

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.78—2017  
部分代替 GBZ/T 160.46—2004

---

### 工作场所空气有毒物质测定 第 78 部分：氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯 和四氯乙烯

Determination of toxic substances in workplace air—  
Part 78: Vinyl chloride, dichloroethene, trichloroethene and  
tetrachloroethene

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78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 160.46—2004《工作场所空气有毒物质测定 卤代不饱和烃类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.46—2004相比，主要修改如下：

——修改了标准的名称；

——二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法中，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：

——氯乙烯的热解吸-气相色谱法

主要起草单位：北京市疾病预防控制中心。

主要起草人：季永平、宋景平。

——二氯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：哈尔滨医科大学、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、天津市疾病预防控制中心、湖北省十堰市职业病防治院、广东省深圳市职业病防治院。

主要起草人：李尧、**苍恩志**、徐伯洪、常文静、张健、许兵、张耕、杨凤、谢玉璇、李添娣、刘奋。

——二氯乙烯的热解吸-气相色谱法

主要起草单位：河南省新乡市职业病防治研究所、广东省深圳市职业病防治院、湖北省十堰市职业病防治院。

主要起草人：季道华、张一敏、谢玉璇、李添娣、刘奋、许兵、张耕、杨凤。

——三氯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：陕西省疾病预防控制中心、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、河北省疾病预防控制中心和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：徐方礼、赵文、张健、谢玉璇、李添娣、刘奋、张海娟、路艳艳、张晓娜、郑卉、许兵、张耕、杨凤、许光、张梦萍、邹薇、孟潇、邵华。

——三氯乙烯的热解吸-气相色谱法

主要起草单位：河南省新乡市劳动卫生职业病防治所、广东省深圳市职业病防治院、浙江省医学科学院、河北省疾病预防控制中心、湖北省十堰市职业病防治院。

主要起草人：季道华、张一敏、谢玉璇、李添娣、刘奋、张海娟、路艳艳、张晓娜、郑卉、陈福尊、李永辉、王苏梅、许兵、张耕、杨凤。

——三氯乙烯的无泵型采样器-气相色谱法

主要起草单位：河南省新乡市劳动卫生职业病防治所。

主要起草人：季道华、刘凌。

——四氯乙烯的溶剂解吸-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、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、河北省疾病预防控制中心、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：徐伯洪、常文静、张健、谢玉璇、李添娣、刘奋、张海娟、路艳艳、张晓娜、郑卉、陈福尊、李永辉、王苏梅、许兵、张耕、杨凤、许光、邹薇、邵华。

——四氯乙烯的热解吸-气相色谱法

主要起草单位：北京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、河北省疾病预防控制中心、湖北省十堰市职业病防治院。

主要起草人：季永平、赵超英、谢玉璇、李添娣、刘奋、张海娟、路艳艳、张晓娜、郑卉、陈福尊、李永辉、王苏梅、许兵、张耕、杨凤。

——四氯乙烯的无泵型采样器-气相色谱法

主要起草单位：天津市疾病预防控制中心。

主要起草人：刘黛莉、李志华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 16087—1995；
- GB/T 16088—1995；
- GB/T 16089—1995；
- GB 16204—1996附录A；
- GB/T 17089—1997；
- GB/T 17090—1997；
- WS/T 144—1999；
- WS/T 156—1999；
- GBZ/T 160.46—2004。

# 工作场所空气有毒物质测定

## 第 78 部分：氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯

### 1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中氯乙烯的热解吸-气相色谱法，二氯乙烯的溶剂解吸和热解吸-气相色谱法，三氯乙烯和四氯乙烯的溶剂解吸、热解吸和无泵型采样-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯浓度的检测。

### 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 氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的基本信息

氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的基本信息见表1。

表1 氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
氯乙烯 (Vinyl chloride)	75-01-4	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	62.5
1,2-二氯乙烯 (1,2-Dichloroethene)	540-59-0	$\text{ClCH}=\text{CHCl}$	96.9
1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethene)	75-35-4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	
三氯乙烯 (Trichloroethene)	79-01-6	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	131.4
四氯乙烯 (Tetrachloroethene)	127-18-4	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	165.8

