

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.164—2018

工作场所空气有毒物质测定 第 164 部分：二苯基甲烷二异氰酸酯

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 164:Diphenylmethane diisocyanate

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164部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分主要起草单位：上海市化工职业病防治院、上海欧萨评价咨询股份有限公司、安徽省欧萨卫生检测技术有限公司。

本部分主要起草人：王祖兵、王小兵、王翔、刘煜明、张峻、刘彪、白云飞、陆祺一。

工作场所空气有毒物质测定

第164部分：二苯基甲烷二异氰酸酯

1 范围

GBZ/T 300 的本部分规定了测定工作场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的浸渍滤纸采集-高效液相色谱法。

本标准适用于工作场所空气中二苯基甲烷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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 二苯基甲烷二异氰酸酯的基本信息

二苯基甲烷二异氰酸酯的基本信息见表1。

表1 二苯基甲烷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
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

4 二苯基甲烷二异氰酸酯的浸渍滤纸采集-高效液相色谱法

4.1 原理

空气中二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）与浸渍滤纸上的 1-(2-吡啶基)哌嗪（1-2PP）反应生成 MDI-脲衍生物而被吸附于滤纸上，经洗脱、过滤后，高效液相色谱仪测定，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 玻璃纤维滤纸，孔径为0.8 μm，直径为37 mm或40 mm。

4.2.2 浸渍滤纸：在通风柜中，将玻璃纤维滤纸平铺于干净的平面载体上，向滤纸中心滴加0.50 mL 1-2PP溶液A，溶液应浸透整张滤纸。放置30 min后，置于密闭避光容器中保存，2℃～8℃环境中可保存一个月。

4.2.3 采样夹，滤料直径为37 mm或40 mm。

- 4.2.4 空气采样器，流量0.1 L/min~5.0 L/min。
- 4.2.5 具塞刻度试管，5 mL或10 mL。
- 4.2.6 微量注射器，10 μ L或100 μ L。
- 4.2.7 有机相针式过滤器，孔径为0.45 μ m。
- 4.2.8 分析天平，精度为0.00001 g和0.001 g。
- 4.2.9 高效液相色谱仪，配有紫外检测器或二极管阵列检测器，仪器操作参考条件：
 - a) 色谱柱：C₁₈柱，250 mm×4.6 mm×5 μ m，或其他分离性能近似的液相色谱柱；
 - b) 流动相：乙腈-乙酸铵溶液；
 - c) 测定波长：254 nm；
 - d) 流速：1.0 mL/min；
 - e) 柱温：30 $^{\circ}$ C；
 - f) 进样量：20 μ L。

4.3 试剂材料

- 4.3.1 除非另有规定外，所用试剂均为分析纯。水为GB/T 6682规定的一级水。
- 4.3.2 乙腈：色谱纯。
- 4.3.3 二氯甲烷。
- 4.3.4 二甲基亚砷。
- 4.3.5 乙酸铵。
- 4.3.6 1-(2-吡啶基)哌嗪（1-2PP）：纯度 \geq 98%。
- 4.3.7 洗脱液：量取10 mL二甲基亚砷倒入90 mL乙腈中，混匀。
- 4.3.8 乙酸铵溶液（0.02 mol/L）：称取1.540 g乙酸铵，溶于水中，并定容至1000 mL，混匀。
- 4.3.9 乙腈-乙酸铵溶液：量取500mL乙腈加入500mL 0.02mol/L乙酸铵溶液中，混匀。
- 4.3.10 1-2PP溶液A（2.0 mg/mL）：称取0.200 g 1-2PP，溶于100 mL二氯甲烷中。
- 4.3.11 1-2PP溶液B（10.0 mg/mL）：称取0.100 g 1-2PP，溶于10 mL乙腈中。
- 4.3.12 二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）：纯度 \geq 98%。
- 4.3.13 标准溶液：准确称取适量MDI至棕色容量瓶中，用乙腈溶解并配成浓度约为2.0 mg/mL的MDI标准贮备液，2 $^{\circ}$ C~8 $^{\circ}$ C避光环境中可保存一个星期。临用前用乙腈稀释成100 μ g/mL的标准溶液。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，用装好浸渍滤纸的采样夹，以定点采样方式、1 L/min 流量，采集 15 min 空气样品。
- 4.4.3 长时间采样：在采样点，用装好浸渍滤纸的采样夹，以定点或个体采样方式、1 L/min 流量，采集 \leq 1 h 空气样品。
- 4.4.4 采样后，打开采样夹，取出滤纸，接尘面朝里对折两次，放入预装有 4 mL 洗脱液的具塞刻度试管中，密封后运输和保存。样品在 2 $^{\circ}$ C~8 $^{\circ}$ C避光环境中可保存 14 天。
- 4.4.5 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，放入预装有 4 mL 洗脱液的具塞刻度试管中，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：室温下将具塞刻度试管中样品振荡洗脱 10 min，经针式过滤器过滤，滤液供测定。

