

ICS 13.100
c52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.47—2004

工作场所空气有毒物质测定 卤代芳香烃类化合物

Methods for determination of halogenated aromatic
hydrocarbons in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中卤代芳香烃类化合物[包括氯苯(Chlorobenzene)、二氯苯(Dichlorobenzene)、三氯苯(Trichlorobenzene)、对氯甲苯(p-Chlorotoluene)、苄基氯(Benzyl chloride)、溴苯(Bromobenzene)和邻氯苯乙烯(o-Chlorostyrene)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB/T 17070—1997、WS/T 137—1999、WS/T 157—1999。

本标准首次发布于1997年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:南京市疾病预防控制中心、广东省职业病防治院、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、湖北省疾病预防控制中心、河南省新乡市职业病防治研究所、深圳市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:肖上甲、童映芳、曾昭慧、梁禄、季道华、陈卫和康莉。

工作场所空气有毒物质测定

卤代芳香烃类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中卤代芳香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芳香烃类化合物浓度的测定。

2 规范性引用

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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 氯苯、二氯苯、三氯苯、溴苯、对氯甲苯和苄基氯的溶剂解吸—气相色谱法

3.1 原理

空气中的氯苯、二氯苯(包括对二氯苯、邻二氯苯和间二氯苯)、1,2,4-三氯苯、溴苯、对氯甲苯和苄基氯用活性炭采集,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。

3.2 仪器

- 3.2.1 活性炭管,溶剂解吸型,100mg/50mg 活性炭。
- 3.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/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:3m \times 4mm,FFAP:Chromosorb WAW DMCS=10:100;

柱温:140 $^{\circ}$ C(用于氯苯、二氯苯、对氯甲苯、苄基氯和溴苯);

210 $^{\circ}$ C(用于三氯苯);

汽化室温度:250 $^{\circ}$ C;

检测室温度:250 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:50ml/min。

3.3 试剂

- 3.3.1 二硫化碳,色谱鉴定无干扰杂峰。
- 3.3.2 FFAP,色谱固定液。
- 3.3.3 Chromosorb WAW DMCS,色谱担体,60~80 目。
- 3.3.4 标准溶液:在 10ml 容量瓶中,先加少量二硫化碳,准确称量后,加入一定量的氯苯、二氯苯、三氯苯、溴苯、对氯甲苯或苄基氯(色谱纯),再准确称量,用二硫化碳稀释至刻度。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,用二硫化碳稀释成 1.0mg/ml 标准溶液。或用国家认可的标标准溶液配制。

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 200ml/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 2~8h 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,进样口尽量接近呼吸带,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。

3.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样地点,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。样品在常温下可保存 7d 以上。

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放入溶剂解吸瓶中,各加入 1.0ml 二硫化碳,密封,振摇后,解吸 30min。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:取 4 只溶剂解吸瓶,用二硫化碳稀释标准溶液成表 1 浓度的标准系列。

表 1 标准系列

管 号	0	1	2	3
氯苯, $\mu\text{g/ml}$	0	100	500	1 000
二氯苯, $\mu\text{g/ml}$	0	50	200	500
三氯苯, $\mu\text{g/ml}$	0	10	50	150
对氯甲苯, $\mu\text{g/ml}$	0	50	100	200
苄基氯, $\mu\text{g/ml}$	0	50	100	200
溴苯, $\mu\text{g/ml}$	0	10	50	150

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 μl ,分别测定标准系列各管。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氯苯、二氯苯、三氯苯、溴苯、对氯甲苯或苄基氯浓度($\mu\text{g/ml}$)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解吸液,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得氯苯、二氯苯、三氯苯、溴苯、对氯甲苯或苄基氯的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_0 ——标准采样体积,L;

V ——采样体积,L;

t ——采样点的温度, $^{\circ}\text{C}$;

P ——采样点的大气压,kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中氯苯、二氯苯、三氯苯、溴苯、对氯甲苯或苄基氯的浓度:

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——空气中氯苯、二氯苯、三氯苯、溴苯、对氯甲苯或苄基氯的浓度, mg/m^3 ;

c_1, c_2 ——测得前后段活性炭解吸液中氯苯、二氯苯、三氯苯、溴苯、对氯甲苯或苄基氯的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g/ml}$;

v ——解吸液的体积,ml;

