

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.45—2007

代替 GBZ/T 160.45—2004

工作场所空气有毒物质测定 卤代烷烃类化合物

Determination of halogenated alkanes in the air of workplace

2007-06-13 发布

2007-11-30 实施



中华人民共和国卫生部 发布

前 言

根据《中华人民共和国职业病防治法》制定本标准。

本标准代替 GBZ/T160.45—2004,自本标准实施之日起,GBZ/T160.45—2004 同时废止。

本标准与 GBZ/T160.45—2004 相比主要修改如下:

——增加了 1,2-二氯丙烷、二氯二氟甲烷的测定方法。

本标准由卫生部职业卫生标准专业委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准的主要起草单位和主要起草人:

——三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、六氯乙烷和三氯丙烷的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位:上海市疾病预防控制中心、广东省职业病防治院、山东省劳动卫生职业病防治研究所、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

主要起草人:严怀曾、陈利平、王晓云、黄雪祥。

——氯甲烷、二氯甲烷和溴甲烷的直接进样-气相色谱法

主要起草单位:四川省疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、青岛市疾病预防控制中心、北京大学公共卫生学院。

主要起草人:陈舜英、严怀曾、贺宝芝、王洪玮。

——二氯乙烷的无泵型采样器-气相色谱法

主要起草单位:天津市疾病预防控制中心。

主要起草人:刘黛丽、李志华。

——碘甲烷的 1,2-萘醌-4-磺酸钠分光光度法

主要起草单位:上海市疾病预防控制中心。

主要起草人:严怀曾、温忆敏。

——1,2-二氯丙烷的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位:深圳市疾病预防控制中心。

主要起草人:刘红河、陈卫、何彩。

——二氯二氟甲烷的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位:上海市卢湾区疾病预防控制中心。

主要起草人:劳宝法、冯芸。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:

GB/T 16078~GB/T 16086—1995;

WS/T 138—1999;

GBZ/T160.45—2004。

工作场所空气有毒物质测定 卤代烷烃类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中卤代烷烃类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中卤代烷烃类化合物(氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、三氯丙烷、六氯乙烷、溴甲烷、碘甲烷、1,2-二氯丙烷、二氯二氟甲烷)浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、六氯乙烷和三氯丙烷的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、六氯乙烷和1,2,3-三氯丙烷用活性炭管采集,溶剂解吸后进样,经色谱柱分离,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。

3.2 仪器

3.2.1 活性炭管:溶剂解吸型,内装100mg/50mg活性炭。

3.2.2 空气采样器:流量0mL/min~500mL/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶:5mL。

3.2.4 微量注射器:10 μ L。

3.2.5 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色谱柱1(用于三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷和三氯丙烷):2m \times 4mm FFAP:6201 红色担体=10:100;

柱温:100 $^{\circ}$ C(用于三氯甲烷和四氯化碳);

150 $^{\circ}$ C(用于二氯乙烷和三氯丙烷);

汽化室温度:200 $^{\circ}$ C;

检测室温度:200 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:25mL/min。

色谱柱2(用于六氯乙烷):2m \times 4mm,OV-17:QF-1:Chromosorb WAW DMCS=2:1.5:100。

柱温:130 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:200 $^{\circ}$ C;

检测室温度:230 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:30mL/min。

3.3 试剂

3.3.1 二硫化碳:色谱鉴定无干扰杂质峰。

3.3.2 FFAP、OV-17 和 QF-1:色谱固定液。

3.3.3 6201 红色担体和 Chromosorb WAW DMCS; 色谱担体, 60 目~80 目。

3.3.4 标准溶液: 将 5mL 二硫化碳加入 10mL 容量瓶中, 准确称量后, 加入适量三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、六氯乙烷或三氯丙烷(色谱纯), 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, 为三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、六氯乙烷或三氯丙烷标准溶液。

