



T/

团体标准

T/XXX XXXX—XXXX

工作场所空气中超吸水性聚丙烯酸 树脂呼尘的测定 顶空-气相色谱-质谱法

Determination of respirable superabsorbent polyacrylate (SAP) dust in workplace air
by headspace gas chromatography-mass spectrometry

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华预防医学会 发布

前 言

本标准根据《中华人民共和国职业病防治法》制定。

本标准按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准由中华预防医学会提出并归口。

本标准起草单位：江苏省疾病预防控制中心、南京市疾病预防控制中心、江苏省安全生产科学研究院、重庆市疾病预防控制中心、南京市鼓楼区疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：李小娟、吉文亮、吴健、何颖霞、朱宝立、查河霞、李登昆、茆文革、张蓉蓉、岳小春、杨伟、戴锐睿、武晓军。

工作场所空气中超吸水性聚丙烯酸 树脂呼尘的测定 顶空-气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了工作场所空气中超吸水性聚丙烯酸树脂(SAP)呼尘的顶空-气相色谱-质谱检测方法。本标准适用于工作场所空气中SAP呼尘浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 酯化系数 esterification coefficient

SAP成品颗粒微粉化后,取一定量经过酯化皂化后测得的乙醇含量与SAP取样量的比值。

4 原理

SAP一般为部分中和的轻度交联的聚丙烯酸钠,化学结构见图1a。空气中的SAP呼尘用聚四氟乙烯滤膜采集,加入酯化溶液后,SAP中羧酸基与乙醇作用生成羧酸乙酯,氮吹,真空干燥,加入皂化溶液和内标,羧酸乙酯与碱反应生成等摩尔的乙醇,用顶空-气相色谱-质谱法测定乙醇,以保留时间和特征离子及其丰度比定性,内标法定量,从而间接测定SAP呼尘的含量,反应原理见图1b、图1c。

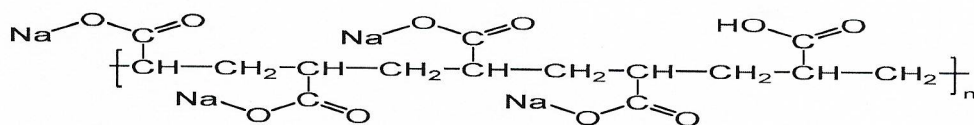


图1a SAP化学结构

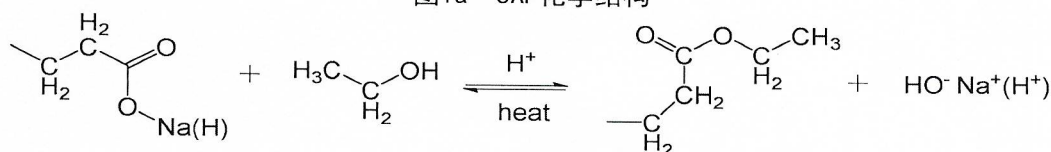


图1b 酯化反应

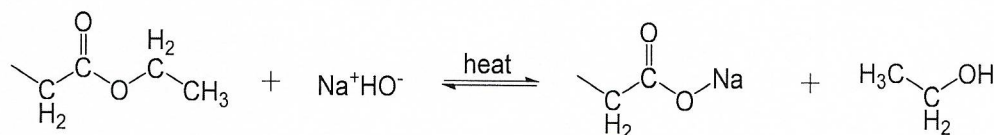


图1c 皂化反应

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的三级水。

5.1 试剂

5.1.1 氯化钠。

5.1.2 氢氧化钠。

5.1.3 乙醇。

5.1.4 正丁醇：色谱纯。

5.1.5 D₈-异丙醇：色谱纯。

5.1.6 盐酸：优级纯。

5.1.7 皂化溶液：取 30 g 氢氧化钠加入少量水溶解，用饱和氯化钠溶液定容至 1000 mL，再加过量的氯化钠搅拌至不再溶解，混匀，得 0.75 mol/L 氢氧化钠的饱和氯化钠溶液。

5.1.8 内标溶液：在 50 mL 容量瓶中加入少量水，准确加入 5.0 μL 的 D₈-异丙醇，加水至刻度，混匀。

5.2 标准品

5.2.1 乙醇：色谱纯。

5.3 标准溶液的配制

5.3.1 乙醇标准溶液：准确称取 0.0500 g 乙醇至 100 mL 容量瓶中，加水至刻度，此溶液浓度为 0.500 mg/mL。密封，冰箱冷藏保存，有效期为 2 个月。

5.4 材料

5.4.1 聚四氟乙烯滤膜，直径 37 mm，孔径 1 μm。

5.4.2 顶空瓶：10 mL。

5.4.3 移液器：10 μL~100 μL。

6 仪器

6.1 呼吸性粉尘采样器：主要包括预分离器和采样器。

6.2 电热恒温鼓风干燥箱。

6.3 球磨机，公转（大盘）0 转/分~300 转/分，自传（球磨罐）0 转/分~300 转/分。

6.4 磁力搅拌器。

6.5 电热板。

6.6 氮吹仪。

6.7 真空干燥箱。

6.8 电子天平：感量 0.1 mg。

6.9 顶空-气相色谱-质谱联用仪，配电子轰击离子源。

6.9.1 顶空参考条件

a) 样池温度：80 ℃；

- b) 样品平衡时间: 120 min;
- c) 阀箱温度: 95 °C;
- d) 管路温度: 120 °C;
- e) 进样体积: 1 mL。

6.9.2 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱: 聚乙二醇固定液色谱柱(柱长30 mm, 内径0.25 mm, 膜厚0.5 μm), 或等效色谱柱;
- b) 柱温: 初始温度40 °C, 保持2.5 min; 以30 °C/min升至160 °C;
- c) 气化室温度: 250 °C;
- d) 载气(氮)流量: 2.2 mL/min;
- e) 分流比: 10:1。