V_0 ——标准采样体积,L;

D ——解吸效率,%。

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 样品处理方法:先将溶剂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,再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定,测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

3.7.2 本法的检出限、最低检出浓度(以采集 3L 空气样品计)、测定范围、相对标准偏差、穿透容量和解吸效率见表 2。每批活性炭管必须测定其解吸效率。

表 2 方法性能

化合物	检出限 $\mu\text{g}/\text{ml}$	最低检出浓度 mg/m^3	测定范围 $\mu\text{g}/\text{ml}$	相对标准偏差%	穿透容量 mg	平均解吸效率%
氯苯	0.12	0.04	0.12~1 000	3.8~6.6	12.3	94.3
二氯苯	0.7	0.23	0.7~500	1.4~4.6	15	88.4
三氯苯	0.3	0.1	0.3~150	1.0~3.5	14.2	83
溴苯	0.13	0.043	0.13~150	3.1~5.9	5.3	98.6
对氯甲苯	0.15	0.05	0.15~200	1.6~2.2	5.6	92
苄基氯	0.41	0.14	0.41~200	3.0~6.1		90.9

3.7.3 本法可同时测定氯苯、二氯苯的三个异构体、三氯苯、对氯甲苯、溴苯和苄基氯。苯等不干扰本法。

3.7.4 苄基氯的采样时间为 10min。

3.7.5 本法也可应用相应的毛细管色谱柱。

4 氯苯的无泵型采样器—气相色谱法

4.1 原理

空气中的氯苯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。

4.2 仪器

4.2.1 无泵型采样器,可采用 GJ-1 型无泵型采样器或同类无泵型采样器。

4.2.2 溶剂解吸瓶,10ml。

4.2.3 移液器,2ml。

4.2.4 微量注射器,10 μl 。

4.2.5 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 DMCS=10:100;

柱温:140 $^{\circ}\text{C}$;

汽化室温度:250 $^{\circ}\text{C}$;

检测室温度:250 $^{\circ}\text{C}$;

载气(氮气)流量:50ml/min。

4.3 试剂

4.3.1 二硫化碳,色谱鉴定无干扰杂质峰。

4.3.2 FFAP,色谱固定液。

4.3.3 Chromsorb WAW DMCS,色谱担体,60~80 目。

4.3.4 标准溶液:于 10ml 容量瓶中,加入少量二硫化碳,准确称量后,用微量注射器加入一定量的氯苯(色谱纯),再准确称量,加二硫化碳至刻度。计算氯苯浓度;此溶液为氯苯标准贮备液。临用前,用二硫化碳稀释成 1.0mg/ml 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.4 样品采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.1 定点采样:在采样点,将装好活性炭片的无泵型采样器,悬挂在采样对象呼吸带高度的支架上,采集 8h 空气样品。

4.4.2 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,尽量接近呼吸带,采集 8h 空气样品。

4.4.3 样品空白:将装好活性炭片的无泵型采样器带至采样地点,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。样品在室温下可保存 15d。

4.5 分析步骤

4.5.1 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,可用二硫化碳稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:用二硫化碳稀释标准溶液成 0、100、500、1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 氯苯标准系列。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 μl ,分别测定标准系列各管。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氯苯浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)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和样品空白的解吸液。测得样品峰高或峰面积值后,由标准曲线得氯苯的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

4.6 计算

4.6.1 按照无泵型采样器的采样流量和采样时间计算采样体积。

4.6.2 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.3 按式(3)计算空气中氯苯的浓度:

$$C = \frac{5c}{V_0 D} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中氯苯的浓度,mg/m³;

c——测得活性炭片解吸液中氯苯的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V₀——标准采样体积,L;

D——解吸效率,%。

4.6.4 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 1.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.4mg/m³(以 2h 采样时间计)。测定范围为 0.4~560mg/m³;相对标准偏差为 3.8%~6.3%。

4.7.2 GJ-1 型无泵型采样器的吸附容量>5.7mg,平均解吸效率为 91.3%,每批无泵型采样器必须测定其解吸效率。其他类型的无泵型采样器参数由生产厂商提供。

4.7.3 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。

4.7.4 本法也可应用相应的毛细管色谱柱。