3.4 样品采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

3.4.1 短时间采样: 在采样点, 打开活性炭管两端, 以 300mL/min 流量采集 15min 空气样品。

3.4.2 长时间采样: 在采样点, 打开活性炭管两端, 以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

3.4.3 个体采样: 在采样点, 打开活性炭管两端, 佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

3.4.4 样品空白: 将活性炭管带至采样点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品。

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 7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理: 将采过样的前后段活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中, 各加入 1.0mL 二硫化碳, 封闭后, 不时振摇, 解吸 30min。摇匀, 解吸液供测定。若浓度超过测定范围, 可用二硫化碳稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制: 用二硫化碳分别稀释标准溶液成 0 μ g/mL、300 μ g/mL、500 μ g/mL、1 200 μ g/mL、2 400 μ g/mL 三氯甲烷标准系列; 0 μ g/mL、150 μ g/mL、300 μ g/mL、600 μ g/mL、1 200 μ g/mL 四氯化碳或二氯乙烷标准系列; 0 μ g/mL、50 μ g/mL、100 μ g/mL、300 μ g/mL、500 μ g/mL 六氯乙烷或三氯丙烷标准系列。参照仪器操作条件, 将气相色谱仪调节至最佳测定状态, 分别进样 1.0 μ L, 测定各标准系列; 每个浓度重复测定 3 次, 以测得的峰高或峰面积均值分别对相应的三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、六氯乙烷或三氯丙烷浓度(μ g/mL) 绘制标准曲线。

3.5.3 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解吸液, 测得峰高或峰面积值后, 由标准曲线得三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、六氯乙烷或三氯丙烷的浓度(μ g/mL)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{p}{101.3} \quad (1)$$

式中:

V_0 ——标准采样体积数值, 单位为升(L);

V ——采样体积数值, 单位为升(L);

t ——采样点的温度数值, 单位为摄氏度($^{\circ}$ C);

p ——采样点的大气压数值, 单位为千帕(kPa)。

3.6.2 按式(2)计算空气中三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、六氯乙烷或三氯丙烷的浓度:

$$c = \frac{(c_1 + c_2)V}{V_0 D} \quad (2)$$

式中:

c ——空气中三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、六氯乙烷或三氯丙烷的浓度数值, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c_1, c_2 ——测得前后段活性炭解吸液中三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、六氯乙烷或三氯丙烷的浓度(减去样品空白)数值, 单位为微克每毫升(μ g/mL);

V ——解吸液的体积数值, 单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积数值, 单位为升(L);

D ——解吸效率, 单位为%。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限、最低检出浓度(以采集 4.5L 空气样品计)、测定范围、相对标准偏差、穿透容量和平均解吸效率列于表 1。

表 1 方法的性能指标

性能指标	三氯甲烷	四氯化碳	1,2-二氯乙烷	六氯乙烷	三氯丙烷
检出限($\mu\text{g}/\text{mL}$)	46	43	10	12.5	1.4
最低检出浓度(mg/m^3)	10	9.5	2.2	2.8	0.3
测定范围($\mu\text{g}/\text{mL}$)	46~2 400	43~1 200	10~1 000	12.5~500	1.4~500
相对标准偏差(%)	5.6~10	2.3~2.9	1.4~2.2	2.3~2.8	1.3~2.7
穿透容量(mg)	9.95	15.2	5.1	8.5	>10
解吸效率(%)	93.4	97	94.5	96	93.5

3.7.2 本法可以应用相应的毛细管色谱柱。本法也可用于二氯甲烷的测定。

3.7.3 样品解吸测定方法:先将溶剂解吸型吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂解吸并测定。

4 氯甲烷、二氯甲烷和溴甲烷的直接进样-气相色谱法

4.1 原理

空气中的氯甲烷、二氯甲烷和溴甲烷用注射器采集,直接进样,经色谱柱分离,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 注射器:100mL,1mL。