### 4 氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的热解吸-气相色谱法

#### 4.1 原理

空气中的气态和蒸气态氯乙烯、二氯乙烯（包括1,2-二氯乙烯和1,1-二氯乙烯）、三氯乙烯和/或四氯乙烯用活性炭采集，热解吸后进样，经气相色谱柱分离，氢焰离子化检测器检测，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，热解吸型，内装 100mg 活性炭。

4.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~200mL/min。

4.2.3 热解吸器。

4.2.4 注射器，1mL、100mL。

4.2.5 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器。

a) 氯乙烯的仪器操作参考条件：

- 1) 色谱柱：2m×4mm，邻苯二甲酸二壬酯:6201 红色担体 = 10:100；
- 2) 柱温：90℃；
- 3) 气化室温度：150℃；
- 4) 检测室温度：150℃；
- 5) 载气(氮)流量：40mL/min。

b) 二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的仪器操作参考条件：

- 1) 色谱柱：30m×0.32mm×0.5μm，FFAP；
- 2) 柱温：70℃；或程序升温：初温 40℃，保持 5min，以 10℃/min 升温至 150℃，保持 1min；
- 3) 气化室温度：180℃；
- 4) 检测室温度：200℃；
- 5) 载气(氮)流量：1mL/min；
- 6) 分流比：10:1。

## 4.3 试剂

4.3.1 邻苯二甲酸二壬酯，色谱固定液。

4.3.2 6201 红色担体，60~80 目。

4.3.3 氯乙烯，20℃时，1mL 气体质量为 2.60mg。

4.3.4 1,1-二氯乙烯和 1,2-二氯乙烯，20℃时，1μL 液体的质量分别为 1.22mg 和 1.27mg。

4.3.5 三氯乙烯，1μL 液体的质量为 1.463mg。

4.3.6 四氯乙烯，1μL 液体的质量为 1.623mg。

4.3.7 标准气：临用前，取一定量的待测物，注入 100mL 气密式玻璃注射器中，用清洁空气稀释至 100.0mL，为氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和/或四氯乙烯标准气。或用国家认可的标准溶液配制。

## 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，用活性炭管以 100mL/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。样品在室温下可保存 5d，冰箱内保存 7d，-20℃保存 14d。

4.4.5 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。

## 4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理：将活性炭管放入热解吸器中，其进气口端与 100mL 注射器连接，另一端与载气（氮）相连，流量为 50mL/min，在 250℃下，解吸至 100.0mL。样品气供测定。

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~0.30μg/mL 浓度范围的氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和/或四氯乙烯标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定条件，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乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和/或四氯乙烯浓度（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出样品气中氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度（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 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）计算空气中氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度。

$$C = \frac{C_0}{V_0 D} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$C$  ——空气中氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m<sup>3</sup>）；

$C_0$  ——测得的样品气中氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/mL）；

100——样品气的体积，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 1.5L 空气样品计）、相对标准偏差、穿透容量（100mg 活性炭）、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	化学物质			
	氯乙烯	二氯乙烯	三氯乙烯	四氯乙烯
检出限/（μg/mL）	0.004	0.001	0.002	
定量下限/（μg/mL）	0.013	0.0033	0.007	
定量测定范围/（μg/mL）	0.013~0.30	0.0033~0.30	0.007~0.30	
最低检出浓度/（mg/m <sup>3</sup> ）	0.3	0.07	0.1	
最低定量浓度/（mg/m <sup>3</sup> ）	0.9	0.22	0.4	
相对标准偏差/%	0.8~2.1	≤6	3.4~4.8	

