

工作场所空气有毒物质测定异氰酸酯类化合物 GBZ/T160.67-2004

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异氰酸酯类化合物[包括甲苯二异氰酸酯(Toluene diisocyanate, TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(Diphenyl methane 4,4-diisocyanate, MDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(Isophorone diisocyanate, IPDI)、多次甲基多苯基二异氰酸酯(PMPPI)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 169-1999、GB 16234-1996。

本标准首次发布于1996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:北京市疾病预防控制中心、河南省新乡市职业病防治所、胜利石油管理局卫生防疫站、同济医科大学。

本标准主要起草人:杜欢永、宋景平、季道华、张一敏、张耀然和蒋芸。

GBZ/T 160.67-2004

工作场所空气中 异氰酸酯类化合物的测定方法

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中异氰酸酯类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中异氰酸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 甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的溶液采集—气相色谱法

3.1 原理

空气中TDI或MDI用冲击式吸收管采集,水解后,分别生成甲苯二胺(TDA)和4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA),在碱性条件下用甲苯萃取,经七氟丁酸酐衍生后,取甲苯溶液进样,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 冲击式吸收管。
- 3.2.2 空气采样器，流量 0~5L/min。
- 3.2.3 微量注射器，50 μ l。
- 3.2.4 具塞离心管，10ml。
- 3.2.5 液体快速混合器。
- 3.2.6 气相色谱仪，电子捕获检测器。

仪器操作条件

色谱柱：2m \times 4mm，OV-17:QF-1:Chromosorb WAW DMCS = 2:1.5:100；
柱温：180 $^{\circ}$ C（用于TDI）或 230 $^{\circ}$ C（用于MDI）；
汽化室温度：270 $^{\circ}$ C（用于TDI）或 290 $^{\circ}$ C（用于MDI）；
检测室温度：270 $^{\circ}$ C（用于TDI）或 290 $^{\circ}$ C（用于MDI）；
载气（高纯氮）流量：100ml/min。

3.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

- 3.3.1 吸收液：在 600ml 水中加 35ml 盐酸($\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$)和 22ml 冰乙酸（用于TDI 采集）或 44ml冰乙酸（用于MDI 采集），再用水稀释至 1L，临用前配制。
- 3.3.2 氢氧化钠溶液：450g/L。
- 3.3.3 甲苯，色谱纯。
- 3.3.4 七氟丁酸酐。
- 3.3.5 缓冲溶液，pH=7：称取 27.2g 磷酸二氢钾，用 200ml 水溶解，用氢氧化钠溶液调节 pH 至 7.0。
- 3.3.6 OV-17 和 QF-1，色谱固定液。
- 3.3.7 Chromosorb WAW DMCS，色谱担体，60~80 目。
- 3.3.8 标准溶液：准确称取 0.0500g TDA 或 MDA 于 25ml 容量瓶中，用甲苯溶解并稀释至刻度，为 2.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用甲苯稀释成 0.060g/ml TDA 或 0.2g/ml MDA 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。

在采样点，串联 2 个各装有 10.0ml 吸收液的冲击式吸收管，以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。

采样后，立即封闭进出气口，直立置于清洁容器内运输和保存；样品在室温下避光可保存 5 d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将装有 10.0ml 吸收液的冲击式吸收管带至采样点，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：用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次，前后管各取 2.0ml 吸收液，移入 2 支具塞离心管中，各加 2ml 氢氧化钠溶液，混匀，待冷却后，加 2ml 甲苯，在液体快速混匀器上振摇 3min，放置 10min，取甲苯层 1.50ml，移入另一干燥的具塞离心管中，加 25 μ l 七氟丁酸酐，振摇 2min，放置 5min，加 1ml 缓冲液，振摇 2min，以除去过剩的七氟丁酸酐，放置 2min，将甲苯层转移入另一离心管中，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用甲苯稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：在 5 只干燥的具塞离心管中，分别加入 0.0、0.10、0.30、1.0 和 2.0 ml TDA 标准溶液，或 0.0、0.25、0.50、1.0 和 2.0ml MDA 标准溶液，用甲苯稀释至 2.0ml，配制成 0.0、0.003、0.009、0.030 和 0.060mg/ml TDA 标准系列，或 0.0、0.025、0.050、0.10 和 0.20mg/ml MDA 标准系列，各管加 30 μ l 七氟丁酸酐，其余操作同样品预处理。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，取 1.0 μ l 甲苯层进样，测量各标准系列，每个浓度重复测定 3 次，以峰高或峰面积均值分别对 TDA 或 MDA 浓度(mg/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提取液，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 TDA 或 MDA 的浓度(mg/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:

