

T/WSJD

中国卫生监督协会团体标准

T/WSJD 18.20—2024

工作场所空气中化学因素测定 氯甲醚和双氯甲醚的气相色谱法

Determination of chemical agents in workplace air

Chloromethyl methyl ether and bis (chloromethyl) ether by gas
chromatography

2024-03-11 发布

2024-03-26 实施

中国卫生监督协会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国卫生监督协会提出并归口。

本文件起草单位：广东省职业病防治院、广州市职业病防治院、辽河油田安全环保技术监督中心、佛山市职业病防治所。

本文件主要起草人：戎伟丰、凌伟洁、胡嘉雯、林佐侃、吴诗华、何嘉恒、袁静、蒙瑞波、丘静静、吴邦华、潘贵和、赵刚、陈纠、陈冠林。

工作场所空气中化学因素测定

氯甲醚和双氯甲醚的气相色谱法

1 范围

本文件规定了工作场所空气中化学因素氯甲醚和双氯甲醚的气相色谱法。
本文件适用于工作场所空气中蒸气态氯甲醚和双氯甲醚浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。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

3 原理

工作场所空气中蒸气态的氯甲醚和双氯甲醚用装有吸收液的大型气泡吸收管采集，利用氯甲醚和双氯甲醚能够与2,4,6-三氯苯酚和甲醇钠的甲醇溶液发生衍生化反应，生成具有强电负性的稳定衍生产物，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，电子捕获检测器检测，以保留时间定性，测定峰面积或峰高，由外标标准曲线法进行定量。

4 仪器设备与材料

- 4.1 大型气泡吸收管。
- 4.2 空气采样器，流量满足0.5 L/min。
- 4.3 螺口刻度玻璃瓶（盖内衬聚四氟乙烯膜），15 mL。
- 4.4 精密微量注射器，10 μ L~500 μ L。
- 4.5 漩涡振荡器，速度 \geq 2000 rpm。
- 4.6 容量瓶，2 mL~25 mL。
- 4.7 恒温水浴箱，70 $^{\circ}$ C \pm 1 $^{\circ}$ C。
- 4.8 气相色谱仪，具电子捕获检测器。

5 试剂

- 5.1 去离子水。
- 5.2 氯甲醚（ C_2H_5ClO ），标准物质或色谱纯。
- 5.3 双氯甲醚（ $C_2H_4Cl_2O$ ），标准物质或色谱纯。
- 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 (C₆H₁₄)，色谱纯。

5.8 吸收液：称取 16.0 g 2,4,6-三氯苯酚和 4.4 g 甲醇钠，用 1L 甲醇溶解。该溶液密闭置于室温避光条件下可稳定保存 1 个月。

5.9 氢氧化钠溶液，80 mg/mL。

5.10 标准储备溶液：取 2 只容量瓶，分别加入一定量的甲醇，用精密微量注射器分别准确加入一定体积的氯甲醚和双氯甲醚（10 °C 时，1 mL 氯甲醚的质量为 1.0625 g；20 °C 时，1 mL 双氯甲醚的质量为 1.315 g）后，用甲醇定容。

5.11 标准应用溶液：临用前，用甲醇采用逐级稀释方法将氯甲醚和双氯甲醚配制成浓度分别为 0.10 μg/mL 和 0.07 μg/mL 的标准应用溶液。

6 样品的采集、运输和保存

6.1 样品采集

现场采样按照 GBZ 159 执行。用装有 10.0 mL 吸收液的大型气泡吸收管，以 0.5 L/min 流量，采集 5 min~15 min 空气样品；样品采集后，立即封闭吸收管的两端进出口。

6.2 样品空白

将装有吸收液的大型气泡吸收管进出口端打开，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。

6.3 样品运输和保存

采集后的样品与样品空白一起置于清洁容器中运输和保存。样品在室温下可稳定保存 15 d。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

- 色谱柱：30 m×0.25 mm×0.25 μm，（50%-苯基）-甲基聚硅氧烷；
- 柱温：100 °C，1 min，以 20 °C/min 至 240 °C，1 min；
- 进样口温度：250 °C；
- 检测器温度：350 °C；
- 载气（氮气）流量：1.0 mL/min；
- 尾吹气（氮气）流量：60 mL/min；
- 分流比：5:1；
- 进样体积：1.0 μL。

