

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.128—2018
部分代替 GBZ/T 160.64—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 128 部分：甲基丙烯酸酯类

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 128: Methacrylates

2018 - 07 - 16 发布

2019 - 07 - 01 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300《工作场所空气有毒物质测定》的第128部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.64—2004《工作场所空气有毒物质测定 不饱和脂肪族酯类化合物》中第5章甲基丙烯酸甲酯的直接进样-气相色谱法，做了如下主要修改：

——修改了标准名称；

——增加了甲基丙烯酸正丁酯的溶剂解吸-气相色谱法；

——甲基丙烯酸甲酯的直接进样-气相色谱法采用采气袋采样，改用了毛细管色谱柱；

——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：

——甲基丙烯酸甲酯的直接进样-气相色谱法

主要起草单位：广东省职业病防治院、浙江省医学科学院、湖北省十堰市职业病防治院。

主要起草人：陈利平、潘吉、钱亚玲、许兵、张耕、杨凤。

——甲基丙烯酸正丁酯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：江苏省安全生产科学研究院、江苏省疾病预防控制中心。

主要起草人：祝海珍、朱宝立、韩雪莲、成文东、汪锡灿。

——甲基丙烯酸缩水甘油酯的溶液吸收-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：陶雪、宋景平、刘亚梅。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 8776—88 附录A；

——GB 11520—89 附录A；

——GBZ/T 160.64—2004第5章。

工作场所空气有毒物质测定

第 128 部分：甲基丙烯酸酯类

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了测定工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯的直接进样-气相色谱法、甲基丙烯酸正丁酯的溶剂解吸-气相色谱法和甲基丙烯酸缩水甘油酯的溶液吸收-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯浓度的检测。

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 甲基丙烯酸酯类的基本信息

甲基丙烯酸酯类的基本信息见表1。

表1 甲基丙烯酸酯类的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate)	80-62-6	$C_5H_8O_2$	100.12
甲基丙烯酸正丁酯 (n-Butyl methacrylate)	97-88-1	$CH_2C(CH_3)COO(CH_2)_3CH_3$	142.22
甲基丙烯酸缩水甘油酯 (甲基丙烯酸环氧丙酯, Glycidyl methacrylate)	106-91-2	$C_7H_{10}O_3$	142.15

4 甲基丙烯酸甲酯的直接进样-气相色谱法

4.1 原理

空气中的蒸气态甲基丙烯酸甲酯用采气袋采集，直接进样，经气相色谱柱分离，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。

4.2 仪器

- 4.2.1 采气袋，容积为 1L~10L。
- 4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min，或二连球。
- 4.2.3 注射器，1mL、100mL。
- 4.2.4 微量注射器。
- 4.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器。仪器操作参考条件：
- 色谱柱：30m×0.32mm×0.5 μ m，FFAP；
 - 柱温：100℃；
 - 气化室温度：200℃；
 - 检测室温度：250℃；
 - 载气(氮)流量：1mL/min；
 - 分流比：10:1。

4.3 试剂

- 4.3.1 甲基丙烯酸甲酯，20℃时，1 μ L 液体的质量为 0.936mg。
- 4.3.2 标准气：用微量注射器准确抽取一定量的甲基丙烯酸甲酯，注入 100mL 气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至 100.0mL，为甲基丙烯酸甲酯标准气。或用国家认可的标准气配制。

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，用空气样品清洗采气袋 3 次~5 次后，采集空气样品。采样后，立即封闭采气袋的进气阀，置清洁的容器内运输和保存，样品应在 24h 内测定。
- 4.4.3 样品空白：将采气袋带至采样现场，采集清洁空气后，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：将采过样的采气袋放在测定标准系列的实验室中，供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支 100mL 气密式玻璃注射器，用清洁空气稀释标准气成 0.0 μ g/mL~1.50 μ g/mL 浓度范围的甲基丙烯酸甲酯的标准系列。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 0.50mL，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甲基丙烯酸甲酯浓度 (μ g/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 \geq 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气和样品空白气，测得的峰高或峰面积由标准曲线或回归方程得样品气中甲基丙烯酸甲酯的浓度 (μ g/mL)。若样品气中待测物的浓度超过测定范围，用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