6.9.3 质谱参考条件

- a) 电子轰击离子源: EI;
- b) 离子源能量: 70 eV;
- c) 离子源温度: 230 °C;
- d) 四极杆温度: 150 °C;
- e) 接口温度: 270 °C;
- f) 扫描模式: 选择离子扫描模式, 乙醇选择的离子31 m/z为定量离子, 31 m/z、45 m/z和46 m/z为鉴定离子; 内标选择的离子49 m/z为定量离子;
- g) 溶剂延迟时间: 2 min。

7 样品的采集、运输和保存

7.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

7.2 在采样点, 将装好聚四氟乙烯滤膜的小型塑料采样夹, 以预分离器要求的流量采集 5 h~14 h 空气样品。

7.3 采样后, 立即封闭小型塑料采样夹的进出气口, 置清洁容器内运输和保存, 样品在常温下可保存 14 d。

7.4 样品空白: 在采样点, 打开已装好聚四氟乙烯滤膜的小型塑料采样夹进出气口, 并立即封闭, 然后与样品一起运输、保存和测定。

8 分析步骤

8.1 标准曲线的制备

取8只10 mL顶空瓶, 各加入100 μL正丁醇、4.0 mL皂化溶液及100 μL内标溶液, 再分别加入乙醇标准溶液0 μL、2.0 μL、5.0 μL、10.0 μL、20.0 μL、40.0 μL、60.0 μL、80.0 μL, 得0 μg、1.0 μg、2.5 μg、5.0 μg、10.0 μg、20.0 μg、30.0 μg、40.0 μg标准系列, 压上瓶盖, 按照实验条件进样得标准系列。以测得的乙醇定量离子与内标定量离子的峰面积之比对相应的乙醇含量绘制标准曲线, 计算回归方程及相关系数。

8.2 样品处理

将采过样的聚四氟乙烯滤膜放入10 mL顶空瓶中, 加2.0 mL盐酸及4.0 mL乙醇, 压上瓶盖, 摇匀, 置80 °C电热恒温干燥箱中保温2 h, 取出, 冷却后启盖, 在80 °C的电热板上通氮气吹干, 置真空干燥箱80 °C保温11 h, 取出后加入100 μL正丁醇、4.0 mL皂化溶液及100 μL内标溶液后压上瓶盖, 顶空进样。同样处理测定样品空白。

8.3 酯化系数的测定

将SAP成品颗粒用球磨机碾磨至微粉，准确称取SAP 70 mg左右，加入100 mL乙醇，使用前混合后置于磁力搅拌器上，在不断搅拌的条件下取100 μ L此悬浮液至10 mL顶空瓶中（至少3个平行，同时做空白），其余同样品处理操作测定其乙醇含量（ μ g），按式（1）计算酯化系数：

$$EF = \frac{m_l}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

EF——酯化系数；

m_l ——100 μ L悬浮液测得的乙醇含量(减去空白)，单位为微克（ μ g）；

m ——100 μ L悬浮液中SAP的含量，单位为微克（ μ g）。

9 定性与定量

按照相同条件测定样品和标准溶液，样品色谱峰保留时间与标准色谱峰保留时间相比较，相对误差应在 $\pm 1.0\%$ 之内，同时定性离子的相对丰度与相当浓度标准溶液相对丰度一致，且相对丰度允许偏差不超过表1规定的范围，则可判定样品中存在对应的化合物。根据得到的目标物峰面积，采用内标标准曲线法进行定量。

表1 定性确证相对离子丰度最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	20%~50%（含）	10%~20%（含）	$\leq 10\%$
允许相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

10 计算

10.1 按式（2）将采样体积换算成标准采样体积：

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{p}{101.3} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_0 ——标准采样体积，单位为升(L)；

V ——采样体积，单位为升(L)；

t ——采样点的温度，单位为摄氏度(°C)；

p ——采样点的大气压，单位为千帕(kPa)。

10.2 按式（3）计算空气中SAP呼尘的浓度：

$$C = \frac{C_l}{EF \times V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C ——空气中SAP呼尘质量浓度，单位为毫克每立方米（ mg/m^3 ）；

C_l ——测得样品中乙醇的含量(减去样品空白)，单位为微克（ μ g）；

EF——酯化系数；

V_0 ——标准采样体积，单位为升(L)。

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

11 说明

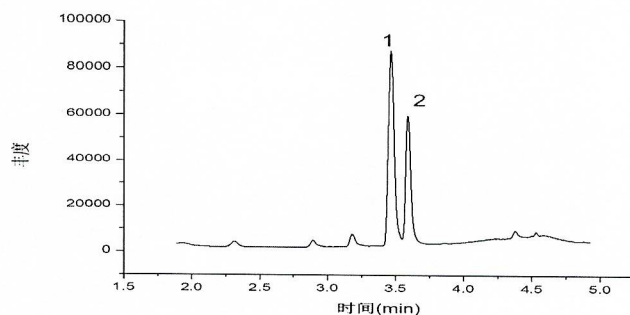
11.1 本法 SAP 的检出限为 1.88 μg ，定量下限为 6.27 μg ，定量测定范围 SAP 为 6.27 μg ~103.0 μg 。若采集 1000 L 空气样品，则最低检出质量浓度为 0.0019 mg/m^3 ，最低定量质量浓度为 0.0063 mg/m^3 。批内精密密度为 1.2%~6.8% ($n=6$)，批间精密密度为 2.1%~8.4% ($n=6$)，回收率为 95.2%~105.3%。

