上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.37—2004

工作场所空气有毒物质测定
氯化物

Methods for determination of chlorides in the air of workplace

2004-05-21 发布　　2004-12-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

前　言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中氯化物[包括氯(Chlorine)、氯化氢(Hydrogen chloride)、盐酸(Hydrochloric acid)和二氧化氯(Chlorine dioxide)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从 2004 年 12 月 1 日起实施。同时代替 GB/T 16029—1995、GB/T 16109—1995。

本标准首次发布于 1995 年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:四川省疾病预防控制中心、江苏省扬州市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:武皋绪、杨一超、赵丽生和徐莉。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

工作场所空气有毒物质测定
氯化物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中氯化物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中氯化物浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款，通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 氯气的甲基橙分光光度法

3.1 原理

空气中氯气用大型气泡吸收管采集，在酸性溶液中，氯置换出溴化钾中的溴，溴破坏甲基橙分子结构使褪色；根据褪色程度，于 515nm 波长处测量吸光度，定量测定。

3.2 仪器

3.2.1 大型气泡吸收管。

3.2.2 空气采样器，流量 0～1L/min。

3.2.3 具塞比色管，10ml。

3.2.4 分光光度计。

3.3 试剂

实验用水为无氯蒸馏水。

3.3.1 吸收液：称取 0.1000g 甲基橙，溶于约 100ml 40℃～50℃水中，冷却后加入 20ml 95%(v/v)乙醇，用水定量转移入 1 000ml 容量瓶中，并稀释至刻度。1ml 此溶液约相当于 24μg 氯。

标定方法：

量取 5.0ml 此溶液于 100ml 锥形瓶中，加入 0.1g 溴化钾，20ml 水和 5ml 硫酸溶液(2.57mol/L)；用 5ml 微量滴定管逐滴加入氯标准溶液；在滴定至接近终点时，每加 1 滴必须振摇 5min，待颜色完全褪去后才能再加，滴加至甲基橙红色褪去为止。根据标准溶液用量计算 1ml 此溶液相当于氯的含量。

然后，取相当于 1.25mg 氯的此溶液(约 50ml)，于 500ml 容量瓶中，加入 1g 溴化钾，加水至刻度。1ml 此溶液相当于 2.5μg 氯。再取 400ml 此溶液与 100ml 硫酸溶液(2.57mol/L)混合，为吸收液。

3.3.2 标准溶液：准确称取 0.3925g 溴酸钾(于 105℃干燥 2h)，溶于水并定量转移入 500ml 容量瓶中，稀释至刻度。此溶液 1ml 相当于 1.0mg 氯标准贮备液。临用前，用水稀释成 1ml 相当于 10.0μg 氯标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

3.4.1 样品采集：在采样点，将一只装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管，以 500ml/min 流量采集 10min 空气样品。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

3.4.2 样品空白：将装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品。

采样后，封闭吸收管的进出气口，置清洁容器内运输和保存。样品应在 48h 内测定。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理：用采过样的吸收液洗涤进气管内壁 3 次。将吸收液倒入具塞比色管中，用 1.0ml 水洗涤吸收管，洗涤液倒入具塞比色管中，摇匀。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用吸收液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制：取 6 只具塞比色管，分别加入 0.00、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80ml 氯标准溶液，各加水至 1.00ml，配成 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0μg 氯标准系列。各标准管加入 5.0ml 吸收液，摇匀；放置 20min，以水作参比于 515nm 波长下测量吸光度；每个浓度重复测定 3 次，以吸光度均值对相应的氯含量(μg)绘制标准曲线。

3.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液。测得吸光度值后，由标准曲线得氯含量(μg)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积：

$$Vo = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

Vo——标准采样体积，L；

V——采样体积，L；

t——采样点的气温，℃；

P——采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中氯的浓度：

$$C = \frac{m}{Vo} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

C——空气中氯的浓度，mg/m^3；

m——测得样品溶液中氯的含量(减去样品空白)，μg；

Vo——标准采样体积，L。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为 0.2μg/ml，最低检出浓度为 $0.2mg/m^3$(以采集 5L 空气样品)。测定范围为 0.2～8μg/ml；相对标准偏差为 0.7%～2.8%。

3.7.2 本法采样效率为 98.5%～100%。采样时，若吸收液颜色迅速褪去，则应立即结束采样。

3.7.3 标准系列和样品使用的吸收液应是同一次配制的。

3.7.4 氯化氢和氯化物对测定无干扰。

4 氯化氢和盐酸的离子色谱法

4.1 原理

空气中氯化氢和盐酸用装有碱性溶液的多孔玻板吸收管采集，经色谱柱分离，电导检测器检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 多孔玻板吸收管。