穿透容量/mg	0.47	6	42	43
平均解吸效率/%	98.1	95	94	87.4

4.7.2 氯乙烯的穿透容量较小，在高浓度下，长时间采集时，可用 400mg 活性炭管。

4.7.3 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。

4.7.4 本法的色谱分离图参见 5.7.3。乙烯不干扰本法测定。

## 5 二氯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法

### 5.1 原理

空气中的二氯乙烯（包括 1,1-二氯乙烯和 1,2-二氯乙烯）用活性炭采集，二氯乙烯解吸后进样，经气相色谱柱分离，氢焰离子化检测器检测，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~200mL/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，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

a) 色谱柱：30m×0.32mm×0.5μm，FFAP；

b) 柱温：70℃；或程序升温：初温 40℃，保持 5min，以 10℃/min 升温至 150℃，保持 1min；

c) 气化室温度：180℃；

d) 检测室温度：180℃；

e) 载气(氮)流量：1mL/min；

f) 分流比：10:1。

### 5.3 试剂

5.3.1 解吸液（1,2-二氯乙烷），色谱鉴定无干扰峰。

5.3.2 标准溶液：容量瓶中加入解吸液，准确称量后，加入一定量的二氯乙烯，再准确称量，用解吸液定容。由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

### 5.4 样品的采集、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 100mL/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 3d，冰箱内保存 7d，-20℃保存 14d。

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个溶剂解吸瓶中，各加入 1.0mL 解吸液，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，用解吸液稀释标准溶液成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~1500.0 $\mu\text{g/mL}$  浓度范围的二氯乙烯标准系列。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 $\mu\text{L}$ ，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二氯乙烯浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) 绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应  $\geq 0.999$ 。

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出品溶液中二氯乙烯的浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )。若样品溶液中二氯乙烯浓度超过测定范围，用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

## 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) 计算空气中二氯乙烯的浓度：

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

式中：

$C$  ——空气中二氯乙烯的浓度，单位为毫克每立方米 ( $\text{mg/m}^3$ )；

$c_1, c_2$  ——测得的前后段样品溶液中二氯乙烯的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；

$v$  ——样品溶液体积，单位为毫升 (mL)；

$V_0$  ——标准采样体积，单位为升 (L)；

$D$  ——解吸效率，%。

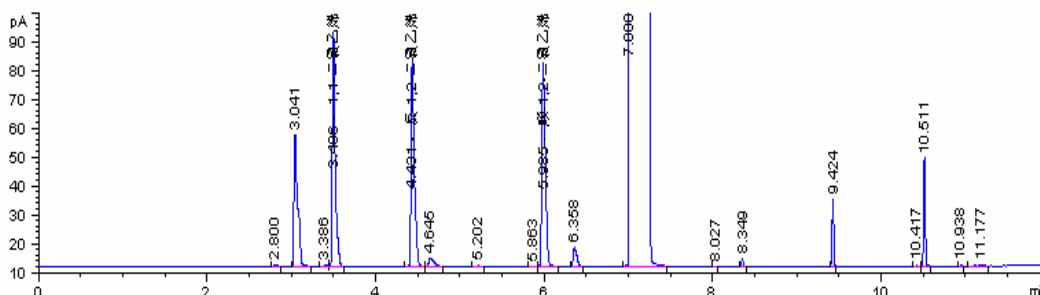
5.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 ( $C_{TWA}$ ) 按 GBZ 159 规定计算。

## 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。本法的检出限为 0.8 $\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 2.6  $\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 2.6 $\mu\text{g/mL}$ ~1500 $\mu\text{g/mL}$ ；以采集 1.5L 空气样品计，最低检出浓度为 0.6 $\text{mg/m}^3$ ，最低定量浓度为 1.8 $\text{mg/m}^3$ ；相对标准偏差：1, 1- 二氯乙烯为 0.3%~1.2%，1, 2-二氯乙烯为 0.4%~1.0%，穿透容量 (100mg 活性炭) 为 6mg，采样效率为 100%，平均解吸效率为  $>96\%$ 。应测定每批活性炭管的解吸效率。

5.7.2 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以采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。现场的共存物不干扰测定。



说明：

1——1, 1-二氯乙烯 ( $t_R$  3.406)；

2——反-1, 2-二氯乙烯 ( $t_R$  4.401)；



3——顺-1,2-二氯乙烯 ( $t_R$  5.985)。

图 1 色谱分离图

## 6 三氯乙烯和四氯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法

### 6.1 原理

空气中的蒸气态三氯乙烯和/或四氯乙烯用活性炭采集，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，保留时间定性，峰高或峰面积定量。