11.2 有关酯化系数 (EF)：SAP 结构中含有重复的丙烯酸 [$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$] MW=72 及丙烯酸钠 [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{-Na}$] MW=94 官能团结构，SAP 中部分中和程度不一样，酯化系数也不一样，因此酯化系数的测定对结果的准确度影响很大。如果知道 SAP 的化学结构，则可计算得到理论的酯化系数，假设某 SAP 75% 中和化 (4 个羧基中有 3 个钠，1 个氢)，SAP 平均当量摩尔质量为 88.5 ($94 \times 0.75 + 72 \times 0.25$)，再假如 100% 酯化皂化，理论的酯化系数应为 $46/88.5 = 0.52$ ，而实际上测得的酯化系数与理论值不一样。通过酯化系数的测定，确定不同 SAP 的酯化程度，进而通过皂化产生的乙醇含量，准确对 SAP 进行定量。

11.3 在采集空气样品的同时采集 SAP 成品颗粒，测定 SAP 成品的酯化系数来计算空气样品中 SAP 含量。

11.4 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。

11.5 标准的总离子流图见图 2，乙醇的质谱图见图 3。



注：1- D_8 -异丙醇， $t_R=3.467$ min；2-乙醇， $t_R=3.591$ min

图2 标准的总离子流图

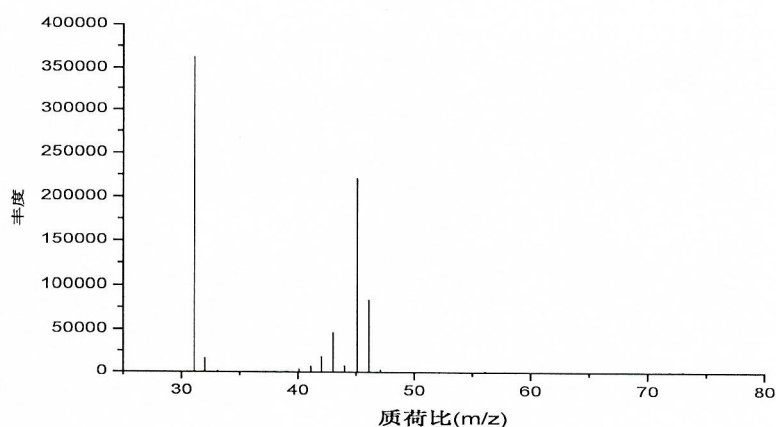


图3 乙醇的质谱图



中华预防医学会团体标准

工作场所空气中超吸水性聚丙烯酸 树脂呼尘的测定 顶空-气相色谱-质谱法

Determination of respirable superabsorbent polyacrylate (SAP)
dust in workplace air by headspace gas chromatography-mass
spectrometry

(征求意见稿)

编制说明

江苏省疾病预防控制中心

2022 年 4 月

《工作场所空气中超吸水性聚丙烯酸树脂呼尘 的测定 顶空-气相色谱-质谱法》编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

本项目来源于中华预防医学会 2019 年第二批团体标准立项项目（第 25 项）。

（二）起草单位

江苏省疾病预防控制中心为第一起草单位，南京市疾病预防控制中心、江苏省安全生产科学研究院、重庆市疾病预防控制中心、南京市鼓楼区疾病预防控制中心为参与起草单位。

（三）主要工作过程

第一阶段：收集资料，项目论证（2019 年 8 月—2019 年 12 月）

第二阶段：实验方法完善和验证（2020 年 1 月—2020 年 11 月）

第三阶段：标准起草、征求同行专家意见及修改（2020 年 11 月—2021 年 1 月）

第四阶段：标准的预评审及修改（2021 年 12 月—2022 年 4 月）

本标准（征求意见稿）已向国内职业卫生和卫生检验 28 位专家征求了意见，收到 26 位专家的意见，共有意见 104 条，根据各位专家的意见，对标准和编制说明进行了修改，形成标准预审稿，提交标准预审会审核。2021 年 12 月 31 日，在南京召开该标准预审会，对本标准提出的 23 条修改意见和建议，项目组逐条进行了认真讨论研究，补充并完善文本。2022 年 月，扩大征求意见范围，进一步征求全国专家意见。

（四）主要起草人及其承担的工作（表 1）

表 1 主要起草人及其承担的工作

姓名	专业	单位	承担工作内容
----	----	----	--------

李小娟 (项目负责人)	理化检验	江苏省疾病预防控制中心	负责项目设计、组织实施、标准编写等
吉文亮	理化检验	江苏省疾病预防控制中心	实验协调, 质量控制等工作指导
吴健	理化检验	江苏省疾病预防控制中心	实验方法实施及数据处理
何颖霞	理化检验	江苏省疾病预防控制中心	实验方法实施及现场样品测定
朱宝立	职业卫生	江苏省疾病预防控制中心	工作协调
查河霞	理化检验	南京市疾病预防控制中心	方法验证
李登昆	理化检验	南京市疾病预防控制中心	方法验证
茆文革	职业卫生	江苏省安全生产科学研究院	方法验证
张蓉蓉	理化检验	江苏省安全生产科学研究院	方法验证
岳小春	理化检验	重庆市疾病预防控制中心	方法验证
杨伟	理化检验	重庆市疾病预防控制中心	方法验证
戴锐睿	理化检验	重庆市疾病预防控制中心	方法验证
武晓军	理化检验	南京市鼓楼区疾病预防控制中心	查阅资料、数据分析