4.2.2 微量注射器:10 μL ,50 μL 。

4.2.3 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色谱柱 1(用于氯甲烷、二氯甲烷):2m \times 4mm,邻苯二甲酸二壬酯:102担体=15:100;

柱温:50 $^{\circ}\text{C}$;

汽化室温度:100 $^{\circ}\text{C}$;

检测室温度:100 $^{\circ}\text{C}$;

载气(氮气)流量:40mL/min。

色谱柱 2(用于溴甲烷):2m \times 4mm,聚乙二醇 6000:6201 红色担体=5:100;

柱温:90 $^{\circ}\text{C}$;

汽化室温度:120 $^{\circ}\text{C}$;

检测室温度:150 $^{\circ}\text{C}$;

载气(氮气)流量:40mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 邻苯二甲酸二壬酯和聚乙二醇 6000:色谱固定液。

4.3.2 102 担体和 6201 红色担体:60 目~80 目。

4.3.3 标准气:用微量注射器准确取一定量的氯甲烷、二氯甲烷或溴甲烷(色谱纯;在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时,1mL 溴甲烷的质量为 3.94mg;1mL 氯甲烷气体的质量为 2.10mg;在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时,1 μL 二氯甲烷的质量为 1.326mg),加入 100mL 注射器中。用清洁空气稀释至 100mL,配成一定浓度的标准气。或用国家认可的标准气配制。

4.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.1 样品采集:在采样点,用样品空气抽洗 100mL 注射器 3 次后,抽 100mL 空气样品。

4.4.2 样品空白:样品采集前,将充满清洁空气或氮气的注射器带至现场,并随样品同时运输和保存,作为样品空白。

采样后,立即封闭注射器进气口,垂直放置于清洁容器内运输和保存。样品应尽快测定。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的注射器放在测定标准系列的实验室内,垂直放置,供测定。若浓度超过测定范围,可用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:用清洁空气稀释标准气成 0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.050 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氯甲烷、二氯甲烷标准系列;0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.0005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溴甲烷标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样 1.0mL,测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值分别对相应的氯甲烷、二氯甲烷或溴甲烷含量(μg)绘制标准曲线。

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,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得氯甲烷、二氯甲烷或溴甲烷的含量(μg)。

4.6 计算

4.6.1 按式(3)计算空气中氯甲烷、二氯甲烷或溴甲烷的浓度:

$$c = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (3)$$

式中:

c ——空气中氯甲烷、二氯甲烷或溴甲烷的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——测得样品气中氯甲烷、二氯甲烷或溴甲烷的含量(减去样品空白)数值,单位为微克(μg);

V ——样品进样体积数值,单位为毫升(mL)。

4.6.2 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限、最低检出浓度(以进样 1mL 空气样品计)、测定范围和相对标准偏差列于表 2。

表 2 方法性能指标

化合物	检出限($\mu\text{g}/\text{mL}$)	最低检出浓度(mg/m^3)	测定范围(mg/m^3)	相对标准偏差(%)
氯甲烷	2.7×10^{-3}	2.7	2.7~800	3.8~7.1
二氯甲烷	1.1×10^{-2}	11	11~340	3.8~7.1
溴甲烷	5×10^{-4}	0.5	0.5~10	<10

4.7.2 因溴甲烷易挥发,在配制标准气时,宜采用下法配制:先将 2mL 安瓿准确称量,加入约 0.1mL 溴甲烷,熔封后,再准确称量。由 2 次称量之差计算溴甲烷的量。将它放入体积为 1000mL 盐水瓶中,密封后,振摇以打破安瓿。计算瓶中溴甲烷的浓度,为标准气。

4.7.3 本法可以应用相应的毛细管色谱柱测定。

5 二氯乙烷的无泵型采样器-气相色谱法

5.1 原理

空气中的 1,2-二氯乙烷用无泵型采样器采集,二硫化碳解吸后进样,经色谱柱分离,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 无泵型采样器。