### 6.2 仪器

- 6.2.1 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。
- 6.2.2 空气采样器，流量范围为 0mL/min~500mL/min。
- 6.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。
- 6.2.4 微量注射器。
- 6.2.5 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 μm，FFAP；
  - b) 柱温：90℃；或程序升温：初温 40℃，保持 7min，以 30℃/min 升温至 200℃，保持 1min；
  - c) 气化室温度：200℃；
  - d) 检测室温度：250℃；
  - e) 载气(氮)流量：1mL/min；
  - f) 分流比：10:1。

### 6.3 试剂

- 6.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰峰。
- 6.3.2 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乙烯和/或四氯乙烯，再准确称量。用二硫化碳定容。由称量之差计算溶液的浓度，为三氯乙烯和/或四氯乙烯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

### 6.4 样品的采集、运输和保存

- 6.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 6.4.2 短时间采样：在采样点，用活性炭管以 100mL/min 流量采集 15min 空气样品。
- 6.4.3 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。
- 6.4.4 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 10d。
- 6.4.5 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。

### 6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理：将前后段活性炭分别倒入两个溶剂解吸瓶中，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。
- 6.5.2 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~600.0μg/mL 浓度范围的三氯乙烯和/或四氯乙烯标准系列。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 $\mu$ 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三氯乙烯和/或四氯乙烯浓度（ $\mu$ g/mL）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 $\geq 0.999$ 。

6.5.3 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乙烯和/或四氯乙烯的浓度（ $\mu$ 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。

## 6.6 计算

6.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式（3）计算空气中三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度：

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$C$  ——空气中三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度，毫克每立方米（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）；

$c_1, c_2$ ——测得的前后段样品溶液中三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度（减去样品空白），微克每毫升（ $\mu$ g/mL）；

$v$  ——样品溶液体积，毫升（mL）；

$V_0$  ——标准采样体积，升（L）；

$D$  ——解吸效率，%。

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

## 6.7 说明

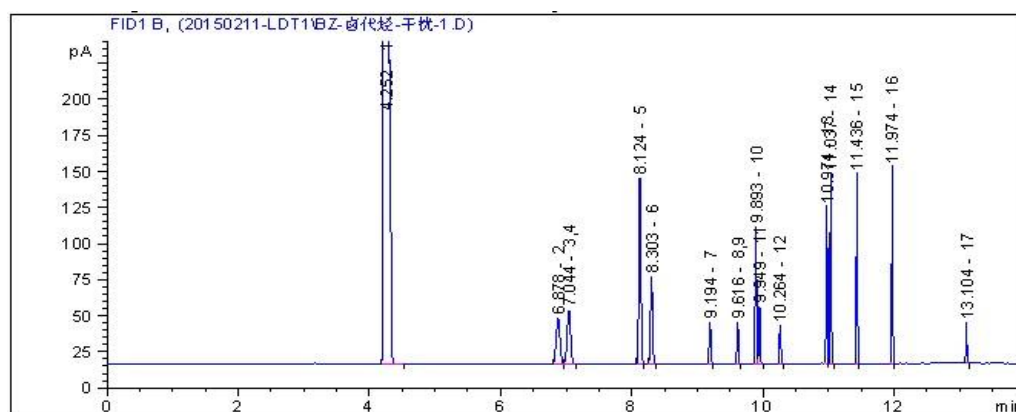
6.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度、最低定量浓度（以采集 1.5L 空气样品计）、相对标准偏差、穿透容量（100mg 活性炭）、平均采样效率、平均解吸效率等方法性能指标见表 3。应测定每批活性炭管的解吸效率。

表3 方法的性能指标

性能指标	化合物	
	三氯乙烯	四氯乙烯
检出限/（ $\mu$ g/mL）	0.5	0.6
定量下限/（ $\mu$ g/mL）	1.7	2
定量测定范围/（ $\mu$ g/mL）	1.7~600	2~600
最低检出浓度/（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）	0.3	0.4
最低定量浓度/（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）	1.1	1.3
相对标准偏差/%	0.5~0.9	0.5~0.9
穿透容量/mg	42	43
平均采样效率/%	100	100
平均解吸效率/%	97.5	98.1