- 4.6.1 按式 (1) 计算空气中甲基丙烯酸甲酯的浓度：

$$C = c_0 \times 1000$$

式中：

C ——空气中甲基丙烯酸甲酯的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

c_0 ——测得的样品气中甲基丙烯酸甲酯的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

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

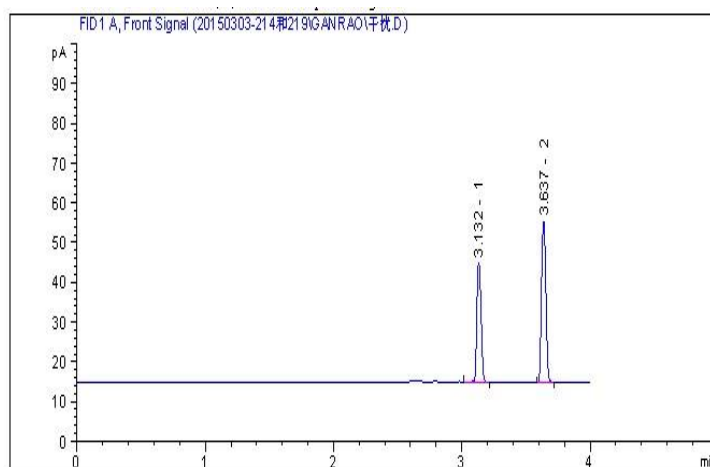
4.7 说明

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 $0.001 \mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 $0.003 \mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 $0.003 \mu\text{g/mL} \sim 1.50 \mu\text{g/mL}$ ，最低检出浓度为 1mg/m^3 ，最低定量浓度为 3mg/m^3 ，相对标准偏差为 $2.3\% \sim 8.9\%$ 。

4.7.2 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。

4.7.3 本法也可用 100mL 注射器采样。

4.7.4 本法的色谱分离图见图 1。由图可见，甲基丙烯酸甲酯色谱峰对称且尖锐，乙酸乙烯酯对测定无干扰。



说明：

1——乙酸乙烯酯；

2——甲基丙烯酸甲酯。

图 1 色谱分离图

5 甲基丙烯酸正丁酯的溶剂解吸—气相色谱法

5.1 原理

空气中蒸态甲基丙烯酸正丁酯用活性炭管采集，二硫化碳解吸后进样，经气相色谱柱分离，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。

5.2 仪器

5.2.1 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。

5.2.2 空气采样器，流量 $0 \text{mL/min} \sim 500 \text{mL/min}$ 。

5.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。

5.2.4 微量注射器。

5.2.5 气相色谱仪，具氢火焰离子化检测器。仪器操作参考条件：

- a) 色谱柱： $30 \text{m} \times 0.32 \text{mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ ，FFAP；
- b) 柱温： 120°C ；
- c) 气化室温度： 200°C ；
- d) 检测室温度： 200°C ；

- e) 载气(氮)流量: 5mL/min;
f) 分流比: 2:1。

5.3 试剂

5.3.1 二硫化碳, 色谱鉴定无干扰峰。

5.3.2 标准溶液: 容量瓶中加入二硫化碳, 准确称量后, 加入一定量的甲基丙烯酸正丁酯, 再准确称量; 加二硫化碳至刻度, 由2次称量之差计算溶液的浓度, 为标准贮备液。临用前, 用二硫化碳稀释成500.0 μg/mL 甲基丙烯酸正丁酯标准溶液。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, 用活性炭管以 200mL/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.3 长时间采样: 在采样点, 用活性炭管以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

5.4.4 采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 15d。

5.4.5 样品空白: 在采样点, 打开活性炭管两端, 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。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理: 将前后段活性炭分别倒入两支溶剂解吸瓶中, 各加入 1.0mL 二硫化碳, 封闭后, 解吸 30min, 不时振摇。样品溶液供测定。

5.5.2 标准曲线的制备: 取 4 支~7 支容量瓶, 用二硫化碳稀释标准溶液成 0.0 μg/mL~500.0 μg/mL 浓度范围的甲基丙烯酸正丁酯的标准系列。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 μL, 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值对相应的甲基丙烯酸正丁酯浓度(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由标准曲线或回归方程得样品溶液中甲基丙烯酸正丁酯的浓度(μg/mL)。若样品溶液中待测物的浓度超过测定范围, 用二硫化碳稀释后测定, 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)计算空气中甲基丙烯酸正丁酯的浓度:

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

式中:

C ——空气中甲基丙烯酸正丁酯的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);

c_1, c_2 ——测得的前后段样品溶液中甲基丙烯酸正丁酯的浓度(减去样品空白), 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

v ——样品溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_0 ——标准采样体积, 单位为升 (L);