- 5.2.2 溶剂解吸瓶:10mL。
 5.2.3 注射器:1mL。
 5.2.4 微量注射器:10 μ L,1 μ L。
 5.2.5 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色 谱 柱:2m \times 4mm,FFAP:Chromsorb WAW=10:100;
 柱 温:100 $^{\circ}$ C;
 汽化室温度:150 $^{\circ}$ C;
 检测室温度:150 $^{\circ}$ C;
 载气(氮气)流量:15mL/min。

5.3 试剂

- 5.3.1 二硫化碳:色谱鉴定无干扰杂质峰。
 5.3.2 FFAP:色谱固定液。
 5.3.3 Chromsorb AW,色谱担体:60目~80目。
 5.3.4 标准溶液:将5mL二硫化碳加于10mL容量瓶中,用微量注射器加入10 μ L 1,2-二氯乙烷(20 $^{\circ}$ C,1 μ L 1,2-二氯乙烷的质量为1.2528mg),再加二硫化碳至刻度,此为1.25mg/mL 1,2-二氯乙烷标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

- 5.4.1 长时间采样:在采样点,将装好活性炭片的无泵型采样器,悬挂在工人呼吸带高度的支架上,采集8h空气样品。
 5.4.2 个体采样:在采样点,将装好活性炭片的无泵型采样器,佩戴在采样对象的前胸上部,采集8h空气样品。
 5.4.3 样品空白:将装好活性炭片的无泵型采样器带至采样点,除不采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即密封采样器,置清洁容器内运输和保存。样品在室温可保存14d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:将采过样的活性炭片放入溶剂解吸瓶中,加入5.0mL二硫化碳,封闭后,不时振摇,解吸30min。摇匀,解吸液供测定。若浓度超过测定范围,用二硫化碳稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制:用二硫化碳稀释标准溶液成0 μ g/mL、20 μ g/mL、100 μ g/mL、400 μ g/mL、800 μ g/mL 1,2-二氯乙烷标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样1.0 μ L,测定各标准系列。每个浓度重复测定3次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的1,2-二氯乙烷浓度(μ g/mL)绘制标准曲线。

5.5.3 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解吸液,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得1,2-二氯乙烷的浓度(μ g/mL)。

5.6 计算

- 5.6.1 按照无泵型采样器的采样流量(k值)和采样时间计算采样体积。
 5.6.2 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。
 5.6.3 按式(4)计算空气中二氯乙烷的浓度:

$$C = \frac{5c}{V_c} \dots \dots \dots (4)$$

式中:

C—空气中二氯乙烷的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

5—解吸液的体积数值,单位为毫升(mL);

c—测得活性炭片解吸液中二氯乙烷的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 —标准采样体积数值,单位为升(L);

5.6.4 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 $20\mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度为 $6\text{mg}/\text{m}^3$ (以采样 4h 计算);测定范围为 $6\text{mg}/\text{m}^3 \sim 233\text{mg}/\text{m}^3$ (以采样 4h 计算)。本法平均相对标准偏差为 6.7%。总准确度为 $\pm 10.1\%$ 。

