

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.126—2017
部分代替 GBZ/T 160.63—2007

工作场所空气有毒物质测定 第 126 部分：硫酸二甲酯和三甲苯磷酸酯

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 126: Dimethyl sulfate and tricresyl phosphate

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126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 160.63—2007《工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物》和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》中分出，单独成为本部分，并做了如下修改：

- 修改了标准名称；
- 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：

- 硫酸二甲酯的溶剂解吸-高效液相色谱法

主要起草单位：辽宁省疾病预防控制中心、山东省淄博市疾病预防控制中心。

主要起草人：曲宁、聂莉、张存玲、杨光宏。

- 三甲苯磷酸酯的溶剂洗脱-紫外分光光度法

主要起草单位：上海市疾病预防控制中心。

主要起草人：金耀球。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 11530—89 附录A；
- GB/T 16066—1995；
- GBZ/T 160.66—2004；
- GBZ/T 160.63—2007。

工作场所空气有毒物质测定

第 126 部分：硫酸二甲酯和三甲苯磷酸酯

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中硫酸二甲酯的溶剂解吸-高效液相色谱法和三甲苯磷酸酯的溶剂洗脱-紫外分光光度法。

本部分适用于工作场所空气中硫酸二甲酯和三甲苯磷酸酯浓度的检测。

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 硫酸二甲酯和三甲苯磷酸酯的基本信息

硫酸二甲酯和三甲苯磷酸酯的基本信息见表1。

表1 硫酸二甲酯和三甲苯磷酸酯的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
硫酸二甲酯 (Dimethylsulfate)	77-78-1	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	126.1
三甲苯磷酸酯 (Tricresyl phosphate)	1330-78-5	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}_4$	368.36

4 硫酸二甲酯的溶剂解吸-高效液相色谱法

4.1 原理

空气中蒸气态硫酸二甲酯用硅胶采集，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 C_{18} 液相色谱柱分离，紫外检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 硅胶管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 硅胶。

4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。

4.2.3 具塞试管，10mL。

- 4.2.4 分液漏斗, 250mL。
- 4.2.5 微量注射器。
- 4.2.6 针头式过滤器, 有机相, 滤膜孔径 0.45 μ m。
- 4.2.7 高效液相色谱仪, 具紫外检测器, 测定波长 305nm, 仪器操作参考条件:
 - a) 色谱柱: 250mm \times 4.6mm \times 5 μ m, C₁₈;
 - b) 柱温: 55 $^{\circ}$ C;
 - c) 流动相: 甲醇: 水=50: 50 (V/V);
 - d) 流动相流量: 1mL/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 对硝基苯酚。
- 4.3.3 丙酮, 色谱鉴定无干扰峰。
- 4.3.4 乙醚, 色谱鉴定无干扰峰。
- 4.3.5 氢氧化钠溶液, 12g/L。
- 4.3.6 标准溶液: 容量瓶中加入丙酮, 准确称量后, 加入一定量的硫酸二甲酯, 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 200.0 μ g/mL 硫酸二甲酯标准溶液。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

- 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, 用硅胶管以 300mL/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.3 长时间采样: 在采样点, 用硅胶管以 50mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。
- 4.4.4 采样后, 立即封闭硅胶管的两端, 置清洁容器内运输和保存。样品在常温下可稳定 2d。
- 4.4.5 样品空白: 在采样点, 打开硅胶管两端, 并立即封闭, 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。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理: 将前后段硅胶分别倒入两支具塞试管中, 各加入 2.0mL 丙酮, 封闭后, 解吸 30min, 不时振摇。然后加入 400mg 对硝基苯酚和 8mL 氢氧化钠溶液, 混匀, 样品溶液供测定。
- 4.5.2 工作曲线的制备: 取 4 支~7 支具塞试管, 分别加入 0.0mL~1.50mL 硫酸二甲酯标准溶液, 用丙酮稀释至 2mL, 配成 0.0 μ g/mL~150.0 μ g/mL 浓度范围的硫酸二甲酯工作系列 (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。置 40 $^{\circ}$ C 水浴中 1h, 取出冷却后, 定量转移至分液漏斗中, 加入 10.0mL 乙醚, 萃取 3min, 静置分层。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 5.0 μ L 乙醚萃取液; 或准确吸取 1.0mL 乙醚萃取液置于 5mL 样品瓶中, 用氮气吹干后, 加入 1.0mL 流动相溶解, 进样 5.0 μ L; 分别测定标准系列各浓度的峰面积。以测得的峰面积对相应的硫酸二甲酯浓度 (μ g/mL) 绘制工作曲线或计算回归方程, 其相关系数应 \geq 0.999。
- 4.5.3 样品测定: 按测定工作系列的操作条件, 萃取和测定样品溶液和样品空白溶液, 测得的峰面积值由工作曲线或回归方程得样品溶液中硫酸二甲酯的浓度 (μ g/mL)。

