带高度的支架上，采集1~8h 空气样品。

4.4.2 个体采样：在采样点，取出装好活性炭片的无泵型采样器，佩戴在采样对象的前胸上部，采集4~8h 空气样品。

采样后，立即密封采样器，置清洁容器内运输和保存。在室温下可保存14d。

#### 4.5 分析步骤

4.5.1 对照试验：将装好活性炭片的无泵型采样器带至采样点，除不采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

4.5.2 样品处理：将采过样的活性炭片放入溶剂解吸瓶中，加入5.0ml 二硫化碳，封闭后，不时振摇，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 标准曲线的制备：用二硫化碳稀释标准溶液成0、225、450和900 $\mu$ g/ml 乙酸乙酯标准系列。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 $\mu$ 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乙酸乙酯浓度( $\mu$ 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后，由标准曲线得乙酸乙酯的浓度( $\mu$ g/ml)。

4.6 计算 按式（3）计算空气中乙酸乙酯的浓度：

$$C = \frac{5 \cdot c}{K \cdot t} \times 1000 \quad \dots\dots (3)$$

式中：C - 空气中乙酸乙酯的浓度，mg/m<sup>3</sup>；

c - 测得活性炭片解吸液中乙酸乙酯的浓度， $\mu$ g/ml；

5 - 解吸液的总体积，ml；

k - 无泵型采样器的采样流量，ml/min；GJ-1型无泵型采样器为68.19ml/min；

t - 采样时间，min。

#### 4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为4 $\mu$ g/ml；最低检出浓度为2.4mg/m<sup>3</sup>（以采样2h计）；测定范围为2.4~686mg/m<sup>3</sup>。平均相对标准偏差为4.9%，总准确度为 $\pm$ 12.2%。每批活性炭片应测

定解吸效率。

4.7.2 本法的平均回收率为98.6%，最大吸附容量>45mg。平均解吸效率为94%。上述数值为GJ-1型无泵型采样器的参数，其他类型的无泵型采样器参数由生产厂商提供。

4.7.3 无泵型采样器的采样一般不受工作场所的温度、湿度和风速的影响，但不能直对风机或风扇。

4.7.4 本法可以使用相应的毛细管色谱柱测定。

## 5 硫酸二甲酯的高效液相色谱法

### 5.1 原理

空气中硫酸二甲酯经硅胶吸附，丙酮解吸后，在碱性加热的条件下与对硝基苯酚反应生成对硝基茴香醚。经色谱柱分离，用紫外检测器检测。以保留时间定性，峰面积定量。

### 5.2 仪器

5.2.1 硅胶管，溶剂解吸型，内装200mg/100mg 硅胶。

5.2.2 空气采样器，流量0~500ml/min。

5.2.3 恒温水浴箱。

5.2.4 具塞试管，10ml。

5.2.5 分液漏斗，250ml。

5.2.6 微量注射器，10 $\mu$ l。

5.2.7 高效液相色谱仪，紫外检测器。

仪器操作条件

色谱柱：25cm $\times$ 4.6mm $\times$ 5 $\mu$ m，C<sub>18</sub>；

波 长：305nm；

柱 温：55 ；

流动相：甲醇 : 水 = 50 : 50；

流 量：1ml/min。

### 5.3 试剂

实验用水为重蒸馏水。

5.3.1 对硝基苯酚。

5.3.2 解吸液：丙酮，色谱鉴定无干扰峰。

5.3.3 乙醚，色谱鉴定无干扰峰。

5.3.4 氢氧化钠溶液，12g/L。

5.3.5 标准溶液：于100ml 容量瓶中加入10ml 丙酮，准确称量，加入10 滴硫酸二甲酯，再准确称量，加丙酮至刻度，由两次称量之差计算溶液的浓度，此溶液为标准贮备液。临用前，用丙酮稀释成200 $\mu$ g/ml 硫酸二甲酯标准溶液。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。

在采样点，打开硅胶管两端，以300ml/min 的流量采集15min 空气样品。

采样后，封闭进出气口，置清洁容器内运输和保存。样品在常温下可稳定2d。

## 5.5 分析步骤

5.5.1 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。

5.5.2 样品处理：将采过样的硅胶倒入具塞试管中，加2.0ml丙酮，400mg 对硝基苯酚，8ml氢氧化钠溶液，混匀，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用丙酮稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.5.3 工作曲线的绘制：取5支具塞试管，分别加入0.00、0.050、0.50、1.00和1.50ml 硫酸二甲酯标准溶液，用丙酮稀释至2ml，配成0.0、5.0、50.0、100.0和150.0 $\mu\text{g/ml}$  的硫酸二甲酯标准系列（可稳定4h）。向各管分别加入100mg 硅胶、400mg 对硝基苯酚和8ml氢氧化钠溶液，充分混匀。在40℃水浴中保温1h，取出后，冷却至室温。移至分液漏斗中，加入10.0ml 乙醚，提取3min，静置分层。取5 $\mu\text{l}$  乙醚提取液进样。每个浓度重复测定3次，以峰面积均值对硫酸二甲酯浓度( $\mu\text{g/ml}$ )绘制标准曲线。

5.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照的样品液。测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，由标准曲线得硫酸二甲酯的浓度( $\mu\text{g/ml}$ )。

## 5.6 计算

5.6.1 按式（1）将采样体积换算为标准采样体积。

5.6.2 按式（4）计算空气中硫酸二甲酯的浓度：

$$C = \frac{2c}{V_0 D} \quad \dots\dots (4)$$

式中：C - 空气中硫酸二甲酯的浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

c - 测得样品溶液中硫酸二甲酯的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

2 - 样品溶液的体积，ml；

$V_0$  - 标准采样体积，L；

D - 解吸效率。

5.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

## 5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为0.2 $\mu\text{g/ml}$ 。最低检出浓度为0.09 $\text{mg/m}^3$ （以采集4.5L空气样品计），测定范围为0.2~150 $\mu\text{g/ml}$ 。相对标准偏差<5.2%。

5.7.2 100mg 硅胶的穿透容量为0.63mg。解吸效率 85.0%。每批硅胶管应测定其解吸效率。