二、与国内外有关法律、法规、规章、规范性文件和其他标准的关系

国外已制定了工作场所空气中超吸水性聚丙烯酸树脂 (SAP) 呼尘的职业接触限值 and 检测方法。德国职业接触限值 (8 h 时间加权平均浓度): 0.05 mg/m^3 , SAP 呼尘采样和检测方法 (NIOSH 5035, ISO 17191)。目前国内尚未制定 SAP 呼尘的职业卫生接触限值标准和工作场所空气中 SAP 呼尘的检测方法。

三、国内外相关法律、法规、文件和标准情况对比说明

国外对工作场所空气中 SAP 采集和分析已经研究多年：采集 SAP 呼尘均使用 37 mm 聚四氟乙烯滤膜采集，检测方法有：钼检测、铜置换检测、钠检测、乙醇衍生检测。钼检测方法需要特别的设施使用中子活化分析，用替代的检测方法验证也比较困难，此方法一般不用；美国国家职业安全卫生研究所 NIOSH 5035 方法采用铜置换检测，样品用醋酸铜溶液提取，硝酸消化后用原子吸收分光光度计或电感耦合等离子光谱仪分析测定铜含量，该方法无特异性；国际标准化组织 ISO 17191 方法采用钠检测方法，是用原子吸收分光光度计或电感耦合等离子光谱仪分析测定钠，通过钠含量计算呼尘中 SAP 量，在采样现场及实验室环境中钠无处不在，有可能使 SAP 值偏高，分析易受污染，假阳性率高，对现场采样需要高标准的卫生条件；当前优先推荐使用乙醇衍生检测方法，此法采用乙醇盐酸溶液酯化聚合物羧酸盐基团，过量的乙醇在真空加热的条件下除去，用碱溶液皂化聚合物结合的乙酯释放等摩尔的乙醇，再测定乙醇含量，检测方法有特异性，钠的存在不影响测定，对现场采样无特殊要求。乙醇含量的测定有用带脉动电化学检测器的高效液相色谱法（HPLC）、吹扫捕集气质联用（GC-MS）测定法等，此方法也是欧洲无纺布及相关工业国际协会（EDANA）、美国聚丙烯酸盐吸附剂研究所（IPA）、亚洲超吸收聚合物工业协会（ASPIA）批准的方法。我国未见其他作者文献报道工作场所空气中 SAP 的检测方法。

四、标准制定与起草原则

标准方法应采用科学和先进的方法，同时研制的方法也要适合我国的国情，使制定的方法既先进又便于推广。

本方法是参照国外乙醇衍生检测方法，采用顶空-气相色谱-质谱法间接测定空气中SAP呼尘的含量。

本标准按照 GB/T 1.1-2020的要求起草。

本标准按照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测定方法（GBZ/T 210.4—2008）的要求，制定空气中SAP呼尘的测定方法。

五、确定各项技术内容（如技术指标、参数、公式、试验方法、检验规则等）的依据

（一）理化性质

SAP 一般为部分中和的轻度交联的聚丙烯酸钠，是一种无味白色颗粒，不溶

于水，但溶胀能力很强，具有极高的吸水能力，在压力条件下能吸收和容纳 500 倍于自身重量的水，对于尿液等含盐体液，其吸收量也可达到 50 倍。

（二）生产、使用情况

SAP 产品主要用于儿童“尿不湿”，此外还用于妇女卫生用品、海底电缆、成人失禁产品、农业保湿等领域。

（三）采用测定方法的理由

空气中 SAP 呼尘用聚四氟乙烯滤膜采集，加入酯化溶液后，SAP 中羧酸基与乙醇作用生成羧酸乙酯，氮吹，真空干燥 11 h 以除去残留的乙醇，取出，再加入 100 μ L 正丁醇（润湿作用）、皂化溶液和内标溶液，羧酸乙酯与碱反应生成等摩尔的乙醇，用顶空-气相色谱-质谱法测定乙醇，以保留时间和特征离子及其丰度比定性，内标法定量，从而间接测定了空气中 SAP 呼尘的含量。

本标准方法采用内标法，外标法虽然操作简单，但要严格控制进样量及操作条件，否则易造成分析误差，而色谱条件的微小变化、操作条件和进样量的稍许变动对内标法定量结果的影响不大，且通过内标能发现样品测定过程中的一些异常。本方法具有可行性，且有特异性，钠的存在不影响测定，对现场采样无特殊要求。

（四）仪器测定条件

仪器：顶空-气相色谱-质谱联用仪，配电子轰击离子源。

1. 顶空参考条件

- a) 样池温度：80 °C；
- b) 样品平衡时间：120 min；
- c) 阀箱温度：95 °C；
- d) 管路温度：120 °C；
- e) 进样体积：1 mL。

2. 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：30 m \times 0.25 mm \times 0.5 μ m，WAX 柱；
- b) 柱温：初始40 °C，保持2.5 min；以30 °C / min升至160 °C；
- c) 气化室温度：250 °C；
- d) 载气(氮)流量：2.2 mL/min；

e) 分流比: 10:1。

3. 质谱参考条件

a) 电子轰击离子源: EI;

b) 离子源能量: 70 eV;

c) 离子源温度: 230 °C;

d) 四极杆温度: 150 °C;

e) 接口温度: 270 °C;

f) 扫描模式: 选择离子扫描模式, 乙醇选择的离子 31 m/z 为定量离子, 31 m/z 、45 m/z 和 46 m/z 为鉴定离子; 内标 D_8 -异丙醇选择的离子 49 m/z 为定量离子。

