

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.163—2018

---

### 工作场所空气有毒物质测定 第 163 部分：甲苯二异氰酸酯

**Determination of toxic substances in workplace air—**

**Part 163:Toluene 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163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、浙江省疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心。

本部分主要起草人：王祖兵、王翔、袁伟明、朱怡平、林元杰。

# 工作场所空气有毒物质测定

## 第163部分：甲苯二异氰酸酯

### 1 范围

GBZ/T 300 的本部分规定了测定工作场所空气中甲苯二异氰酸酯（TDI）的浸渍滤纸采集-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 甲苯二异氰酸酯的基本信息

甲苯二异氰酸酯的基本信息见表1。

表1 甲苯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-2,4-二异氰酸酯 (Toluene-2,4-diisocyanate, 2,4-TDI)	584-84-9	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	174.15
甲苯-2,6-二异氰酸酯 (Toluene-2,6-diisocyanate, 2,6-TDI)	91-08-7		

### 4 甲苯二异氰酸酯的浸渍滤纸采集-高效液相色谱法

#### 4.1 原理

空气中甲苯二异氰酸酯（TDI）与浸渍滤纸上的 1-(2-吡啶基)哌嗪（1-2PP）反应生成 TDI-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 μL或100 μL。

4.2.7 有机相针式过滤器，孔径为0.45 μm。

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：C<sub>18</sub>柱，250 mm×4.6 mm×5 μm，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=40：60（体积比）；
- c) 测定波长：254 nm；
- d) 流速：1.0 mL/min；
- e) 柱温：30 ℃；
- f) 进样量：20 μL。

### 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 二甲基亚砩。

4.3.5 乙酸铵。

4.3.6 1-(2-吡啶基)哌嗪（1-2PP）：纯度≥98%。

4.3.7 洗脱液：量取10 mL二甲基亚砩倒入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 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。

4.3.10 1-2PP溶液B（10.0 mg/mL）：称取0.100 g 1-2PP，溶于10 mL乙腈中。

4.3.11 甲苯-2,4-二异氰酸酯（2,4-TDI）：纯度≥98%。

4.3.12 甲苯-2,6-二异氰酸酯（2,6-TDI）：纯度≥98%。

4.3.13 标准溶液：准确称取适量2,4-TDI或2,6-TDI至棕色容量瓶中，用乙腈溶解并配成浓度约为2.0 mg/mL的2,4-TDI或2,6-TDI标准贮备液，2℃~8℃避光环境中可保存一个星期。临用前用乙腈稀释配成混合标准溶液，每毫升含250 μg 2,4-TDI和250 μg 2,6-TDI。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≤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℃~8℃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 混合标准溶液，振荡 30 s 后，用洗脱液定容至 5 mL，配成 0.00 μg/mL~5.00 μg/mL 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的混合标准系列溶液。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，分别测定混合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 2,4-TDI 或 2,6-TDI 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 2,4-TDI 或 2,6-TDI 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 TDI 的浓度：

$$c = \frac{4(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c$  ——空气中 TDI 的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m<sup>3</sup>)；

$c_1$  ——测得样品滤液中 2,4-TDI 的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

$c_2$  ——测得样品滤液中 2,6-TDI 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 TDI 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 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的检出限均为 0.003 μg/mL，定量下限为 0.01 μg/mL，定量测定范围为 0.01 μg/mL~5.00 μg/mL；以采集 15 L 空气样品计，最低检出浓度为 0.0008 mg/m<sup>3</sup>，最低定量浓度为 0.0027 mg/m<sup>3</sup>，相对标准偏差为 1.22%~4.10%。

4.7.2 本法对蒸气态和粒径 <2 μm 气溶胶态 TDI 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 TDI 在某些情形下采集效率较低，比如粒径 >10 μm TDI 气溶胶与浸渍滤纸撞击后被截留，裹于其中的 TDI 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 TDI 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 45  $\mu\text{g}$  TDI，若膜上所吸附的 TDI 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 TDI-脲衍生物来配制。TDI-脲衍生物的基本信息见表 2。TDI-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 TDI-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 (TDI/TDI-脲衍生物)
2,4-TDI-脲衍生物 (2,4-Bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbonyl) toluene)	72375-21-4	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	500.61	0.3479
2,6-TDI-脲衍生物 (2,6-Bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbonyl) toluene)	—			