

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.132—2017

代替 GBZ/T 160.67—2004

工作场所空气有毒物质测定

第 132 部分：甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 132: Toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate and
isophorone diisocyanate

2017 - 11 - 09 发布

2018 - 05 - 01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300的第132部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分由GBZ/T 160.67—2004《工作场所空气有毒物质测定 异氰酸酯类化合物》中分出，单独成为本部分，并做了如下主要修改：

- 修改了标准名称；
- 删除了二苯基甲烷二异氰酸酯的分光光度法；
- 增加了待测物的基本信息；
- 改进了空气采样和标准系列浓度的表达；
- 补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

- 甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的溶液吸收-气相色谱法

主要起草单位：北京市疾病预防控制中心。

主要起草人：杜欢永、宋景平、季永平。

- 异佛尔酮二异氰酸酯的溶剂洗脱-高效液相色谱法

主要起草单位：华中科技大学同济医学院公共卫生学院。

主要起草人：蒋芸、张招弟、秦春华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 16234—1996 附录A；
- GBZ/T 160.67—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 132 部分：甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中甲苯二异氰酸酯（TDI）和二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的溶液吸收-气相色谱法，异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）的溶剂洗脱-高效液相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯浓度的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 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的测定方法

3 甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的基本信息

甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的基本信息见表1。

表1 甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
甲苯二异氰酸酯 (二异氰酸甲苯酯 Toluene diisocyanate, TDI)	584-84-9	$C_9H_6N_2O_2$	174.15
二苯基甲烷二异氰酸酯 (Diphenylmethane-diisocyanate, MDI)	101-68-8	$C_{15}H_{10}N_2O_2$	250.24
异佛尔酮二异氰酸酯 (Isophorone diisocyanate, IPDI)	4098-71-9	$C_{12}H_{18}N_2O_2$	222.3

4 甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯溶液吸收-气相色谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态和蒸气态二异氰酸甲苯酯 (TDI) 或二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 用装有酸溶液的冲击式吸收管采集, 分别水解生成甲苯二胺 (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, 取甲苯萃取液进样, 气相色谱柱分离, 电子捕获检测器检测, 以保留时间定性、峰高或峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 冲击式吸收管。

4.2.2 空气采样器, 流量范围为 0L/min~5L/min。

4.2.3 微量注射器。

4.2.4 具塞离心管, 10mL。

4.2.5 液体快速混合器。

4.2.6 气相色谱仪, 具电子捕获检测器。

4.2.6.1 TDI 的仪器操作参考条件:

- a) 色谱柱: 2m×4mm, OV-17: QF-1: Chromosorb WAW DMCS = 2: 1.5: 100;
- b) 柱温: 180℃;
- c) 气化室温度: 270℃;
- d) 检测室温度: 270℃;
- e) 载气(高纯氮)流量: 100mL/min。

4.2.6.2 MDI 的仪器操作参考条件:

- a) 色谱柱: 2m×4mm, OV-17: QF-1: Chromosorb WAW DMCS = 2: 1.5: 100;
- b) 柱温: 230℃;
- c) 气化室温度: 290℃;
- d) 检测室温度: 290℃;
- e) 载气(高纯氮)流量: 100mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 实验用水为双蒸馏水, 试剂为分析纯。

4.3.2 酸溶液 A: 临用前, 用水稀释 3.5mL 盐酸 ($\rho_{20}=1.18\text{g/mL}$) 和 2.2mL 冰乙酸至 100mL (用于 TDI 采集)。

4.3.3 酸溶液 B: 临用前, 用水稀释 3.5mL 盐酸 ($\rho_{20}=1.18\text{g/mL}$) 和 4.4mL 冰乙酸至 100mL (用于 MDI 采集)。

4.3.4 氢氧化钠溶液, 450g/L。

4.3.5 甲苯, 色谱纯。

4.3.6 七氟丁酸酐。

4.3.7 缓冲溶液, pH=7: 13.6g 磷酸二氢钾溶于 100mL 水, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 7.0。

4.3.8 OV-17 和 QF-1, 色谱固定液。

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

4.3.10 标准溶液: 准确称取 0.0500g 甲苯二胺 (TDA) 和/或 4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA) 于 25mL 容量瓶中, 用甲苯溶解并定容, 为 2.0mg/mL 标准贮备液。临用前, 用甲苯稀释成 0.060 $\mu\text{g/mL}$ TDA 和/或 0.20 $\mu\text{g/mL}$ MDA 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

4.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.2 短时间采样：在采样点，串联两个各装有 10.0mL 酸溶液（A 或 B）的冲击式吸收管，以 3.0L/min 流量采集 ≥15min 空气样品。采样后，立即封闭吸收管的进出气口，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下避光可保存 5d。

4.4.3 样品空白：在采样点，打开装有 10.0mL 酸溶液（A 或 B）的冲击式吸收管的进出气口，并立即封闭，然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理：用吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次，前后管各取 2.0mL 样品溶液置 2 支具塞离心管中，各加 2mL 氢氧化钠溶液，待冷却后，加 2.0mL 甲苯，在液体快速混匀器上振摇 3min，放置 10min，取 1.50mL 甲苯萃取液，移入另一干燥的具塞离心管中，加 25μL 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，将甲苯萃取液转移入另一具塞离心管中，供测定。

4.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支干燥的具塞离心管，分别加入 0.0mL~2.0mL TDA 和/或 MDA 标准溶液，用甲苯稀释至 2.0mL，配制成 0.0μg/mL~0.060μg/mL 浓度范围的 TDA 标准系列，0.0μg/mL~0.20μg/mL 浓度范围的 MDA 标准系列，各管加 30μL 七氟丁酸酐，其余操作同样品处理，得甲苯萃取液。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 1.0μL 甲苯萃取液，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的 TDA 和/或 MDA 浓度（μg/mL）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥0.999。

