

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.68—2017
部分代替 GBZ/T 160.42—2007

工作场所空气有毒物质测定 第 68 部分：苯乙烯、甲基苯乙烯 和二乙烯基苯

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 68: Styrene, methylstyrene and divinyl benzene

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68部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.42—2007《工作场所空气有毒物质测定 芳香烃类化合物》中苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯部分，并做了如下主要修改：

——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：

——苯乙烯的溶剂解吸和热解吸-气相色谱法

主要起草单位：广东省职业病防治院。

主要起草人：叶能权、陆展荣。

——甲基苯乙烯的溶剂解吸-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：宋景平、陶雪、白韶英。

——二乙烯基苯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：山东省职业卫生与职业病防治研究院。

主要起草人：王晓云、宋利群。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16053—1995；

——GB/T 16054—1995；

——GBZ/T 160.42—2004；GBZ/T 160.42—2007。

工作场所空气有毒物质测定

第 68 部分：苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯

1 范围

GB/T 300的本部分规定了工作场所空气中苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯的溶剂解吸-气相色谱法和苯乙烯的热解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯浓度的检测。

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 苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯的基本信息

苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯的基本信息见表1。

表 1 苯乙烯、甲基苯乙烯和二乙烯基苯的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
苯乙烯 (Styrene)	100-42-5	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	104.14
顺-β-甲基苯乙烯 (cis-beta-Methylstyrene)	766-90-5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	118.18
反-β-甲基苯乙烯 (trans-beta-Methylstyrene)	873-66-5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	118.18
α-甲基苯乙烯 (α-Methylstyrene)	98-83-9	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	118.18
对甲基苯乙烯 (p-Methylstyrene)	622-97-9	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	118.18
二乙烯基苯 (Divinyl benzene)	1321-74-0	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	130.19

4 苯乙烯和甲基苯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中的蒸气态苯乙烯和/或甲基苯乙烯用活性炭采集，二硫化碳解吸后进样，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 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。
- 4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。
- 4.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。
- 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：
 - a) 色谱柱：30m×0.32mm×0.5 μ m，FFAP；
 - b) 柱温：80℃；
 - c) 气化室温度：150℃；
 - d) 检测室温度：150℃；
 - e) 载气（氮）流量：1mL/min；
 - f) 分流比：10:1。

4.3 试剂

- 4.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰峰。
- 4.3.2 标准溶液：容量瓶中加入二硫化碳，准确称量后，分别加入一定量的苯乙烯和/或甲基苯乙烯，再准确称量，用二硫化碳定容。由称量之差计算溶液的浓度，为苯乙烯和/或甲基苯乙烯标准溶液。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，用活性炭管以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.3 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。
- 4.4.4 采样后，立即封闭活性炭管两端，置清洁容器内运输和保存。样品置冰箱内可保存 14d。
- 4.4.5 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。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理：将前后段活性炭分别放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。
- 4.5.2 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 μ g/mL~900.0 μ g/mL 浓度范围的苯乙烯和/或甲基苯乙烯标准系列。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 μ L，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分别对相应的苯乙烯和/或甲基苯乙烯浓度(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苯乙烯和/或甲基苯乙烯的浓度(μ g/mL)。若样品溶液液中待测物浓度超过测定范围，用二硫化碳稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

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)计算空气中苯乙烯和/或甲基苯乙烯的浓度:

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

式中:

C ——空气中苯乙烯和/或甲基苯乙烯的浓度,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苯乙烯和/或甲基苯乙烯的浓度(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),本法为1毫升;

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 $2.5\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量下限为 $8.3\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量测定范围为 $8.3\mu\text{g}/\text{mL} \sim 900\mu\text{g}/\text{mL}$; 以采集 1.5L 空气样品计, 最低检出浓度为 $1.7\text{mg}/\text{m}^3$, 最低定量浓度为 $5.5\text{mg}/\text{m}^3$; 相对标准偏差为 4.2%~5.3%, 穿透容量(100mg 活性炭)为 6.9mg, 解吸效率为 79.5%。应测定每批活性炭管的解吸效率。

4.7.2 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 苯乙烯的热解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中的蒸气态苯乙烯用活性炭采集, 热解吸后进样, 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。

5.2 仪器

5.2.1 活性炭管, 热解吸型, 内装 100mg 活性炭。

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

5.2.3 热解吸器。

5.2.4 注射器, 1mL、100mL。

5.2.5 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: $30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.5\mu\text{m}$, FFAP;

b) 柱温: 80°C ;

c) 气化室温度: 150°C ;

d) 检测室温度: 150°C ;

e) 载气(氮)流量: $1\text{mL}/\text{min}$;

f) 分流比: 10:1。

5.3 试剂

5.3.1 苯乙烯, 20°C 时, $1.0\mu\text{L}$ 气体的质量为 0.9060mg。

5.3.2 标准气：用微量注射器准确抽取 1.0 μ L 苯乙烯，注入 100mL 气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至 100.0mL，配成 9.06 μ g/mL 标准气。或用国家认可的标准气配制。

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 100mL/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。样品置冰箱内可保存 14d。

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：将活性炭管放入热解吸器中，其进气口一端与 100mL 注射器相连，另一端与载气（氮）相连，用 50mL/min 流量，于 350 $^{\circ}$ C 下解吸至 100.0mL。样品气供测定。