5.7.2 本法的吸附容量 $> 7.8\text{mg}$ 。平均解吸效率为 99.9%。每批采样器必须测定其解吸效率。

5.7.3 本法也可使用相应的毛细管色谱柱。

5.7.4 工作场所的温度、湿度、风速及可能存在的共存物不影响本法测定;采样时,无泵型采样器不能直对风扇或风机。

6 碘甲烷的 1,2-萘醌-4-磺酸钠分光光度法

6.1 原理

空气中碘甲烷用无水乙醇采集,与亚硝酸钠作用,在氢氧化钠存在下,再与 1,2-萘醌-4-磺酸钠反应,生成紫蓝色化合物,测定吸光度,进行定量。

6.2 仪器

6.2.1 多孔玻板吸收管。

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

6.2.3 具塞比色管, 10mL 。

6.2.4 分光光度计。

6.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

6.3.1 无水乙醇。

6.3.2 1,2-萘醌-4-磺酸钠溶液, $3\text{g}/\text{L}$,临用前配制。

6.3.3 亚硝酸钠溶液, $350\text{g}/\text{L}$ 。

6.3.4 氢氧化钠溶液, $1\text{g}/\text{L}$ 。

6.3.5 标准溶液:于 25mL 容量瓶中,加入约 10mL 无水乙醇,准确称量后,加入三滴碘甲烷(色谱纯),再准确称量;加无水乙醇至刻度。由 2 次称量之差计算溶液的浓度。此溶液为标准贮备液。临用前,用无水乙醇稀释成 $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 碘甲烷标准溶液。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

现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.1 短时间采样:在采样点,将装有 10.0mL 无水乙醇的多孔玻板吸收管,以 $500\text{mL}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。

6.4.2 样品空白:将装有 10.0mL 无水乙醇的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭多孔玻板吸收管的进口气口,置清洁容器内运输和保存。样品置 4°C 冰箱内可保存 7d。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,然后取 5.0mL 吸收液放入具塞比色管中,供测定。若浓度超过测定范围,用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

6.5.2 标准曲线的绘制:在 7 只具塞比色管中,分别加入 0.0mL 、 0.10mL 、 0.20mL 、 0.40mL 、 0.60mL 、

0.80mL、1.00mL 标准溶液,各加无水乙醇至 5.0mL,配成 0.0 μ g/mL、2.0 μ g/mL、4.0 μ g/mL、8.0 μ g/mL、12.0 μ g/mL、16.0 μ g/mL、20.0 μ g/mL 标准系列。向各标准管中加入 0.1mL 1,2-萘醌-4-磺酸钠溶液,摇匀;加入 0.2mL 亚硝酸钠溶液,摇匀;在 80 $^{\circ}$ C 水浴中加热 20min,取出冷却至室温,加入 0.1mL 氢氧化钠溶液,摇匀;于 570nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对相应的碘甲烷浓度(μ g/mL)绘制标准曲线。

6.5.3 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吸收液。测得吸光度值后,由标准曲线得碘甲烷的浓度(μ g/mL)。

6.6 计算

6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式(5)计算空气中碘甲烷的浓度。

$$C = \frac{10c}{V_0} \quad (5)$$

式中:

C——空气中碘甲烷的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

10——吸收液的体积数值,单位为毫升(mL);

c——测得吸收管中碘甲烷的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 ——标准采样体积数值,单位为升(L)。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限为 0.6 μ g/mL;最低检出浓度为 0.8 mg/m^3 (以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 0.6 μ g/mL~20 μ g/mL;相对标准偏差为 5.1%~11.6%。

6.7.2 本法的采样效率为 95%。

7 1,2-二氯丙烷的溶剂解吸-气相色谱法

7.1 原理

空气中以蒸汽态存在的 1,2-二氯丙烷用活性炭管采集,经二硫化碳解吸后,经色谱柱分离,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。

7.2 仪器

7.2.1 活性炭管:溶剂解吸型,内装 100mg/50mg 活性炭。

7.2.2 空气采样器:流量 0mL/min~500mL/min。

7.2.3 溶剂解吸瓶:5mL。

7.2.4 微量注射器:10 μ L。

7.2.5 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色 谱 柱:3m \times 2mm FFAP:6201 红色担体=10:100;

柱 温:80 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:160 $^{\circ}$ C;

检测室温度:160 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:50mL/min。

7.3 试剂

7.3.1 二硫化碳:色谱鉴定无干扰色谱峰。

7.3.2 FFAP:色谱固定液。

7.3.3 6201 红色担体:60 目~80 目。

7.3.4 标准溶液:于 10mL 容量瓶中,加入少量二硫化碳,准确称量后,加入一定量的 1,2-二氯丙烷(色

谱纯),再准确称量,加二硫化碳至刻度;由2次称量之差计算此溶液的浓度,在4℃冰箱内储存,为标准贮备液;临用前用二硫化碳稀释成4.0mg/mL 1,2-二氯丙烷标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

