

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 009—2022

工作场所空气中氯甲醚和双氯甲醚的 吸收液采集-气相色谱法

Chloromethyl methyl ether and bis (chloromethyl) ether in workplace air
by absorption liquid collection-gas chromatography

2022-06-06 发布

2022-06-06 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院，参与制定单位有广州市职业病防治院、佛山市职业病防治所、深圳市职业病防治院和惠州市职业病防治院。

本技术指南主要起草人：戎伟丰、杨展鸿、阙冰玲、林佐侃、吴邦华、何嘉恒、袁静、胡嘉雯、蒙瑞波、吴诗华、陈冠林、林怡然、刘云富。

工作场所空气中氯甲醚和双氯甲醚的吸收液采集-气相色谱法

10 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学因素氯甲醚和双氯甲醚的吸收液采集-气相色谱法。本技术指南适用于工作场所空气中蒸气态的氯甲醚和双氯甲醚浓度测定。

11 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南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技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

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

GBZ /T 300.1 工作场所空气有毒物质测定 第1部分：总则

12 原理

空气中蒸气态的氯甲醚和双氯甲醚用装有衍生溶液的大型气泡吸收管采集，经衍生化处理，衍生产物在碱性条件下用正己烷萃取后进样，经气相色谱柱分离，以电子捕获检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

13 仪器设备与材料

4.1 大型气泡吸收管。

4.2 空气采样器：满足 0.5L/min 的流量。

4.3 螺口玻璃瓶：15mL，瓶盖垫片内衬为聚四氟乙烯材质。

4.4 精密微量注射器：10 μ L、50 μ L、100 μ L、250 μ L、500 μ L。

4.5 容量瓶：2mL、10mL。

4.6 分析天平：感量 0.01mg。

4.7 恒温水浴箱：满足 70 $^{\circ}$ C 的温度。

4.8 气相色谱仪：具电子捕获检测器。

14 试剂

5.1 实验用水为去离子水。

5.2 氯甲醚(C_2H_5ClO)，色谱纯（20 $^{\circ}$ C时，1 μ L 液体的质量为 1.06mg）。

5.3 双氯甲醚($C_2H_4Cl_2O$)，色谱纯(20℃时，1 μ L液体的质量为1.32mg)。

5.4 2,4,6-三氯苯酚($C_6H_3Cl_3O$)，色谱纯。

5.5 甲醇钠(CH_3NaO)，色谱纯。

5.6 甲醇(CH_4O)，色谱纯。

5.7 正己烷(C_6H_{14})，色谱纯。

5.8 吸收液：称取16.0g 2,4,6-三氯苯酚和4.4g 甲醇钠，加入1L 甲醇，配制成吸收液，室温下可密封避光保存1个月。

5.9 氢氧化钠溶液，2mol/L：临用前配制。

5.10 标准储备溶液：10mL 容量瓶中加入少量正己烷，准确称量后，分别加入一定量(不得少于10mg)的氯甲醚和双氯甲醚，再准确称量，用正己烷定容，由称量之差计算溶液的浓度。或用国家认可的标准溶液配制。

5.11 标准应用溶液：准确吸取一定量的氯甲醚和双氯甲醚标准储备溶液至10mL 容量瓶，用正己烷定容至刻度，配制成浓度为100ng/mL的氯甲醚和双氯甲醚标准应用溶液。

15 样品的采集、运输和保存

6.1 现场采样按照GBZ 159 执行。

6.2 短时间采样

用装有10.0mL 吸收液的大型气泡吸收管，以0.5L/min 流量，采集 \leq 15min 空气样品。

6.3 样品空白

打开大型气泡吸收管两端，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。

6.4 采样后，立即封闭大型气泡吸收管两端，与样品空白一起置清洁容器中运输和保存。室温下样品可稳定保存15d。

16 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

- a) 色谱柱：30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m，(50%-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱；
- b) 柱温：100℃，保持1.00 min，以20℃/min 升至240℃，保持1.00 min；
- c) 进样口温度：250℃；
- d) 进样模式：分流模式，分流比5:1；
- e) 检测器温度：350℃；
- f) 尾吹气(氮气)流量：60.0 mL/min；
- g) 载气(氮气)流量：1.0mL/min；
- h) 进样体积：1.0 μ L。

7.2 标准系列溶液的配制与测定

取不少于6只15 mL 螺口玻璃瓶，分别准确吸取0 μ L~500 μ L 体积的氯甲醚和双氯甲醚标准应用溶液至螺口玻璃瓶，再分别用吸收液稀释至5 mL，配制成浓度为0ng~80ng 的氯甲醚和浓度为