D ——解吸效率, %。

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。本法的检出限为 $0.4\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 $1.4\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 $1.4\mu\text{g/mL}\sim 500\mu\text{g/mL}$ ；以采集 3L 空气样品计，最低检出浓度为 0.1mg/m^3 ，最低定量浓度为 0.33mg/m^3 ；相对标准偏差为 $3.0\%\sim 4.3\%$ ，穿透容量（100mg 活性炭）为 18.8mg，采样效率为 $99.8\%\sim 100\%$ ，解吸效率为 $94.3\%\sim 97.6\%$ 。应测定每批活性炭管的解吸效率。

5.7.2 现场空气中可能共存的甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸正丁酯等羧酸及其酯类化合物不干扰测定。

5.7.3 本法也可采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。

5.7.4 本法的色谱分离图见图 2。

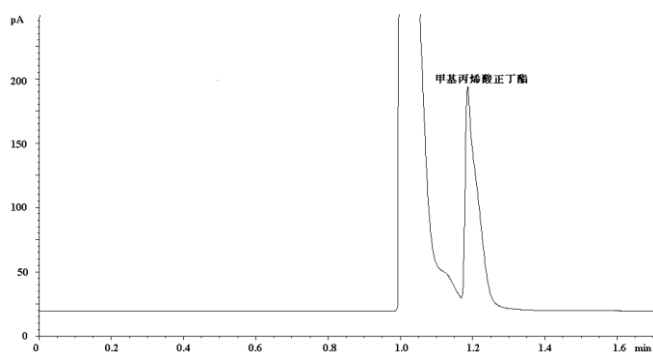


图 2 色谱分离图

6 甲基丙烯酸缩水甘油酯的溶液吸收-气相色谱法

6.1 原理

空气中的蒸气态甲基丙烯酸缩水甘油酯用装有环己烷的大气泡吸收管采集，直接进样，经气相色谱柱分离，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。

6.2 仪器

6.2.1 大气泡吸收管。

6.2.2 空气采样器，流量范围为 $0\text{L/min}\sim 1\text{L/min}$ 。

6.2.3 冰壶。

6.2.4 具塞刻度试管，10mL。

6.2.5 微量注射器。

6.2.6 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

- a) 色谱柱： $20\text{m}\times 0.2\text{mm}\times 0.2\mu\text{m}$ ，OV-101；
- b) 柱温： 90°C ；
- c) 气化室温度： 200°C ；
- d) 检测室温度： 200°C ；
- e) 载气(氮)流量： 5mL/min ；
- f) 尾吹： 60mL/min 。

6.3 试剂

6.3.1 环己烷，色谱鉴定无干扰峰。

6.3.2 标准溶液：容量瓶中加入环己烷，准确称量后，加入一定量的甲基丙烯酸缩水甘油酯（必要时需精馏），再准确称量，用环己烷稀释至刻度；由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用环己烷稀释成 500.0 μg/mL 甲基丙烯酸缩水甘油酯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

6.4 样品的采集、运输和保存

6.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.2 短时间采样：在采样点，用装有 5.0mL 环己烷的大气泡吸收管（放在冰壶内），以 500mL/min 流量采集 ≤15min 空气样品。采样后，立即封闭大气泡吸收管的进出气口，置于清洁容器内运输和保存。样品应在 24h 内测定。

6.4.3 样品空白：在采样点，打开装有 5.0mL 环己烷的大气泡吸收管的进出气口，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。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理：用大气泡吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次后，将样品溶液倒入具塞刻度试管中，用少量环己烷洗涤吸收管，洗涤液并入具塞刻度试管中，再稀释至 5.0mL，供测定。

6.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支容量瓶，用环己烷稀释标准溶液成 0.0 μg/mL~500.0 μg/mL 浓度范围的甲基丙烯酸缩水甘油酯标准系列。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 2.0 μL，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甲基丙烯酸缩水甘油酯浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥0.999。

6.5.3 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甲基丙烯酸缩水甘油酯的浓度 (μg/mL)。若样品溶液中待测物浓度超过测定范围，用环己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

6.6 计算

6.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式 (3) 计算空气中甲基丙烯酸缩水甘油酯的浓度：

$$C = \frac{C_0 v}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C ——空气中甲基丙烯酸缩水甘油酯的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m³)；

C_0 ——测得的样品溶液中甲基丙烯酸缩水甘油酯的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 (μg/mL)；

v ——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)。

6.7 说明

6.7.1 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 1.6 μg/mL，定量下限为 5.3 μg/mL，定量测定范围为 5.3 μg/mL~500 μg/mL；以采集 7.5L 空气样品计，最低检出浓度为 1mg/m³，最低定量浓度为 3.5mg/m³。

6.7.2 环己烷易挥发，采样流量不能大，采样时间不能长。

6.7.3 本法也可采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。