7.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

7.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以200mL/min流量采集15min空气样品。

7.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以30mL/min流量采集2h~8h空气样品。

7.4.3 个体采样:打开活性炭管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以30mL/min流量采集2h~8h空气样品。

7.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

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4℃冰箱中可保存10d。

7.5 分析步骤

7.5.1 样品处理:将采过样的活性炭前后段分别倒入溶剂解吸瓶中,加入1.0mL二硫化碳,封闭后不时振摇,解吸30min,解吸液供测定。若样品中1,2-二氯丙烷浓度超过测定范围,可用二硫化碳稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

7.5.2 标准曲线的绘制:用二硫化碳稀释标准溶液成0μg/mL、500μg/mL、1 000μg/mL、2 000μg/mL、4 000μg/mL、8 000μg/mL 1,2-二氯丙烷标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样1.0μL,测定各标准系列。每个浓度重复测定3次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的1,2-二氯丙烷浓度(μg/mL)绘制标准曲线。

7.5.3 样品测定:按照测定标准系列的操作条件,测定样品和样品空白解吸液,测得样品的峰高或峰面积后,由标准曲线得1,2-二氯丙烷的浓度(μg/mL)。

7.6 计算

7.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

7.6.2 按式(6)计算空气中1,2-二氯丙烷的浓度。

$$c = \frac{(c_1 + c_2)V}{V_0} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c ——空气中1,2-二氯丙烷的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m³);

c_1, c_2 ——分别为测得前后段解吸液中1,2-二氯丙烷的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升(μg/mL);

V ——解吸液的体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积数值,单位为升(L);

7.6.3 时间加权平均接触浓度按照 GBZ 159 计算。

7.7 说明

7.7.1 本法的检出限为1.6μg/mL;最低检出浓度为1mg/m³(以采集3L空气样品计);测定范围为1.6~4 000μg/mL;相对标准偏差为<3.63%。

7.7.2 本法的解吸效率>95%。穿透容量为8.2mg。每批活性炭管应检测解吸效率。

7.7.3 本法采样效率为>96.8%。采样后,样品在4℃冰箱下可保存10d。

7.7.4 本法也可用相应的毛细管色谱柱。

7.7.5 样品解吸测定方法:先将溶剂解吸型吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂解吸并测定。

7.7.6 共存物二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等不干扰本法的测定。

7.7.7 1,2-二氯丙烷共存物色谱分离参考图谱见图1。

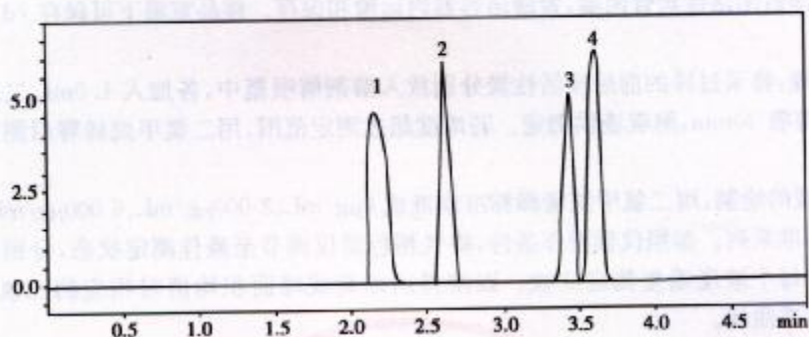


图1 共存物色谱分离图

1—二硫化碳;2—二氯甲烷;3—二氯丙烷;4—1,1-二氯乙烷

8 二氯二氟甲烷的溶剂解吸-气相色谱法

8.1 原理

空气中蒸气态二氯二氟甲烷用活性炭管采集,溶剂解吸后进样,经色谱柱分离,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。