(五) 色谱条件及反应条件的选择

1. 色谱柱的选择

我们比较了乙醇在5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷柱 (DB-5柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)、硝基对苯二甲酸改性的聚乙二醇柱 (DB-FFAP柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.5 μ m) 和聚乙二醇 (PEG 20M) (DB-WAX柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.5 μ m) 柱上的分离情况, 见图1、图2及图3, 发现在5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷柱上, 乙醇 (t_R =1.364 min) 与内标 D_8 -异丙醇 (t_R =1.446 min) 不能分开, 而在后两种色谱柱上乙醇与内标 D_8 -异丙醇基本分开, 本实验选择了聚乙二醇 (PEG 20M) 色谱柱。虽然在聚乙二醇 (PEG 20M) 柱上乙醇与内标 D_8 -异丙醇峰没有达到基线分离, 但利用定量离子的不同不影响乙醇与内标 D_8 -异丙醇的定量 (见图4),

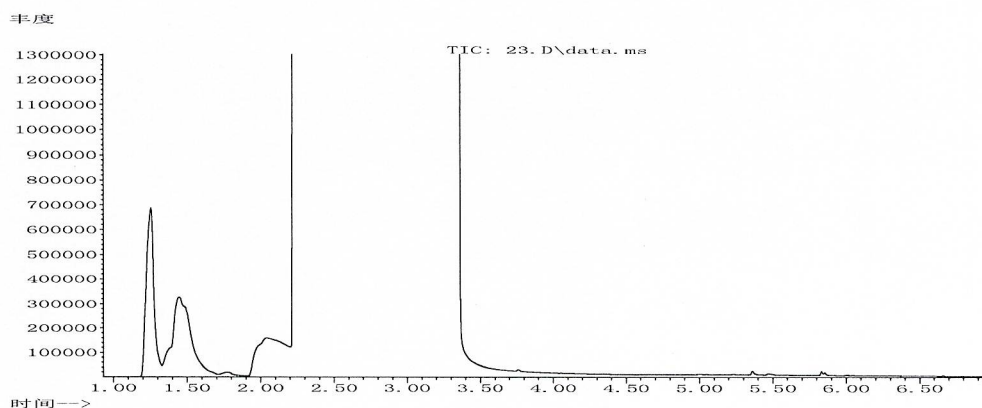
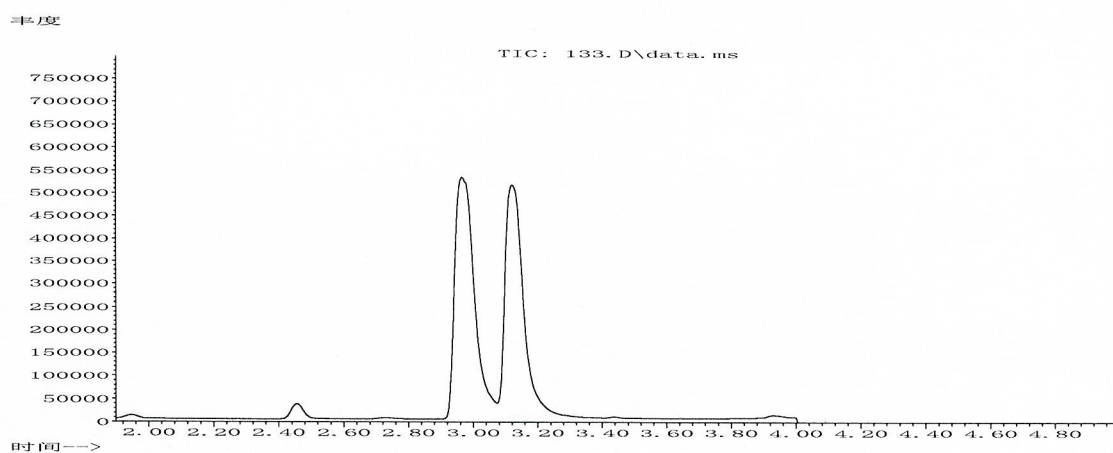
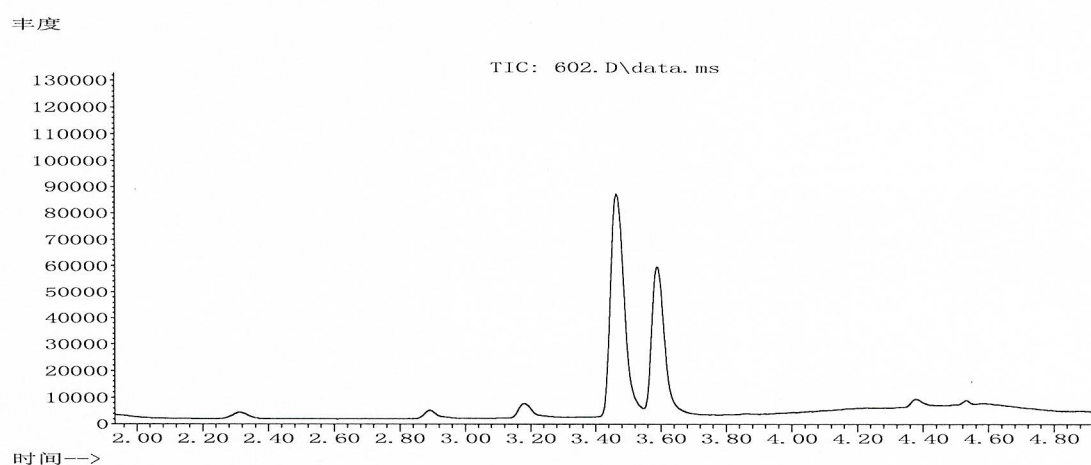