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甲苯萃取液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得甲苯萃取液中 TDA 和/或 MDA 的浓度（μg/mL）。若甲苯萃取液中待测物的浓度超过测定范围，用甲苯稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式（1）计算空气中 TDI 和/或 MDI 的浓度：

$$C = \frac{10(c_1 + c_2)}{V_0} \times K \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中 TDI 或 MDI 浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

10 ——样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_1 、 c_2 ——测得的样品前后吸收管甲苯萃取液中 TDA 或 MDA 的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/mL）；

V_0 ——标准采样体积，单位为升（L）；

K ——TDA 和 MDA 分别换算成 TDI 和 MDI 的系数，分别为 1.43 和 1.26。

4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ C_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度、最低定量浓度（以采集 45L 空气样品计）、相对标准偏差、平均采样效率和萃取效率等方法性能指标见表 2。

表2 方法的性能指标

性能指标	化学物质	
	TDI	MDI
检出限/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.001	0.0034
定量下限/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.003	0.011
定量测定范围/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.003~0.06	0.011~0.10
最低检出浓度/ (mg/m^3)	0.0002	0.0008
最低定量浓度/ (mg/m^3)	0.0007	0.0024
相对标准偏差/%	4.9~6.9	3.4~4.2
平均采样效率/%	91.9	89.3
萃取效率/%	95.9~100.5	

4.7.2 用七氟丁酸酐衍生时，离心管应无水；用甲苯萃取应振荡充分。硅橡胶垫需用甲苯浸泡，烘干后使用。每次测定完样品，需用甲苯清洗干净微量注射器。

4.7.3 本法也可使用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

5 异佛尔酮二异氰酸酯的溶剂洗脱-高效液相色谱法

5.1 原理

空气中的气溶胶态和蒸气态异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)用浸渍滤纸采集，与吡啶哌嗪反应生成 IPDI-脲，用乙酸铵-甲醇溶液洗脱后， C_{18} 液相色谱柱分离，紫外光检测器检测，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，迅速向超细玻璃纤维滤纸加 0.5mL 吡啶哌嗪溶液（5.3.2），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 小采样夹，滤料直径为 25mm。

5.2.3 空气采样器，流量 0L/min~2L/min。

5.2.4 具塞刻度试管，10mL。

5.2.5 微量注射器。

5.2.6 针头式过滤器，有机相，滤膜孔径 0.45 μm 。

5.2.7 高效液相色谱仪，具紫外光检测器，测定波长 310nm 或 254nm；仪器操作参考条件：

- a) 色谱柱：250mm \times 4.6mm \times 5 μm , C_{18} ；
- b) 柱温：室温；
- c) 流动相：乙酸铵-甲醇溶液（5.3.3）；
- d) 流动相流量：1mL/min。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为双蒸馏水，试剂为分析纯。

- 5.3.2 吡啶哌嗪溶液：0.080g 吡啶哌嗪溶于 100mL 二氯甲烷中。
- 5.3.3 洗脱液（乙酸铵-甲醇溶液）：用甲醇稀释 22mL 0.1mol/L 乙酸铵溶液至 100mL。
- 5.3.4 IPDI-脲的制备：280μL 吡啶哌嗪溶于 3mL 二甲亚砜；178μL 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，慢慢加入 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。
- 5.3.5 标准溶液：准确称取一定量的 IPDI-脲，溶于洗脱液中，定量转移入容量瓶中，并定容，为标准贮备液。临用前，用洗脱液稀释成 0.40μg/mL IPDI 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

- 5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 5.4.2 短时间采样：在采样点，用装好浸渍滤纸的小采样夹，以 1.0L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 5.4.3 长时间采样：在采样点，用装好浸渍滤纸的小采样夹，以 1.0L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 5.4.4 采样后，打开采样夹，取出滤纸，接尘面朝里对折，放入具塞刻度试管中，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。
- 5.4.5 样品空白：在采样点，打开装好浸渍滤纸的采样夹，立即取出滤纸，放入具塞刻度试管中，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

5.5 分析步骤

- 5.5.1 样品处理：向装有浸渍滤纸的具塞刻度试管中加入 5.0mL 洗脱液，封闭后，洗脱 30min，不时振摇。样品溶液用针头式过滤器过滤后供测定。
- 5.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支容量瓶，用洗脱液稀释标准溶液成 0.0μg/mL~0.40μg/mL 浓度范围的 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 25.0μL，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的 IPDI 浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥0.999。
- 5.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中 IPDI 的浓度 (μg/mL)。若样品溶液中 IPDI 的浓度超过测定范围，用洗脱液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

- 5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。
- 5.6.2 按式 (2) 计算空气中 IPDI 的浓度：

$$C = \frac{5C_0}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- C——空气中 IPDI 的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m³)；
- 5——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；
- C₀——测得样品溶液中 IPDI 的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 (μg/mL)；
- V₀——标准采样体积，单位为升 (L)。

- 5.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 $0.013\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限为 $0.04\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.04\mu\text{g}/\text{mL}\sim 0.4\mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 15L 空气样品计，最低检出浓度为 $0.0043\text{mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $0.014\text{mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差为 $1.4\%\sim 9.0\%$ ，平均采样效率为 98.8% ，平均洗脱效率为 98.3% 。

5.7.2 现场可能共存的化学物质不干扰测定。
