

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.73—2017

代替 GBZ/T 160.45—2007

工作场所空气有毒物质测定 第 73 部分：氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷 和四氯化碳

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 73: Methyl chloride, dichloromethane, chloroform and carbon
tetrachloride

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73部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.45—2007《工作场所空气有毒物质测定 卤代烷烃类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.45—2007相比，做了如下主要修改：

——修改了标准名称；

——氯甲烷和二氯甲烷的直接进样-气相色谱法中，采用采气袋采样；

——三氯甲烷和四氯化碳的溶剂解吸-气相色谱法改用了毛细管色谱柱；

——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：

——氯甲烷和二氯甲烷的直接进样-气相色谱法

主要起草单位：四川省疾病预防控制中心。

主要起草人：陈舜英、王福云。

——三氯甲烷和四氯化碳的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：上海市疾病预防控制中心、天津市疾病预防控制中心、广东省深圳市职业病防治院、浙江省医学科学院、湖北省十堰市职业病防治院、山东省职业卫生与职业病防治研究院。

主要起草人：严怀曾、张万超、谢玉璇、李添娣、刘奋、阮征、吴昊、许兵、张耕、杨凤、邹薇、张志虎、孟潇、邵华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16078—1995；

——GB/T 16079—1995；

——GB/T 16081—1995；

——GB/T 16083—1995；

——GBZ/T 160.45—2004；

——GBZ/T 160.45—2007。

工作场所空气有毒物质测定

第 73 部分：氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中氯甲烷和二氯甲烷的直接进样-气相色谱法，三氯甲烷和四氯化碳的溶剂解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中气态和蒸气态氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳浓度的检测。

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 氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的基本信息

氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的基本信息见表1。

表1 氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
氯甲烷 (Methyl chloride)	74-87-3	CH ₃ Cl	50.5
二氯甲烷 (Dichloromethane)	75-09-2	CH ₂ Cl ₂	84.9
三氯甲烷 (氯仿 Trichloromethane, Chloroform)	67-66-3	CHCl ₃	119.35
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	56-23-5	CCl ₄	153.8

4 氯甲烷和二氯甲烷的直接进样-气相色谱法

4.1 原理

空气中的气态和蒸气态氯甲烷和二氯甲烷用采气袋采集，直接进样，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 采气袋，容积为 1L~10L。
- 4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min，或二连球。
- 4.2.3 注射器，1mL、100mL。
- 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：
- 色谱柱：2m×4mm，邻苯二甲酸二壬酯:102担体=15:100；
 - 柱温：50℃；
 - 气化室温度：100℃；
 - 检测室温度：200℃；
 - 载气(氮)流量：40mL/min。

4.3 试剂

- 4.3.1 邻苯二甲酸二壬酯，色谱固定液。
- 4.3.2 102担体，60目~80目。
- 4.3.3 氯甲烷，20℃时，1mL气体的质量为2.10mg。
- 4.3.4 二氯甲烷，20℃时，1μL液体的质量为1.326mg。
- 4.3.5 标准气：临用前，分别准确抽取一定量的氯甲烷和/或二氯甲烷，加入100mL气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至100.0mL，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

- 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，用空气样品清洗采气袋 3 次~5 次后，采集空气样品。采样后，立即封闭采气袋的进气阀，置于清洁容器内运输和保存。样品宜尽快测定。
- 4.4.3 样品空白：将采气袋带至采样现场，采集清洁空气后，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：将采过样的采气袋放在测定标准系列的实验室内，供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支 100mL 气密式玻璃注射器，用清洁空气稀释标准气成 0.0μg/mL~0.150μg/mL 浓度范围的氯甲烷和/或二氯甲烷标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，进样 1.0mL，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氯甲烷和/或二氯甲烷浓度(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氯甲烷和/或二氯甲烷的浓度(μg/mL)。若样品气中待测物浓度超过测定范围，用清洁空气稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

- 4.6.1 按式(1)计算空气中氯甲烷和/或二氯甲烷的浓度：

$$C = C_0 \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中氯甲烷和/或二氯甲烷的浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

C_0 ——测得的样品气中氯甲烷和/或二氯甲烷的浓度(减去样品空白)，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

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

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、定量下限、最低检出浓度、最低定量浓度（以进样 1mL 空气样品计）、定量测定范围和相对标准偏差等方法性能指标见表 2。

表2 方法的性能指标

性能指标	化合物	
	氯甲烷	二氯甲烷
检出限/ (μg/mL)	0.003	0.011
定量下限/ (μg/mL)	0.01	0.04
最低检出浓度/ (mg/m ³)	3	11
最低定量浓度/ (mg/m ³)	10	33
定量测定范围/ (mg/m ³)	10~800	33~340
相对标准偏差/%	3.8~7.1	3.8~7.1