图1 乙醇在5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷柱上的分离情况



注：乙醇 t_R =3.123 min；内标D₈-异丙醇 t_R =2.969 min。

图2 乙醇在硝基对苯二甲酸改性的聚乙二醇柱上的分离情况



注：乙醇 t_R =3.591 min；内标D₈-异丙醇 t_R =3.467 min。

图3 乙醇在聚乙二醇（PEG20M）柱上的分离情况

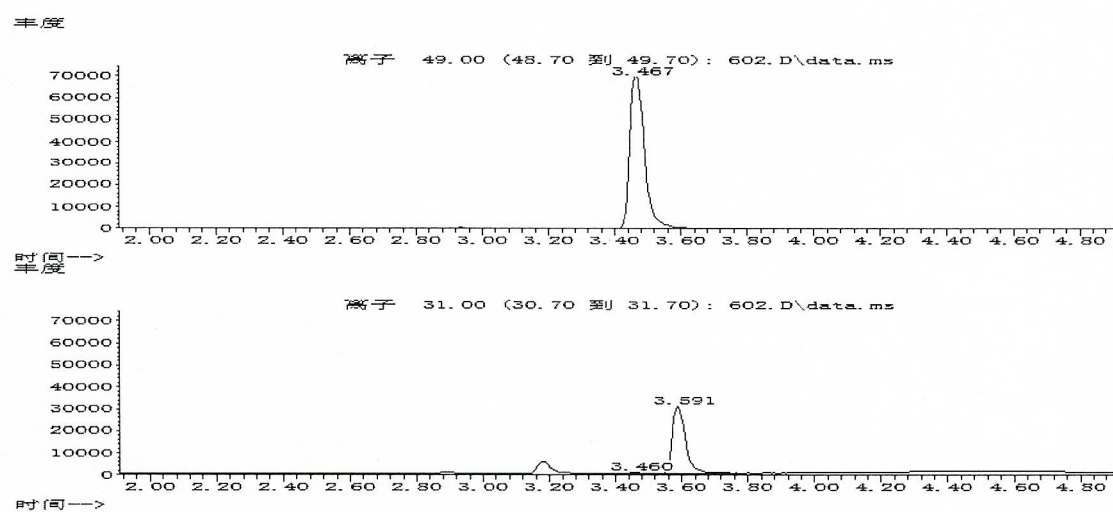
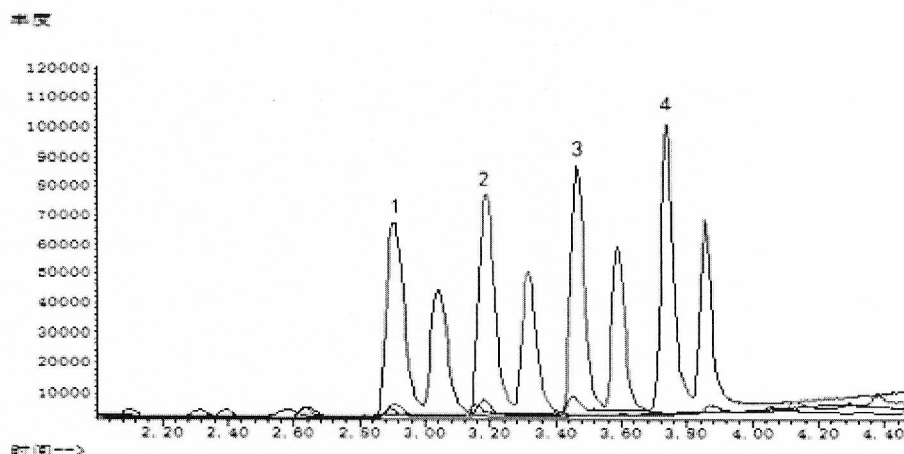


图4 内标D₈-异丙醇及乙醇的定量离子色谱图

2. 柱温的选择

选用不同的起始柱温35℃、40℃、45℃、50℃，四种不同起始柱温时的分

离差不多，见图5。起始柱温越高，峰高变低，峰宽变大，且保留时间变小，兼顾灵敏度和分析速度，本文选择起始柱温为40℃，乙醇的保留时间为3.591 min。



注：1：初温为50℃时，乙醇保留时间为3.042 min；2：初温为45℃时，乙醇保留时间为3.318 min；3：初温为40℃时，乙醇保留时间为3.591 min；4：初温为35℃时，乙醇保留时间为3.860 min。

图5 不同起始柱温的色谱分离图

3. 酯化反应中加入盐酸与乙醇体积比的选择

分别取100 μL SAP参考物质悬浮液，分别加入0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL盐酸，再加入4.0 mL乙醇，其余操作同样品处理测定，计算乙醇定量离子m/z 31与内标定量离子m/z 49的峰面积之比，其值基本没有变化，本文选用加入盐酸2.0 mL，乙醇4.0 mL。

4. 酯化反应时间的选择

分别取100 μL SAP参考物质悬浮液，加入2.0 mL盐酸及4.0 mL乙醇，分别放入80℃干燥箱中保温0.5 h、1.0 h、2.0 h、3.0 h，其余操作同样品处理测定，计算乙醇定量离子m/z 31与内标定量离子m/z 49的峰面积之比，其值大小分别为：0.55、0.57、0.66、0.65，可见保温时间的长短影响酯化的完全程度，本文选用保温2.0 h。