4.2.2 空气采样器，流量 0～1L/min。

4.2.3 微孔滤膜，孔径 0.2μm。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

4.2.4 过滤装置。

4.2.5 具塞刻度试管,5ml。

4.2.6 离子色谱仪

仪器操作参考条件

色谱柱:Ionpac AS 4A 阴离子色谱柱和 Ionpac AG 4A 阴离子保护柱,或同类型的柱;

流动相:吸收液;

流动相流量:1.5ml/min。

4.3 试剂

实验用水为去离子水。

4.3.1 吸收液(流动相):称取 1.908g 碳酸钠和 1.428g 碳酸氢钠溶于 100ml 水中,置冰箱内备用。临用前,取出 10ml,用水稀释至 1L。

4.3.2 标准溶液:称取 0.2044g 氯化钾(光谱纯,于 110℃干燥 2h),溶于水,定量转移入 1 000ml 容量瓶中,稀释至刻度。此溶液为 100μg/ml 标准贮备液。临用前,用吸收液稀释成 10.0μg/ml 氯化氢标准溶液。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

现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.1 样品采集:在采样点,用一只装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 1L/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 样品空白:将装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭吸收管的进出气口,置清洁容器内运输和保存,在室温下样品可保存 7d。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:用吸收管中的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,用微孔滤膜过滤入具塞刻度试管中,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:取 4 只具塞刻度试管,分别加入 0.0、0.25、0.75、1.25ml 氯化氢标准溶液,各加吸收液至 5.0ml,配成 0.0、0.50、1.50、2.50μg/ml 氯化氢标准系列。按照仪器操作条件,将离子色谱仪调节至最佳测定条件,进样 50μl,分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以峰高或峰面积均值对相应的氯化氢浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得氯化氢的浓度(μg/ml)。

4.6 计算

4.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式(3)计算空气中氯化氢的浓度:

$$C=\frac{5c}{V_0} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中:

C——空气中氯化氢的浓度,mg/m^3;

5——吸收液的体积,ml;

c——测得样品溶液中氯化氢的浓度(减去样品空白),μg/ml;

Vo——标准采样体积,L。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 0.08μg/ml;最低检出浓度为 0.027mg/m^3(以采集 15L 空气样品计)。测定范围为 0.08~2.5μg/ml;相对标准偏差为 3.0%~3.3%。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

4.7.2 本法的采样效率为93%～100%。

4.7.3 本法可以同时测定空气中的HF、HCL和H_2SO_4。

5 氯化氢和盐酸的硫氰酸汞分光光度法

5.1 原理

空气中氯化氢和盐酸用多孔玻板吸收管采集，在酸性溶液中，氯化氢与硫氰酸汞反应生成红色络合物；于460nm波长下测量吸光度，进行测定。

5.2 仪器

5.2.1 多孔玻板吸收管。

5.2.2 空气采样器，流量0～1L/min。

5.2.3 具塞比色管，10ml。

5.2.4 分光光度计。

5.3 试剂

实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。

5.3.1 吸收液：氢氧化钠溶液(4g/L)。

5.3.2 硫氰酸汞溶液：0.4g硫氰酸汞溶于100ml无水乙醇中。

5.3.3 硫酸铁铵溶液：溶解12g硫酸铁铵[$(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$]于水中，加入40ml硝酸($\rho_{20}$=1.42g/ml)，用水稀释至100ml；如有沉淀应过滤后使用。

5.3.4 标准溶液：准确称取0.2044g氯化钾(光谱纯，于105℃干燥2h)，溶于吸收液中，定量转移入1 000ml容量瓶中，稀释至刻度。此溶液为0.1mg/ml标准贮备液。临用前，用吸收液稀释成10.0μg/ml氯化氢标准溶液。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

现场采样按照GBZ 159执行。

5.4.1 样品采集：在采样点。将一只装有10.0ml吸收液的多孔玻板吸收管，以500ml/min流量采集15min空气样品。

5.4.2 样品空白：将装有10.0ml吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品。

采样后，立即封闭吸收管进出气口，置清洁容器内运输和保存。样品应在48h内测定。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理：用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁3次。取出5.0ml样品溶液于具塞比色管中，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用吸收液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制：取6只具塞比色管，分别加入0.0、0.50、1.0、2.0、3.0、4.0ml氯化氢标准溶液，各加吸收液至5.0ml，配成0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0μg氯化氢标准系列。各标准管加1ml硫酸铁铵溶液，摇匀；加1.5ml硫氰酸汞溶液，摇匀，用水稀释至10ml，摇匀。放置20min，于460nm波长下测量吸光度；每个浓度重复测定3次，以吸光度均值对相应的氯化氢含量(μg)绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液，测得吸光度值后，由标准曲线得氯化氢含量(μg)。