4.5.2 标准系列的配制和测定：至少取 6 只容量瓶，各加 0.10 mL 1-2PP 溶液 B，用微量注射器加入 0 μL~100 μL 标准溶液，振荡 30 s 后，用洗脱液定容至 5 mL，配成 0.00 μg/mL~2.00 μg/mL MDI 的标准系列。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，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 MDI 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滤液。测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品滤液中 MDI 的浓度（μg/mL）。若滤液中待测物浓度超过测定范围，用洗脱液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

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 MDI 的浓度：

$$c = \frac{4c_0}{V_0 D} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

c —空气中 MDI 的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

c_0 —测得样品滤液中 MDI 的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/mL）；

4—洗脱液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 —标准采样体积，单位为升（L）；

D —洗脱效率，%。

4.6.3 空气中 MDI 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 本法中 MDI 的检出限为 0.0032 μg/mL，定量下限为 0.011 μg/mL，定量测定范围为 0.011 μg/mL~2.00 μg/mL；以采集 15 L 空气样品计，最低检出浓度为 0.0009 mg/m³，最低定量浓度为 0.0029 mg/m³，相对标准偏差为 3.10%~8.03%。

4.7.2 本法对蒸气态和粒径<2 μm 气溶胶态 MDI 的采集效率较高（>90%），此情形下可长时间采样 1 h~4 h；对粒径>2 μm 气溶胶态 MDI 在某些情形下采集效率较低，比如粒径>10 μm MDI 气溶胶与浸渍滤纸撞击后被截留，裹于其中的 MDI 可能无法与 1-2PP 充分反应，长时间采样时由于脱落或与空气中其他物质反应而损失，此情形下长时间采样的采样时间应≤1 h。若无法判断 MDI 的存在状态，长时间采样的采样时间亦应≤1 h。

4.7.3 本法所用浸渍玻璃纤维滤纸的吸附容量为 40.8 μg MDI，若膜上所吸附的 MDI 超过此限值，可通过调节采样时间来降低吸附量。

4.7.4 本法的洗脱效率大于 90%。不同批次的浸渍玻璃纤维滤纸应分别测定其洗脱效率。

4.7.5 本法 4.5.2 中标准曲线也可用色谱纯的 MDI-脲衍生物来配制。MDI-脲衍生物的基本信息见表 2。MDI-脲衍生物在紫外光谱上有两个特征吸收峰：254 nm 和 313 nm，当使用 254 nm 作为测定波长受到干扰时，可选择 313 nm。

表2 MDI-脲衍生物的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质 量	换算系数 (MDI/MDI-脲衍生物)
MDI-脲衍生物 (<i>N,N'</i> -(Methylenediphenylene)bis 4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide)	72375-24-7	$C_{33}H_{36}N_8O_2$	576.71	0.4339