

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.81—2017
部分代替 GBZ/T 160.47—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 81 部分：氯苯、二氯苯和三氯苯

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 81: Chlorobenzene, dichlorobenzene and trichlorobenzene

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81部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替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》。

本部分与GBZ/T 160.47—2004相比，主要修改如下：

——修改了标准名称；

——采用了毛细管色谱柱；

——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：

——氯苯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：广东省职业病防治院、浙江省医学科学院、广东省深圳市职业病防治院。

主要起草人：童映芳、刘丹华、徐承敏、谢玉璇、李添娣、刘奋。

——氯苯的无泵型采样器-气相色谱法

主要起草单位：江苏省南京市疾病预防控制中心。

主要起草人：肖上甲、吴礼康。

——二氯苯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、浙江省医学科学院、广东省深圳市职业病防治院。

主要起草人：曾昭慧、刘丹华、徐承敏、谢玉璇、李添娣、刘奋。

——1,2,4-三氯苯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：广东省职业病防治院、浙江省医学科学院、广东省深圳市职业病防治院。

主要起草人：叶能权、童映芳、刘丹华、徐承敏、谢玉璇、李添娣、刘奋。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——WS/T 137—1999；

——WS/T 157—1999；

——GBZ/T 160.47—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第81部分：氯苯、二氯苯和三氯苯

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中氯苯、二氯苯和1,2,4-三氯苯的溶剂解吸-气相色谱法和氯苯的无泵型采样-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态氯苯、二氯苯和1,2,4-三氯苯浓度的检测。

2 规范性引用

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 氯苯、二氯苯和三氯苯的基本信息

氯苯、二氯苯和三氯苯的基本信息见表1。

表1 氯苯、二氯苯和三氯苯的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
氯苯 (Chlorobenzene)	108-90-7	C ₆ H ₅ Cl	112.56
邻二氯苯 (o-Dichlorobenzene)	95-50-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0
对二氯苯 (p-Dichlorobenzene)	106.46-7	C ₆ H ₄ Cl ₂	
1,2,4-三氯苯 (Trichlorobenzene)	120-82-1	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.45

4 氯苯、二氯苯和三氯苯的溶剂解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中的蒸气态氯苯、二氯苯（包括邻二氯苯和对二氯苯）和/或1,2,4-三氯苯用活性炭采集，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：140℃；或程序升温：初温 40℃，保持 1min，以 10℃/min 升温至 100℃，再以 20℃/min 升温至 200℃，保持 1min；
 - c) 气化室温度：250℃；
 - d) 检测室温度：250℃；
 - 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，分别加入一定量的氯苯、二氯苯和/或 1,2,4-三氯苯，再准确称量，用二硫化碳定容。由称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用二硫化碳稀释成 1000.0 μ g/mL 氯苯、二氯苯和/或 1,2,4-三氯苯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.4 样品采集、运输和保存

- 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 200mL/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。样品在常温下可保存 7d。
- 4.4.5 样品空白：在采样点，打开活性炭管的两端，并立即封闭，然后与样品一起运输、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，密封后，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~1000.0 μ g/mL 浓度范围的氯苯、二氯苯和/或 1,2,4-三氯苯标准系列。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 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应的氯苯、二氯苯和/或 1,2,4-三氯苯浓度(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氯苯、二氯苯和/或 1,2,4-三氯苯的浓度(μ g/mL)。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。

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)计算空气中氯苯、二氯苯和/或 1,2,4-三氯苯的浓度：

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

式中：

C ——空气中氯苯、二氯苯和/或1,2,4-三氯苯的浓度，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氯苯、二氯苯和/或1,2,4-三氯苯的浓度（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，%。

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、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3L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2。应测定每批活性炭管的解吸效率。