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

式中: V_0 — 标准采样体积, L;
 V — 采样体积, L;
 t — 采样点的温度, °C;
 P — 采样点的大气压, kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中 TDI 或 MDI 的浓度:

$$C = \frac{10(c_1 + c_2)}{V_0} \times K \dots\dots (2)$$

式中: C — 空气中 TDI 或 MDI 浓度, mg/m³;
 c_1 、 c_2 — 测得前后吸收管中 TDA 或 MDA 的浓度, mg/ml;
 10 — 样品溶液的总体积, ml;
 V_0 — 标准采样体积, L;
 K — TDA 和 MDA 换算成 TDI 和 MDI 的系数, 分别为 1.43, 1.26。

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 本法检出限: TDI 为 0.001mg/ml, MDI 为 0.0034mg/ml; 最低检出浓度: TDI 为 0.0002mg/m³, MDI 为 0.0008mg/m³ (以采集 45L 空气样品计)。测定范围: TDI 为 0.001~0.06mg/ml, MDI 为 0.034~0.10mg/ml。相对标准偏差: TDI 为 4.9%~6.9%, MDI 为 3.4%~4.2%。
- 3.7.2 本法前管的平均采样效率: TDI 为 91.9%, MDI 为 89.3%。
- 3.7.3 用七氟丁酸酐衍生时, 离心管应无水; 用甲苯提取应振荡充分。洗脱回收率为 95.9~100.5%。
- 3.7.4 硅橡胶垫需用甲苯浸泡, 烘干后使用。每次分析完样品, 需用甲苯清洗干净微量进样器。
- 3.7.5 本法可使用相应的毛细管色谱柱。

4 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和多次甲基多苯基二异氰酸酯 (PMPPI) 的盐酸萘乙二胺分光光度法

4.1 原理

空气中的 MDI 和 PMPPI 用冲击式吸收管采集, 水解后生成芳香族胺, 经重氮化后, 与盐酸萘乙二胺偶合生成紫红色, 比色定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 冲击式吸收管。
- 4.2.2 空气采样器, 流量 0~5L/min。
- 4.2.3 具塞比色管, 25ml。
- 4.2.4 分光光度计。

4.3 试剂

实验用水为重蒸馏水。

- 4.3.1 盐酸, $\rho_{20} = 1.18\text{g/ml}$ 。
- 4.3.2 吸收液: 临用前在 600ml 水中加 35ml 盐酸、22ml 冰乙酸和 200ml 丙酮, 再用水稀释至 1000ml。

- 4.3.3 盐酸溶液, 1.3mol/L: 取 11ml 盐酸, 加水至 100ml。
- 4.3.4 乙酸溶液, 0.6mol/L: 取 3.5ml 乙酸, 加水至 100ml。
- 4.3.5 亚硝酸钠—溴化钠溶液: 称取 3g 亚硝酸钠和 5g 溴化钠, 溶于水并稀释至 100ml。置冰箱内可保存 7d。
- 4.3.6 氨基磺酸铵溶液, 100g/L。
- 4.3.7 碳酸钠溶液, 160g/L。
- 4.3.8 盐酸萘乙二胺溶液: 称取 1g 盐酸萘乙二胺于 50ml 水中, 加入 1ml 盐酸, 盐酸萘乙二胺溶解后, 再加水至 100ml。置冰箱内可保存 5d。
- 4.3.9 标准溶液:
- 4.3.9.1 MDI 标准溶液: 于 25ml 容量瓶中, 加入 5ml 丙酮, 准确称量后, 加入 1~2 滴已精制的 MDI, 再准确称量, 用丙酮稀释至刻度, 由 2 次称量之差计算溶液浓度, 为标准贮备液。临用前, 用吸收液稀释成 3 μg/ml MDI 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。
- 4.3.8.2 PMPPi 标准溶液: 准确称取 0.1000g PMPPi, 溶于 22ml 冰乙酸中, 溶解后, 加入 35ml 盐酸, 用水稀释至 1000ml。于 15min 内, 取 5.0ml 此溶液, 用吸收液稀释至 100ml, 为 5 μg/ml PMPPi 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。

在采样点, 用装有 10.0ml 吸收液的冲击式吸收管, 以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。

采样后, 封闭进出气口, 直立置于清洁容器内运输和保存; 在室温下避光可保存 7d (MDI) 或 1d (PMPPi)。

4.5 分析步骤

4.5.1 对照试验: 将装有 10.0ml 吸收液的冲击式吸收管带至采样点, 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。

4.5.2 样品处理: 用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次, 将吸收液倒入具塞比色管中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 洗涤液倒入具塞比色管中, 并补足至 10ml, 混匀, 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。

4.5.3 标准曲线的绘制: 取 7 只具塞比色管, 分别加入 0.0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml MDI 标准溶液, 或 0.0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 和 8.00ml PMPPi 标准溶液, 然后各加吸收液至 10.0ml, 配成 0.0、0.15、0.30、0.60、0.90、1.20 和 1.50 μg/ml MDI 标准系列, 或 0.0、0.25、0.50、1.0、2.0、3.0 和 4.0 μg/ml PMPPi 标准系列。向各管加 0.5ml 亚硝酸钠—溴化钠溶液, 摇匀, 放置 2min; 加 1.0ml 氨基磺酸铵溶液, 振摇 30s, 待气泡消失后, 放置 2min; (测定 MDI 时, 需加 1.0ml 碳酸钠溶液, 摇匀;) 各加 1.0ml 盐酸萘乙二胺溶液, 摇匀; 放置 20min 后, 于 550nm 波长下测量吸光度。每个浓度重复测定 3 次, 以吸光度均值对 MDI 或 PMPPi 浓度 (mg/ml) 绘制标准曲线。