0ng~50ng 的双氯甲醚标准系列溶液，密封后置于 70 °C 水浴箱中振荡衍生反应 5 min，取出静置冷却后，加入 5 mL 浓度为 2 mol/L 氢氧化钠溶液和 1 mL 正己烷，于漩涡振荡器上萃取 5 min，萃取液供测定。测定范围根据样品溶液中氯甲醚和双氯甲醚的含量确定。

参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，由低浓度到高浓度依次测定标准系列萃取液，以测得的峰面积或峰高值对相应的氯甲醚和双氯甲醚含量（ng）计算回归方程。

7.3 样品处理与测定

用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁3次后，分别准确吸取5 mL吸收液至15 mL螺纹口样品瓶中，按照标准系列溶液的测定步骤进行处理。样品溶液供测定。用测定标准系列的操作条件测定样品溶液，测得样品峰面积或峰高值后，由回归方程得氯甲醚和双氯甲醚的含量（ng）。

若样品溶液中氯甲醚和双氯甲醚含量超过测定范围，可用正己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

17 计算

8.1 按式（1）将样品的采样体积换算成样品的标准采样体积（ V_{20} ）：

$$V_{20} = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_{20} —样品的标准采样体积，单位为升（L）；

V —样品的采样体积，单位为升（L）；

t —样品采集时的空气温度，单位为温度（°C）；

P —样品采集时的空气大气压强度，单位为千帕（kPa）。

8.2 按式（2）计算空气中氯甲醚和双氯甲醚的浓度：

$$\rho = \frac{m \times 10}{5 \times V_{20} \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ —空气中氯甲醚和双氯甲醚的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

m —测得样品溶液中氯甲醚和双氯甲醚的含量（减去样品空白），单位为纳克（ng）；

10—吸收液的体积，单位为毫升（mL）；

5—取出分析吸收液的体积，单位为毫升（mL）；

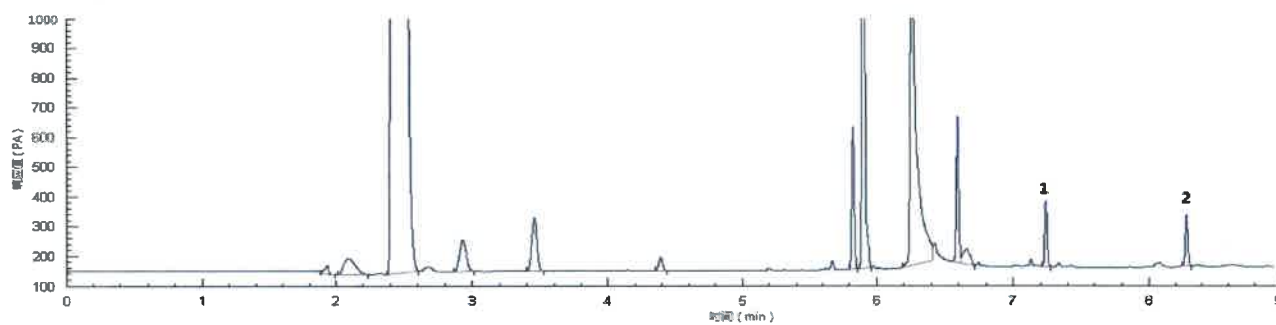
V_{20} —标准采样体积，单位为升（L）。

18 说明

9.1 本技术指南按照GBZ/T 210.4的方法和要求进行研制。

9.2 本法氯甲醚和双氯甲醚的检出限均为0.2ng，定量下限均为0.5ng，定量测定范围分别为0.5ng~80ng和0.5ng~50ng，最低定量浓度均为0.14μg/m³（以采集7.5L空气样品计），相对标准偏差分别为3.1%~5.5%和3.9%~5.4%，采样效率分别为92.4%~96.2%和91.4%~94.0%，加标回收率分别为99.4%~101.0%和98.0%~101.7%。每次实验应测定吸收液的空白和加标回收等质控措施。

9.3 在本技术指南的仪器操作参考条件下，现场空气中可能共存的甲醇、甲醛和氯化氢等化学物质不干扰测定。氯甲醚和双氯甲醚与共存物的色谱分离图见图 1。



说明：

1—氯甲醚衍生产物，7.236min；

2—双氯甲醚衍生产物，8.352min。

图 1 氯甲醚和双氯甲醚与共存物的色谱分离图