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

6.7.3 本法的色谱分离图见图 2。现场的共存物不干扰测定，除三氯甲烷外。



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——苯；
- 7——三氯乙烯；
- 8,9——四氯乙烯，三氯甲烷；
- 10——甲苯；
- 11——1,2-二氯丙烷；
- 12——1,2-二氯乙烷；
- 13——对-二甲苯；
- 14——间-二甲苯；
- 15——邻-二甲苯；
- 16——苯乙烯；
- 17——1,2,3-三氯丙烷。

图 2 干扰色谱分离图

## 7 三氯乙烯和四氯乙烯的无泵型采样器-气相色谱法

### 7.1 原理

空气中的蒸气态三氯乙烯和/或四氯乙烯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。

### 7.2 仪器

7.2.1 无泵型采样器，内装活性炭片。

7.2.2 溶剂解吸瓶，10mL。

7.2.3 注射器，1mL。

7.2.4 微量注射器。

7.2.5 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×0.53mm×0.25 $\mu$ m，FFAP；
- b) 柱温：100 $^{\circ}$ C；或程序升温：初温 40 $^{\circ}$ C，保持 5min，以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C，保持 1min；
- c) 气化室温度：150 $^{\circ}$ C；

- d) 检测室温度：150℃；
- e) 载气(氮)流量：1mL/min；
- f) 分流比：10:1。

### 7.3 试剂

7.3.1 二硫化碳，色谱鉴定无干扰峰。

7.3.2 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乙烯和/或四氯乙烯，再准确称量。用二硫化碳定容。由称量之差计算溶液的浓度，为三氯乙烯和/或四氯乙烯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

### 7.4 样品的采集、运输和保存

7.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

7.4.2 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 14d。

7.4.3 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。

### 7.5 分析步骤

7.5.1 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。

7.5.2 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~600.0μg/mL 浓度范围的三氯乙烯和/或四氯乙烯标准系列。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乙烯和/或四氯乙烯浓度(μg/mL)绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应≥0.999。

7.5.3 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乙烯和/或四氯乙烯的浓度(μg/mL)。若样品溶液中三氯乙烯和/或四氯乙烯浓度超过的测定范围，用二硫化碳稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

### 7.6 计算

7.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

7.6.2 按式(4)计算空气中三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度：

$$C = \frac{C_0 v}{k t} \times 1000 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

C——空气中三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度，单位为毫克每立方米(mg/m<sup>3</sup>)；

C<sub>0</sub>——测得的样品溶液中三氯乙烯和/或四氯乙烯的浓度(减去样品空白)，单位为微克每毫升(μg/mL)；

v——样品溶液的体积，单位为毫升(mL)；

k——无泵型采样器的采样流量，单位为毫升每分(mL/min)；由无泵型采样器生产商提供；

$t$ ——采样时间，单位为分（min）。

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

## 7.7 说明

7.7.1 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 2h 空气样品计）、平均回收率、平均相对标准偏差、总准确度、吸附容量、平均解吸效率等方法性能指标见表 4。应测定每批活性炭片的解吸效率。不同型号或不同厂家生产的无泵型采样器有不同的方法性能指标，使用时应按照该采样器的说明进行。

表4 方法的性能指标

性能指标	化合物	
	三氯乙烯	四氯乙烯
检出限/（ $\mu\text{g/mL}$ ）	10	12
定量下限/（ $\mu\text{g/mL}$ ）	33	40
最低检出浓度/（ $\text{mg/m}^3$ ）	6	8
最低定量浓度/（ $\text{mg/m}^3$ ）	20	26
定量测定范围/（ $\text{mg/m}^3$ ）	20~360	26~360
平均回收率/%	95	100
相对标准偏差/%	4.7	2.3
吸附容量/mg	32.6	>12
总准确度/%	$\pm 9.5$	$\pm 14.6$
平均解吸效率/%	99.9	99.9

7.7.2 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；也不能在无风环境中采样。

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

7.7.4 无泵型采样器的采样、溶剂解吸方法、采样流量等由生产厂家提供。