5.6 计算

5.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式(4)计算空气中氯化氢或盐酸的浓度：

$$C=\frac{2m}{Vo} \quad \cdots\cdots (4)$$

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

式中：

C——空气中氯化氢或盐酸的浓度，mg/m^3；

m——测得样品溶液中氯化氢的含量(减去样品空白)，μg；

Vo——标准采样体积，L。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.4μg/ml；最低检出浓度为 $0.5mg/m^3$(以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 0.4～8μg/ml；相对标准偏差为 0.6%～1.0%。

5.7.2 本法的采样效率为 94.4%～100%。

5.7.3 本法显色后可稳定 2h。

5.7.4 溴化物、碘化物、硫化氢和氰化氢对测定有干扰。

6 二氧化氯的酸性紫 R 分光光度法

6.1 原理

空气中二氧化氯用大型气泡吸收管采集，在酸性溶液中，二氧化氯破坏酸性紫 R 的分子结构使褪色；根据褪色程度，于 570nm 波长下比色定量。

6.2 仪器

6.2.1 大型气泡吸收管。

6.2.2 空气采样器，流量 0～1L/min。

6.2.3 具塞比色管，10ml。

6.2.4 分光光度计，570nm。

6.3 试剂

实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。

6.3.1 吸收液：称取 5g 丙二酸和 20mg 酸性紫 R，溶于 500ml 0.05mol/L 硫酸溶液中。

6.3.2 碘化钾溶液，100g/L。

6.3.3 标准溶液：称取 10g 亚氯酸钠，溶于 750ml 水中，加入 20ml 10%(v/v)硫酸溶液，反应时通入空气，用水吸收产生的二氧化氯，直至溶液呈深黄色为止。用下法标定溶液中二氧化氯的含量。临用前，用水稀释成 10.0μg/ml 二氧化氯标准溶液。

标定方法：

量取 5.0ml 碘化钾溶液于 250ml 碘量瓶中，加入 50.0ml 上述二氧化氯溶液，用 0.025mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定。

根据硫代硫酸钠的用量计算 1ml 此溶液中二氧化氯的含量：

$$二氧化氯的浓度(mg/ml)=\frac{0.3375\ v}{50}$$

式中：

v——硫代硫酸钠溶液的用量，ml；

0.3375——1ml 0.025mol/L 硫代硫酸钠溶液相当于 0.3375mg 二氧化氯；

50——二氧化氯溶液的体积，ml。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.1 样品采集：在采样点，用 1 只装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管，以 100ml/min 流量采集 15min 空气样品，当吸收液颜色变浅时停止采样。

6.4.2 样品空白：将装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品。

采样后，立即封闭吸收管进出气口，置清洁容器内运输和保存。样品应在 48h 内测定。

上海仁机仪器仪表有限公司 --核检测仪器制造商--www.radtek.cn 021-61649690

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理：用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁3次后，倒入具塞比色管中，用水洗涤吸收管，洗涤液倒入比色管，加至10ml，摇匀。供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用吸收液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

6.5.2 标准曲线的绘制：取6只具塞比色管，分别加入0.00、0.10、0.20、0.30、0.50、0.70、0.90ml二氧化氯标准溶液，各加5.0ml吸收液，配成0.0、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0μg二氧化氯标准系列。各标准管加水至10ml刻度，摇匀；放置10min，于570nm波长下测量吸光度；每个浓度重复测量3次，以吸光度均值对相应的二氧化氯含量(μg)绘制标准曲线。

6.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液，测得吸光度值后，由标准曲线得二氧化氯含量(μg)。

6.6 计算

6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式(5)计算空气中二氧化氯的浓度：

$$C=\frac{m}{Vo} \qquad (5)$$

式中：

C——空气中二氧化氯的浓度，mg/m^3；

m——测得样品溶液中二氧化氯的含量(减去样品空白)，μg；

Vo——标准采样体积，L。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按GBZ 159规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限为0.1μg/ml；最低检出浓度为0.7mg/m^3(以采集1.5L空气样品计)。测定范围为0.1～0.9μg/ml；相对标准偏差为1.1%～3.0%。

6.7.2 本法采样效率为98.5%～100%。

6.7.3 本法最佳显色溶液pH=1。显色后可稳定24h。

6.7.4 氯对测定无干扰。