4.5.4 样品测定: 用测定标准管的操作条件测定样品和空白对照, 测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后, 由标准曲线得 MDI 或 PMPPi 的浓度 (mg/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) 计算空气中或 MDI 或 PMPPi 的浓度:

$$C = \frac{10c}{V_0} \dots\dots (3)$$

式中: C — 空气中 MDI 或 PMPPi 浓度, mg/m³;

c — 测得吸收管中 MDI 或 PMPPi 的浓度, mg/ml;

10 — 样品溶液的总体积, ml;

V₀ — 标准采样体积, L。

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 本法检出限：MDI为0.067mg/ml，PMPPI为0.4mg/ml；最低检出浓度：MDI为0.015 mg/ m³，PMPPI为0.09mg/ m³（以采集45L空气样品计），测定范围：MDI为0.067~1.5 μg/ml，PMPPI为0.4~4 μg/ml。相对标准偏差：MDI为1.6%~4.7%，PMPPI为2.8%~5.8%。

4.7.2 本法的采样效率：MDI为93.5%~99.4%。采集PMPPI时，吸收液中可不加丙酮。

4.7.3 本法显色反应后，颜色可稳定1h。

4.7.4 本法不是特异反应，芳香族胺和二异氰酸酯类化合物都干扰测定。

5 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的高效液相色谱法

5.1 原理

空气中的IPDI用浸渍滤纸采集，与吡啶哌嗪反应生成IPDI-脲，甲醇-乙酸铵溶液洗脱后，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。

5.2 仪器

5.2.1 浸渍滤纸：在通风柜内，迅速向玻璃纤维滤纸加0.5ml吡啶哌嗪溶液，应浸透整张滤纸，放置5min略干。密闭于容器内，置冰箱可保存较长时间。

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。

5.2.5 具塞刻度试管，10ml。

5.2.6 微量注射器，25l。

5.2.7 高效液相色谱仪，紫外检测器。

仪器操作条件

色谱柱：200mm×5mm，C₁₈柱；

波 长：310nm 或 254nm；

柱 温：室温；

流动相：取780ml 甲醇与220ml 乙酸铵溶液(0.1mol/L)混匀；

流 量：1ml/min。

5.3 试剂

实验用水为重蒸馏水。

5.3.1 吡啶哌嗪溶液：称取80mg吡啶哌嗪，溶于100ml二氯甲烷中。

5.3.2 标准溶液：准确称取0.9880mg IPDI-脲，溶于流动相中，定量转移入100ml容量瓶中，加流动相至刻度，此溶液为4 μg/ml IPDI标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

IPDI-脲的制备：取2801吡啶哌嗪，溶于3ml二甲亚砜；另取1781 IPDI，溶于3ml二甲亚砜，然后，边搅拌边慢慢倒入前液中。将混合液置60℃水浴中30min。缓慢加入200ml水，析出白色沉淀，用定性滤纸过滤；沉淀经真空干燥后，用3ml二甲基甲酰胺和200ml水重结晶，经过滤、干燥，得IPDI-脲。

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，将装好浸渍滤纸的采样夹，以1L/min流量采集15min空气样品。

5.4.2 长时间采样：在采样点，装好浸渍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，装好浸渍滤纸的小型塑料采样夹，佩戴在采样对象的前胸上部，进气口向上，尽量接近呼吸带，以1L/min流量采集2~8h空气样品。

采样后，将滤纸的接尘面朝里对折2次，置清洁容器中运输和保存。样品在室温可保存7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 对照试验：将装有浸渍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：将采过样的滤纸放入具塞刻度试管中，加入 5.0ml 流动相，封闭后，洗脱 30 min，并振荡几次，用定性滤纸过滤，洗脱液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用流动相稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.5.3 标准曲线的绘制：用流动相稀释标准溶液成 0、0.10、0.20、0.30 和 0.40 $\mu\text{g/ml}$ IPDI 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 25.01，分别测定各标准管，每管重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对 IPDI 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 IPDI 的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)。

5.65 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 IPDI 的浓度：

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

式中：C — 空气中 IPDI 的浓度， mg/m^3 ；

c — 测得洗脱液中 IPDI 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；

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.013 $\mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度为 0.004 mg/m^3 (以采集 15L 空气样品计)。测定范围为 0.013~0.4 $\mu\text{g/ml}$ 。相对标准偏差为 1.4%~9.0%。

5.7.2 本法的平均采样效率为 98.8%，平均洗脱效率为 98.3%。