4.7.2 本法也可使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。

4.7.3 本法也可用 100mL 注射器采样。

5 三氯甲烷和四氯化碳的溶剂解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中的蒸气态三氯甲烷和四氯化碳用活性炭采集，二硫化碳解吸后进样，经气相色谱柱分离，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。

5.2 仪器

5.2.1 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。

5.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。

5.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。

5.2.4 微量注射器。

5.2.5 气相色谱仪，具氢火焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

- 色谱柱：30m×0.32mm×0.5μm，FFAP；
- 柱温：90℃；或程序升温：初温 40℃，保持 5min，以 10℃/min 升温至 150℃，保持 1min；
- 气化室温度：250℃；
- 检测室温度：300℃；
- 载气(氮)流量：1mL/min；
- 分流比：10:1。

5.3 试剂

5.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰峰。

5.3.2 标准溶液：容量瓶中加入二硫化碳，准确称量后，分别加入一定量的三氯甲烷和/或四氯化碳，再准确称量；用二硫化碳定容。由称量之差计算溶液的浓度，为三氯甲烷和/或四氯化碳标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

5.4 样品采集、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 300mL/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。样品在室温下可保存 7d。
- 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：将前后段活性炭分别倒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。若样品溶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。
- 5.5.2 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 0.0μg/mL~2000.0μg/mL 浓度范围的三氯甲烷和/或四氯化碳标准系列。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 1.0μL，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三氯甲烷和/或四氯化碳浓度(μg/mL)绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应≥0.999。
- 5.5.3 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三氯甲烷和/或四氯化碳的浓度(μg/mL)。

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。
- 5.6.2 按式 (2) 计算空气中三氯甲烷和/或四氯化碳的浓度：

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

式中：

- C ——空气中三氯甲烷和/或四氯化碳的浓度，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三氯甲烷和/或四氯化碳的浓度（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)；
- V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)；
- D ——解吸效率，%。

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

5.7 说明

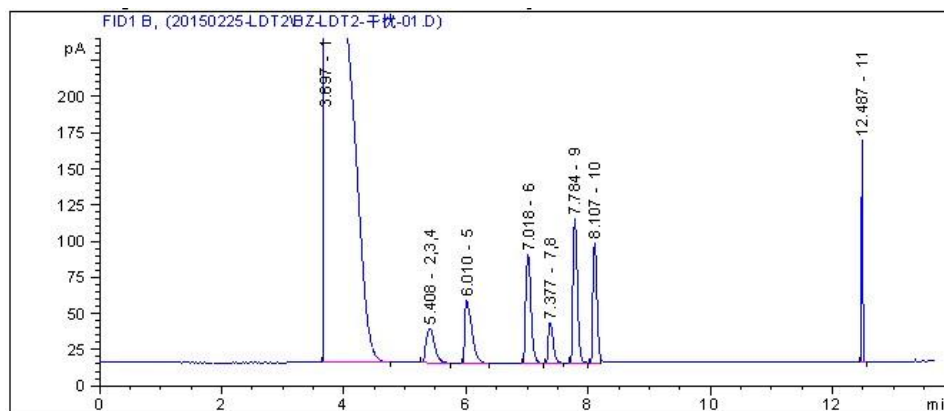
- 5.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度、最低定量浓度（以采集 4.5L 空气样品计）、相对标准偏差、穿透容量（100mg 活性炭）和平均解吸效率等方法性能指标见表 3。应测定每批活性炭管的解吸效率。

表3 溶剂解吸-气相色谱法的性能指标

性能指标	化合物	
	三氯甲烷	四氯化碳
检出限/ (μg/mL)	2.3	4.1
定量下限/ (μg/mL)	7.6	14
定量测定范围/ (μg/mL)	7.6~2 000	14~2 000
最低检出浓度/ (mg/m ³)	0.5	0.9
最低定量浓度/ (mg/m ³)	1.6	3.0
相对标准偏差/%	0.6~1.8	1.9~2.5
穿透容量/mg	9.95	15.2
平均解吸效率/%	93.4	97.0

5.7.2 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以使用恒温测定或程序升温测定。

5.7.3 本法的色谱分离图见图1。由图1可见,二氯甲烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,2-二氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷等均不干扰测定,只有保留时间为5.41min的1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯乙烷峰与四氯化碳重叠,7.38min的四氯乙烯峰与三氯甲烷重叠,不能同时检测。



说明:

- 1——二硫化碳;
- 2——1,1,1-三氯乙烷;
- 3——1,1-二氯乙烷;
- 4——四氯化碳;
- 5——二氯甲烷;
- 6——三氯乙烯;
- 7——四氯乙烯;
- 8——三氯甲烷;
- 9——1,2-二氯丙烷;
- 10——1,2-二氯乙烷;
- 11——1,2,3-三氯丙烷。

图1 色谱分离图