7.2 标准系列溶液的配制与测定

取 5 只螺口刻度玻璃瓶，分别准确量取一定体积的氯甲醚和双氯甲醚的标准应用溶液至螺口刻度玻璃瓶，用吸收液定容至 5.0 mL，分别配制成氯甲醚浓度为 0 μg/mL~0.02 μg/mL 和双氯甲醚浓度为 0 μg/mL~0.01 μg/mL 的标准系列溶液。

将螺口刻度玻璃瓶密封后置于 70 °C 水浴 5 min，取出冷却后，加入 5.0 mL 氢氧化钠溶液和 1.00 mL 正己烷，于漩涡振荡器上萃取 5 min，上层萃取液供测定。

参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，依次测定标准系列的萃取液，以测得的峰面积或峰高值与相应的氯甲醚和双氯甲醚浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）分别计算线性回归方程。

7.3 样品处理与测定

用样品吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁3次，将样品吸收液转移并定容至10 mL后混匀。

准确吸取5.00 mL样品吸收液至螺口刻度玻璃瓶中，密封后置于70 °C水浴5 min，取出冷却后，加入5.0 mL氢氧化钠溶液和1.00 mL正己烷，于漩涡振荡器上萃取5 min，上层萃取液供测定。

用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白的萃取液，以保留时间定性，测得峰面积或峰高值后由回归方程计算样品吸收液中氯甲醚和双氯甲醚的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

若样品吸收液中氯甲醚、双氯甲醚的浓度超过测定范围，可用正己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

8 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，单位为摄氏度（°C）；

P ——样品采集时的空气大气压，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：

$$\rho = \frac{\rho_0 \times v}{V_{20}} \dots\dots\dots (2)$$

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/m^3 ）；

ρ_0 ——测得样品吸收液中氯甲醚和双氯甲醚的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

v ——样品吸收液的体积，单位为毫升（mL）；

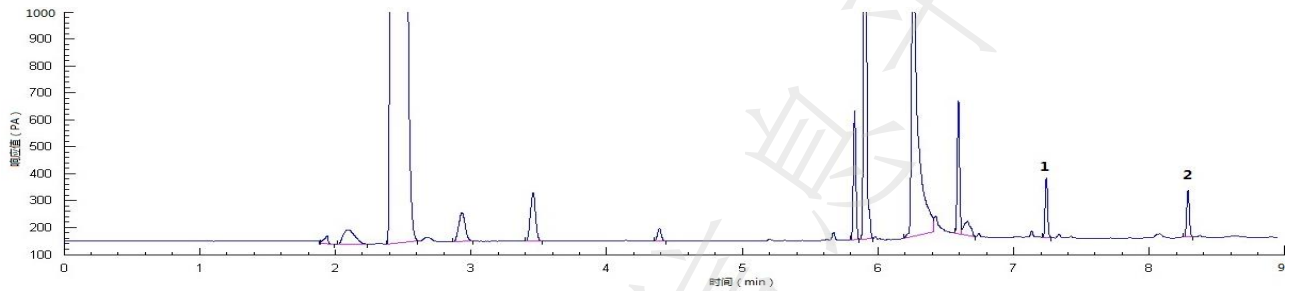
V_{20} ——样品的标准采样体积，单位为升（L）。

9 说明

9.1 氯甲醚：方法定量下限为0.0001 $\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为0.0001 $\mu\text{g/mL}$ ~0.02 $\mu\text{g/mL}$ ，最低定量浓度为0.00014 mg/m^3 （以采集7.5L空气样品计）；相对标准偏差为2.7%~5.5%，吸收容量（10.0 mL吸收液）大于0.014 μg ，平均采样效率为92.4%~96.2%，平均加标回收率为99.4%~101.0%。

9.2 双氯甲醚：方法定量下限为 0.0001 $\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 0.0001 $\mu\text{g/mL}$ ~0.01 $\mu\text{g/mL}$ ，最低定量浓度为 0.00014 mg/m^3 （以采集 7.5L 空气样品计）；相对标准偏差为 2.6%~5.4%，吸收容量（10.0 mL 吸收液）大于 0.014 μg ，平均采样效率为 91.4%~94.0%，平均加标回收率为 98.0%~101.7%。

9.3 在本法的仪器操作参考条件下，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。氯甲醚和双氯甲醚的衍生产物与共存物的色谱分离参考图见图 1。



说明：

- 1——氯甲醚的衍生产物，7.236 min；
- 2——双氯甲醚的衍生产物，8.352 min。

图 1 氯甲醚和双氯甲醚的衍生产物与共存物的色谱分离参考图