8.2 仪器

- 8.2.1 活性炭管;100mg/50mg。
- 8.2.2 空气采样器;流量 0mL/min~500mL/min。
- 8.2.3 溶剂解吸瓶;5mL。
- 8.2.4 带橡皮塞的平衡瓶。
- 8.2.5 注射器;1 μ L,100 μ L。
- 8.2.6 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件:

色 谱 柱:30m \times 0.53mm \times 1.0 μ m 聚二甲基硅氧烷;

柱 温:50 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:110 $^{\circ}$ C;

检测室温度:110 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:5mL/min;

分 流 比:1:5。

8.3 试剂

8.3.1 二氯甲烷;色谱鉴定无干扰杂质峰。

8.3.2 标准溶液:将约 7mL 二氯甲烷加入 10mL 容量瓶中,准确称量后,迅速加入适量二氯二氟甲烷(色谱纯),再准确称量。加二氯甲烷至刻度,由 2 次称量之差计算二氯二氟甲烷标准溶液的浓度。溶液放 4 $^{\circ}$ C 冰箱冷藏可保存 3d。

8.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

8.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 200mL/min 流量采集 15min 空气样品。

8.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

8.4.3 个体采样:打开活性炭管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,尽量接近呼吸带,以 50mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

8.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

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

8.5 分析步骤

8.5.1 样品处理:将采过样的前后段活性炭分别放入溶剂解吸瓶中,各加入 1.0mL 二氯甲烷,塞紧管塞,振摇 1min,解吸 30min,解吸液供测定。若浓度超过测定范围,用二氯甲烷稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

8.5.2 标准曲线的绘制:用二氯甲烷稀释标准溶液成 $0\mu\text{g/mL}$ 、 $3\,000\mu\text{g/mL}$ 、 $6\,000\mu\text{g/mL}$ 、 $12\,000\mu\text{g/mL}$ 二氯二氟甲烷标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,分别进样 $1.0\mu\text{L}$,测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的二氯二氟甲烷浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 绘制标准曲线。

8.5.3 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解吸液,测得的样品和样品空白的峰高或峰面积值,由标准曲线得二氯二氟甲烷的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。

8.6 计算

8.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

8.6.2 按式(7)计算空气中二氯二氟甲烷的浓度。

$$C = \frac{cV}{V_0 D} \quad (7)$$

式中:

C ——空气中二氯二氟甲烷的浓度数值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

c ——测得的解吸液中二氯二氟甲烷的浓度(减去样品空白)数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——解吸液的总体积数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准采样体积数值,单位为升(L);

D ——解吸效率,单位为%。

8.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

8.7 说明

8.7.1 本法的检出限为 $18\mu\text{g/mL}$;最低检出浓度为 $6\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 3L 空气样品计);测定范围为 $18\sim 12\,000\mu\text{g/mL}$;相对标准偏差为 $2.7\%\sim 6.5\%$ 。

8.7.2 100mg 活性炭的穿透容量大于 20mg,解吸效率大于 90%。每批活性炭管应测定其解吸效率。

8.7.3 本法采样效率大于 95%。采样后,样品在室温下可保存 7d。

8.7.4 三氯甲烷、二氯甲烷和苯乙烯等物质色谱柱均能保证很好分离。

8.7.5 本法也可用 DE-1, OV101 或 SE-30 等毛细管色谱柱,亦可用填充柱;FFAP: 6201 红色担体 = $10:100(2\text{m}\times 4\text{mm})$ 。仪器操作参考条件可调整为:柱温: 60°C ,汽化室温度和检测室温度: 110°C ,载气(氮气)流量: $30\text{mL}/\text{min}$ 。

8.7.6 样品解吸测定方法:先将溶剂解吸型吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂解吸并测定。