5.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支 100mL 气密式玻璃注射器，分别注入 0.0mL~10.0mL 标准气，用清洁空气稀释成 100.0mL，为 0.0 μ g/mL~0.91 μ g/mL 浓度范围的苯乙烯标准系列。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苯乙烯浓度（ 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。

5.5.3 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值由标准曲线或回归方程得样品气中苯乙烯的浓度（ μ g/mL）。若样品气中苯乙烯浓度超过测定范围，用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

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。

按式（2）计算空气中苯乙烯的浓度：

$$C = \frac{C_0}{V_0 D} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——空气中苯乙烯的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

C_0 ——测得的样品气中苯乙烯的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ μ g/mL）；

100——样品气的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——标准采样体积，单位为升（L）。

D ——解吸效率，%。

5.6.2 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 0.005 μ g/mL，定量下限为 0.02 μ g/mL，定量测定范围为 0.02 μ g/mL~0.91 μ g/mL；以采集 1.5L 空气样品计，最低检出浓度为 0.5mg/m³，最低定量浓度为 1.5mg/m³；相对标准偏差为 5.3%~5.6%，穿透容量（100mg 活性炭）为 6.9mg。应测定每批活性炭管的解吸效率。

5.7.2 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。

5.7.3 苯乙烯易吸附在注射器壁上，并易聚合，样品解吸后应尽快测定。

5.7.4 若工作场所空气中待测物浓度较高，可能会发生穿透时，应串联两根热解吸型活性炭管采样。

6 二乙烯基苯的溶剂解吸-气相色谱法

6.1 原理

空气中的蒸气态二乙烯基苯用活性炭采集，丙酮-二硫化碳溶液解吸后进样，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 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。

6.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。

6.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。

6.2.4 微量注射器，10 μ L。

6.2.5 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：30m \times 0.32mm \times 0.25 μ m，5%苯基甲基硅氧烷；
- b) 柱温：初温 100 $^{\circ}$ C，以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C，保持 3min；
- c) 气化室温度：200 $^{\circ}$ C；
- d) 检测室温度：200 $^{\circ}$ C；
- e) 载气(氮)流量：1mL/min；
- f) 分流比：10:1。

6.3 试剂

6.3.1 解吸液（丙酮-二硫化碳溶液）：用二硫化碳稀释 30mL 丙酮至 100mL。色谱鉴定无干扰峰。

6.3.2 标准溶液：在容量瓶中加入解吸液，准确称量后，加入一定量的二乙烯基苯，再准确称量，用解吸液定容。由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液，在 4 $^{\circ}$ C 冰箱内可保存 3d。临用前，用解吸液稀释成 2400.0 μ g/mL 二乙烯基苯标准溶液。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，用活性炭管以 200mL/min 流量采集 15 min 空气样品。

6.4.3 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。

6.4.4 采样后，立即封闭活性炭管两端，置于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

6.4.5 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。

6.5 分析步骤

6.5.1 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 解吸液，封闭后，解吸 30min，不时振摇。样品溶液供测定。

6.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支容量瓶，用解吸液稀释标准溶液成 0.0 μ g/mL~2400.0 μ g/mL 浓度范围的二乙烯基苯标准系列。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 μ L，

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二乙烯基苯浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）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二乙烯基苯的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若样品溶液中二乙烯基苯浓度超过测定范围，用解吸液稀释后测定，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）计算空气中二乙烯基苯的浓度。

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

C ——空气中二乙烯基苯的浓度，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二乙烯基苯的浓度(减去样品空白),单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

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，%。

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

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 $10\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 $33\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 $33\mu\text{g/mL} \sim 2400\mu\text{g/mL}$ ；以采集 3L 空气样品计，最低检出浓度为 3.3mg/m^3 ，最低定量浓度为 11mg/m^3 ；相对标准偏差为 $6.0\% \sim 7.7\%$ ，穿透容量（ 100mg 活性炭） $> 10\text{mg}$ ，采样效率为 100% ，解吸效率为 $78.6\% \sim 81.2\%$ 。应测定每批活性炭管的解吸效率。

6.7.2 现场可能共存的二乙苯、乙烷基乙苯等不干扰本法的测定。

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。本法的色谱分离图见图 1，二乙烯基苯的保留时间为 6.11min 。

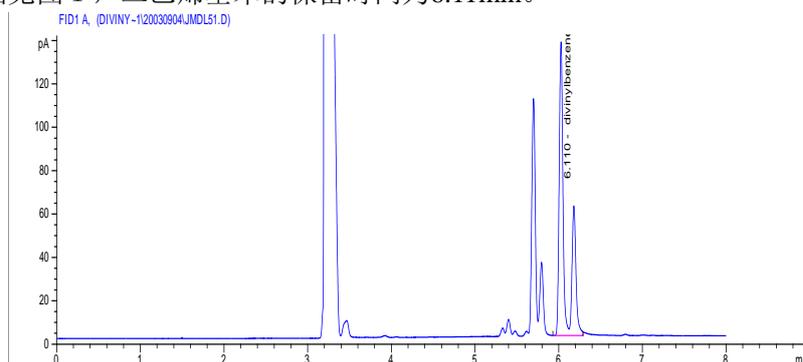


图 1 色谱分离图