5. 皂化溶液中氢氧化钠浓度的选择

分别取100 μL SAP参考物质悬浮液，操作同样品处理测定，只是加入的皂化溶液中氢氧化钠浓度分别为0.10 mol/L、0.25 mol/L、0.50 mol/L、0.75 mol/L、1.0 mol/L，计算乙醇定量离子m/z 31与内标定量离子m/z 49的峰面积之比，其值大小分别为：0.24、0.59、0.68、0.72、0.72，可见皂化溶液中氢氧化钠的浓度影响皂化效率，当皂化溶液中氢氧化钠浓度为0.75 mol/L，皂化效率趋于最大，因此本文选用氢氧化钠浓度为0.75 mol/L。

6. 皂化及顶空温度的选择

分别取相同体积的 SAP 悬浮液，操作同样品处理测定，皂化及顶空温度分别为 60 °C、70 °C、80 °C、90 °C，测定结果中乙醇定量离子 m/z 31 峰面积与内标定量离子 m/z 49 的峰面积随着皂化温度的增加而增加，但两者峰面积之比没什么变化，考虑到灵敏度及顶空温度增加，水蒸气对色谱柱及仪器的影响，本文选用皂化及顶空温度为 80 °C。

7. 真空干燥保温时间的选择

分别取聚四氟乙烯空白滤膜，操作同样品处理测定，只是真空干燥箱 80 °C 保温时间分别为 3 h、5 h、7 h、9 h、11 h、13 h，其乙醇含量 (μg) 随真空干燥保温时间的不同见图 6，可见空白滤膜中乙醇含量随保温时间增加而下降，本文选用真空干燥箱 80 °C 保温时间 11 h。

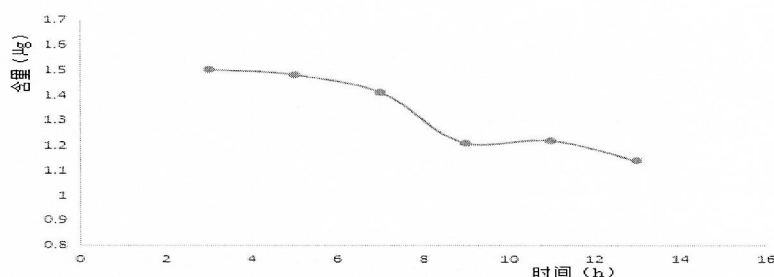


图 6 不同真空干燥保温时间的乙醇含量图

(六) 标准曲线和线性范围

用水配制乙醇标准溶液 0.534 mg/mL，在 8 只 10 mL 顶空瓶中各加入 100 μL 正丁醇、4.0 mL 皂化溶液及 100 μL 内标溶液，再分别加入乙醇标准溶液 0 μL 、2.0 μL 、5.0 μL 、10.0 μL 、20.0 μL 、40.0 μL 、60.0 μL 、80.0 μL ，压上瓶盖，进样得标准系列。以测得的乙醇定量离子与内标定量离子的峰面积之比对相应的乙醇量 (μg) 进行回归分析，回归方程： $y=0.0248x+0.0119$ ，相关系数 $r=0.9999$ ，乙醇浓度在 0 μg ~42.7 μg (SAP 在 0 μg ~110.7 μg) 范围内线性关系良好，SAP 定量测定范围为 4.64 μg ~110.7 μg 。

(七) 检出限、定量下限、最低检出浓度和最低定量浓度

取 10 张聚四氟乙烯空白滤膜 (直径 37 mm，孔径 1 μm)，不加 SAP，按照样品同样处理测定，求得 SAP 平均含量为 3.23 μg ，标准偏差 (S) 为 0.464 μg ，按检出限公式 $DL (\mu\text{g}) = 3S$ 计算，方法 SAP 定性检出限为 1.39 μg (以 3 倍标

准差计), SAP 定量下限为 4.64 μg (以 10 倍标准差计), 当采集 1000 L 样品, SAP 最低检出浓度为 0.0014 mg/m^3 , 最低定量浓度为 0.0046 mg/m^3 。

(八) 精密度试验

1. 批内精密度

在空白滤膜中分别加入低含量组 14.72 μg 、中含量组 47.84 μg 、高含量组 95.68 μg SAP 的悬浮液, 每个浓度组各 6 张, 放置过夜, 按方法处理样品, 测定结果见表 2, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.2%~6.8%。

表 2 批内精密度试验结果 (n=6)

添加量 (μg)	测定值 (μg)						平均值 ($\bar{X} \pm S$) (μg)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
14.72	14.65	16.95	15.17	14.83	16.51	13.59	15.28 \pm 1.04	6.8
47.84	49.38	44.02	48.58	47.33	51.11	46.53	47.83 \pm 2.46	5.1
95.68	95.58	92.99	96.22	95.01	94.39	94.44	94.77 \pm 1.12	1.2

2. 批间精密度

在空白滤膜中分别加入SAP 悬浮液, 添加量同批内精密度, 按方法样品处理, 分3天测定, 每天测定每种含量的滤膜各2张, 计算含量, 试验结果见表3, 相对标准偏差 (RSD) 为4.1%~8.0%。

表3 批间精密度试验结果 (n=6)

添加量 (μg)	测定值 (μg)						平均值 ($\bar{X} \pm S$) (μg)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
14.72	16.95	15.94	15.01	15.21	14.17	13.59	15.15 \pm 1.21	8.0
47.84	46.53	50.84	53.79	51.11	48.47	45.86	49.44 \pm 3.03	6.1
95.68	96.22	92.99	100.30	102.35	102.15	94.51	98.09 \pm 4.05	4.1