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) 计算空气中硫酸二甲酯的浓度:

$$C = \frac{2(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中硫酸二甲酯的浓度，单位为毫克每立方米（ mg/m^3 ）；

2 ——样品溶液的体积，单位为毫升（ mL ）；

c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中硫酸二甲酯的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

V_0 ——标准采样体积，单位为升（ L ）；

D ——解吸效率，%。

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。本法的检出限为 $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限为 $0.7\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.7\mu\text{g}/\text{mL}\sim 150\mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 4.5L 空气样品计，最低检出浓度为 $0.09\text{mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差 $<5.2\%$ ，穿透容量（ 100mg 硅胶）为 0.63mg ，解吸效率 $\geq 85.0\%$ ，应测定每批硅胶管的解吸效率。

4.7.2 乙醚的挥发性大，测定时操作应快，避免损失。

4.7.3 现场可能共存的化学物质不干扰测定。

5 三甲苯磷酸酯的溶剂洗脱-紫外分光光度法

5.1 原理

空气中的气溶胶态三甲苯磷酸酯用超细玻璃纤维滤纸采集，乙醇洗脱，碱性水解成甲酚，用紫外分光光度计在波长 238nm 下测量吸光度，进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 超细玻璃纤维滤纸。

5.2.2 大采样夹，滤料直径为 37mm 或 40mm 。

5.2.3 小采样夹，滤料直径为 25mm 。

5.2.4 空气采样器，流量范围为 $0\text{L}/\text{min}\sim 2\text{L}/\text{min}$ 、 $0\text{L}/\text{min}\sim 10\text{L}/\text{min}$ 。

5.2.5 具塞比色管， 10mL 。

5.2.6 紫外分光光度计，具 1cm 石英比色皿。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。

5.3.2 乙醇， 95% （体积分数）。

5.3.3 氢氧化钾溶液， $10\text{g}/\text{L}$ 。

5.3.4 标准溶液：容量瓶中加入乙醇，准确称量后；加入一定量的三甲苯磷酸酯，再准确称量；加乙醇至刻度。由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用乙醇稀释成 $100.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 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

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，用装好超细玻璃纤维滤纸的大采样夹，以 5.0L/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.3 长时间采样：在采样点，用装好超细玻璃纤维滤纸的小采样夹，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，放入具塞比色管中，置清洁容器内运输和保存。样品在冰箱内可保存 24h。

5.4.5 样品空白：在采样点，打开装好超细玻璃纤维滤纸的采样夹，立即取出滤纸，放入具塞比色管中，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：向装有超细玻璃纤维滤纸的具塞比色管中加入 5.0mL 乙醇，振摇 150 次左右后，取 2.0mL 样品溶液置另一具塞比色管中，供测定。

5.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞比色管，分别加入 0.0mL~1.0mL 标准溶液，各加乙醇至 2.0mL，配成 0.0 μ g/mL~50.0 μ g/mL 浓度范围的三甲苯磷酸酯标准系列。各管加入 3mL 氢氧化钾溶液，置 60 $^{\circ}$ C 水浴中水解 30min，取出冷却后，用紫外分光光度计在波长 238nm 下，分别测定标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的三甲苯磷酸酯浓度 (μ g/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，测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中三甲苯磷酸酯的浓度 (μ g/mL)。若样品溶液中待测物的浓度超过测定范围，用乙醇稀释后测定，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) 计算空气中三甲苯磷酸酯的浓度：

$$C = \frac{5C_0}{V_0D} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——空气中三甲苯磷酸酯的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

5——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

C_0 ——测得的样品溶液中三甲苯磷酸酯的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)；

D ——洗脱效率，%。

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。本法的定量下限为 2 μ g/mL，定量测定范围为 2 μ g/mL~50 μ g/mL，以采集 75L 空气样品计，最低定量浓度为 0.13 mg/m^3 。

5.7.2 三甲苯磷酸酯的最大吸收波长为 265nm，可以不经氢氧化钾水解直接测定，但灵敏度较水解后的低。