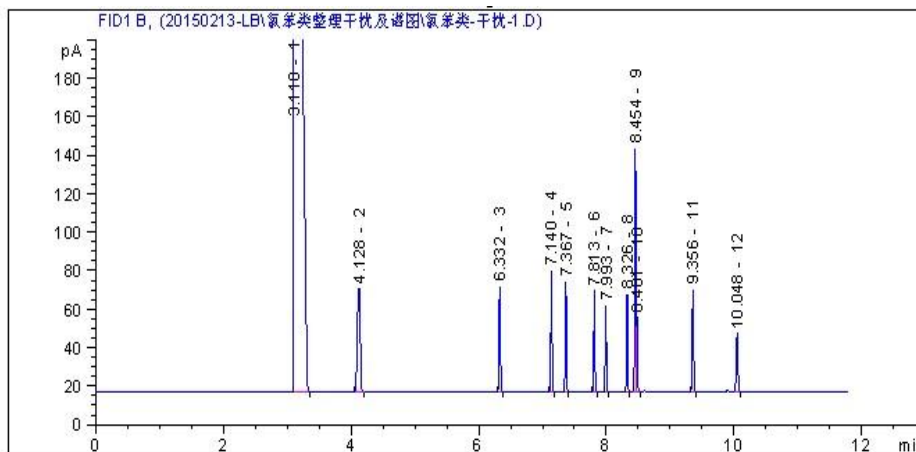
表2 方法的性能指标

性能指标	化合物		
	氯苯	二氯苯	1,2,4-三氯苯
检出限/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	0.3	0.7	0.3
定量下限/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	1	2.3	1
定量测定范围/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	1~1000	2.3~1000	1~1000
最低检出浓度/ (mg/m^3)	0.1	0.23	0.1
最低定量浓度/ (mg/m^3)	0.33	0.8	0.33
相对标准偏差/%	3.8~6.6	1.4~4.6	1.0~3.5
穿透容量/mg	12.3	≥ 15	14.2
平均解吸效率/%	94.3	88.4	83

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。

4.7.3 本法可同时测定一氯苯、二氯苯的三个异构体、1,2,4-三氯苯。苯、对氯甲苯、溴苯和苄基氯等不干扰本法。

4.7.4 本法的色谱分离图见图1。



说明:

- 1——二硫化碳;
- 2——苯;
- 3——氯苯;
- 4——对氯甲苯;
- 5——溴苯;
- 6——间二氯苯;
- 7——对二氯苯;
- 8——邻二氯苯;
- 9——苯基氯;
- 10——1,3,5-三氯苯;
- 11——1,2,4-三氯苯;
- 12——1,2,3-三氯苯。

图 1 干扰色谱分离图

5 氯苯的无泵型采样-气相色谱法

5.1 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 无泵型采样器,内装活性炭片。

5.2.2 溶剂解吸瓶,10mL。

5.2.3 微量注射器。

5.2.4 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: 140 $^{\circ}$ C;或程序升温:初温 40 $^{\circ}$ C,保持 1min,以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 100 $^{\circ}$ C,再以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C,保持 1min;
- c) 气化室温度: 250 $^{\circ}$ C;
- d) 检测室温度: 250 $^{\circ}$ C;
- e) 载气(氮)流量: 1mL/min;
- f) 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,加入一定量的氯苯,再准确称量,用二硫化碳定容。由两次称量之差计算溶液的浓度,为标准贮备液。临用前,用二硫化碳稀释成 1000.0 μ g/mL 氯苯标准溶液。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 长时间采样：在采样点，将无泵型采样器佩戴在采样对象的呼吸带，或悬挂在采样对象呼吸带高度的支架上，采集 2h~8h 空气样品。采样后，立即密封无泵型采样器，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 15d。

5.4.3 样品空白：在采样点，打开无泵型采样器的进气口，并立即封闭，然后与样品一起运输、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：将活性炭片放入溶剂解吸瓶中，加入 5.0mL 二硫化碳，封闭后，解吸 30min，不时振摇。样品溶液供测定。

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 0.0 μ g/mL~1000.0 μ g/mL 浓度范围的氯苯标准系列。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 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氯苯浓度 (μ g/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氯苯的浓度 (μ g/mL)。若样品溶液中氯苯浓度超过测定范围，用二硫化碳稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

5.6.1 按式 (2) 计算空气中氯苯的时间加权平均接触浓度：

$$C_{TWA} = \frac{5C_0}{kt} \times 1000 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_{TWA} ——空气中氯苯的时间加权平均接触浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

5 ——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

C_0 ——测得的样品溶液中氯苯的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

k ——无泵型采样器的采样流量，单位为毫升每分钟 (mL/min)；由生产厂家提供。

t ——采样时间，单位为分钟 (min)。

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 1.2 μ g/mL，定量下限为 4 μ g/mL；以 2h 采样时间计，最低检出浓度为 0.4 mg/m^3 ，最低定量浓度为 1.3 mg/m^3 ，定量测定范围为 1.3 mg/m^3 ~560 mg/m^3 ；相对标准偏差为 3.8%~6.3%，平均解吸效率为 91.3%。

5.7.2 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。

5.7.3 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。

5.7.4 无泵型采样器的操作 (如采样和溶剂解吸方法) 和采样流量等应遵循生产厂家提供的。