(九) 准确度试验

在空白滤膜中分别加入低含量组含 14.72 μg 、中含量组含 47.84 μg 、高含量组含 95.68 μg SAP 的悬浮液, 每个浓度组各 6 张, 放置过夜, 按方法处理样

品，平均回收率分别为 103.8%、100.0%、99.0%，见表 4。

表 4 准确度试验结果 (n=6)

添加量 (μg)	测定值 (μg)						平均值 (μg)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6		
14.72	14.65	16.95	15.17	14.83	16.51	13.59	15.28	103.8
47.84	49.38	44.02	48.58	47.33	51.11	46.53	47.83	100.0
95.68	95.58	92.99	96.22	95.01	94.39	94.44	94.77	99.0

(十) 稳定性试验

将 24 张滤膜分成 4 组，每组 6 张，每张添加相当 47.84 μg SAP 的悬浮液，1 组放置过夜测定，其余 3 组在常温下保存，于第 3 天、7 天、14 天各按方法样品处理测定，结果见表 5。常温下保存的样品第 14 天测定值下降率小于 10%，表明样品在常温下可保存 14 d。

表 5 稳定性试验结果

添加量 (μg)	测定时间	测定值 (μg)						平均值 (μg)	平均下降 率 (%)
47.84	当天	49.38	44.02	48.58	47.33	51.11	46.53	47.83	—
	第 3 天	48.47	45.86	44.51	49.30	45.14	46.64	46.65	2.4%
	第 7 天	45.58	45.21	48.76	44.59	47.70	46.48	46.39	3.0%
	第 14 天	46.21	46.52	47.97	46.78	47.17	49.06	47.28	1.1%

(十一) 现场测定结果

选取某公司作为现场，运用采用定点检测与个体检测方式对 SAP 呼尘车间各岗位空气中 SAP 呼尘浓度进行检测，结果见表 6。

表 6 现场测定结果

采样方式	采样地点/岗位	样品份数	结果 (mg/m^3)
定点采样	中控室	3	<0.005
	碾磨	4	<0.005
	磁棒	6	<0.005~0.040
	摇摆筛	6	<0.005~0.017
	振动筛	5	<0.005~0.006

	包装口	15	<0.005
	磁棒清理	1	0.051
个体采样	实验室分析岗	4	<0.005
	维修岗	4	<0.005~0.014
	包装岗	10	<0.005~0.060
	生产操作岗	18	<0.005~0.165

(十二) 干扰试验

根据 SAP 的生产和使用情况, 选取丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯, 同样品一样经过处理测定, 发现丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯均不影响 SAP 的测定。

(十三) 方法验证情况

本方法由南京市疾病预防控制中心、江苏省安全生产科学研究院、重庆市疾病预防控制中心对方法的检出限、精密度、准确度、样品稳定性进行了验证, 结果见表 7, 各项指标基本满足 GBZ/T 210.4-2008 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测定方法的要求。

综合研制单位与验证单位结果, 本方法 SAP 的检出限为 1.88 μg , 定量下限为 6.27 μg , 定量测定范围 SAP 为 6.27 μg ~103.0 μg 。若采集 1000 L 空气样品, 则最低检出质量浓度为 0.0019 mg/m^3 , 最低定量质量浓度为 0.0063 mg/m^3 。批内精密度为 1.2%~6.8%(n=6), 批间精密度为 2.1%~8.4%(n=6), 回收率为 95.2%~105.3%, 样品可保存 14 天。

表 7 方法验证结果

性能参数	江苏省安全生产科学研究院	南京市疾病预防控制中心	重庆市疾病预防控制中心
SAP 定量测定范围	5.94 μg ~103.0 μg	4.70 μg ~121.2 μg	6.27 μg ~113.4 μg
检出限 (μg)	1.78	1.41	1.88
最低检出浓度 (mg/m^3)	0.0018	0.0014	0.0019
定量限 (μg)	5.94	4.70	6.27
最低定量浓度 (mg/m^3)	0.0059	0.0047	0.0063

批内精密度	4.0%~5.4%	3.1%~6.6%	3.1%~6.0%
批间精密度	4.6%~8.4%	2.1%~8.0%	4.9%~7.8%
回收率	95.2%~104.1%	97.9%~103.7%	96.4%~105.3%
稳定天数	14 天	14 天	14 天

六、征求意见和采纳情况、不采纳意见的理由

本团标共收集 位专家 条意见，汇总分析后，其中采纳意见 条，不采纳意见 条，具体见意见征求汇总表。

七、标准涉及的相关知识产权说明

无

八、重大意见分歧的处理结果和依据

无重大意见分歧。

九、其他应予说明的事项

无

十、参考文献：

- [1] Paul McCormack, John S. Lemmo, Margaret Macomber et al, Measurement of respirable superabsorbent polyacrylate (SAP) dust by ethanol derivatization using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) detection. Journal of Occupational and Environmental Hygiene. 2011, 8: 215-225.
- [2] National institute for occupational safety and health (NIOSH). Super absorbent polymers. Method 5035. In NIOSH manual of analytical methods, 4th ed. Cincinnati, Ohio: NIOSH, 1994.
- [3] Ottmar Wink and Ferdinand Schack .Determination of superabsorbent polyacrylate dust in workplace atmospheres after derivatization with ethanol and using HPLC with pulsed electro. Analyst. 2000, 125: 1745-1750.