

T/WSJD

中国卫生监督协会团体标准

T/WSJD 18.21—2024

工作场所空气中化学因素测定 正丁基硫醇的气相色谱法

Determination of chemical agents in workplace air
N-Butyl mercaptan 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、东莞市职业病防治中心、佛山市职业病防治所。

本文件主要起草人：吴邦华、蒙瑞波、吴诗华、林佐侃、戎伟丰、何嘉恒、袁静、胡嘉雯、丘静静、吴川、陈纠、蔡小璇、陈冠林、钟苑琴、谭强。

工作场所空气中化学因素测定

正丁基硫醇的气相色谱法

1 范围

本文件规定了工作场所空气中正丁基硫醇的溶剂解吸气相色谱法。
本文件适用于工作场所空气中蒸气态正丁基硫醇浓度的测定。

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正丁基硫醇用聚2,6-二苯基对苯醚吸附剂管（Tenax TA吸附管）采集，甲醇解吸，经气相色谱柱分离，氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，测定峰高或峰面积，由外标标准曲线法进行定量。

4 仪器设备与材料

- 4.1 Tenax TA 吸附管，溶剂解吸型，内装 200 mg/100 mg。
- 4.2 空气采样器，流量满足 0.05 L/min~0.20 L/min。
- 4.3 螺口玻璃瓶（盖内衬聚四氟乙烯膜），2 mL。
- 4.4 精密微量注射器，10 μ L~500 μ L。
- 4.5 容量瓶，2 mL~25 mL。
- 4.6 气相色谱仪，具氢火焰离子化检测器。

5 试剂

- 5.1 正丁基硫醇（ C_4H_9SH ），标准物质或色谱纯。
- 5.2 甲醇（ CH_3OH ），色谱纯。
- 5.3 标准储备溶液：容量瓶中加入一定量甲醇，用精密微量注射器准确加入一定体积的正丁基硫醇（25 $^{\circ}C$ 时，1 mL 正丁基硫醇的质量为 0.842 g）后，用甲醇定容。
- 5.4 标准应用溶液：临用前，用甲醇采用逐级稀释方法配制成正丁基硫醇浓度为 800 μ g/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 Tenax TA 吸附管，以 0.20 L/min 流量，采集 5 min~15 min 空气样品；用 Tenax TA 吸附管，以 0.05 L/min 流量，采集 2 h~8 h 空气样品；样品采集后，立即封闭 Tenax TA 吸附管两端。

6.2 样品空白

打开 Tenax TA 吸附管两端，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。

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。样品在室温条件下保存可稳定 7 d。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

- 色谱柱：30 m×0.25 mm×1.4 μm，6%氰丙基苯基和 94%二甲基聚硅氧烷；
- 柱温：60 °C，1 min，以 10 °C/min 至 120 °C，以 20 °C/min 至 180 °C；
- 进样口温度：250 °C；
- 检测器温度：300 °C；
- 载气（氮气）流量：1.0 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 只容量瓶，用甲醇将标准应用溶液稀释配制成正丁基硫醇浓度为 0 μg/mL~85 μg/mL 的标准系列溶液。

参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，测定标准系列溶液，以测得的峰面积或峰高值对相应的正丁基硫醇浓度（μg/mL）计算线性回归方程。

7.3 样品处理与测定

将样品的前段、后段分别转移入螺口玻璃瓶中，各加入 1.00 mL 甲醇，封闭后解吸 30 min，期间不时振摇，解吸液供测定。

用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸液，以保留时间定性，测得的峰面积或峰高值由回归方程计算得样品解吸液中正丁基硫醇的浓度（μg/mL）。

若样品解吸液中正丁基硫醇浓度超过测定范围，可用甲醇稀释后测定，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)计算空气中正丁基硫醇的浓度:

$$\rho = \frac{\rho_1 v}{D_1 V_{20}} + \frac{\rho_2 v}{D_2 V_{20}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——空气中正丁基硫醇的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

ρ_1, ρ_2 ——分别测得样品前后段解吸液中正丁基硫醇的浓度(减去样品空白),单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

v ——样品解吸液的体积,单位为毫升(mL);

V_{20} ——标准采样体积,单位为升(L);

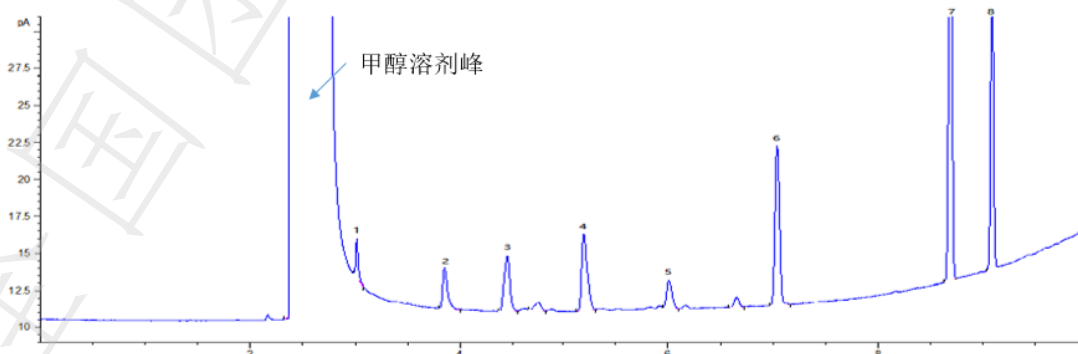
D_1, D_2 ——与样品前段 Tenax TA、后段 Tenax TA 中正丁基硫醇剂量相当的解吸效率。

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

9 说明

9.1 方法定量下限为 $0.25 \mu\text{g}/\text{mL}$, 定量测定范围为 $0.25 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 85 \mu\text{g}/\text{mL}$, 最低定量浓度为 $0.08 \text{ mg}/\text{m}^3$ (以采集 3.0L 空气样品计); 相对标准偏差为 $0.9\% \sim 3.9\%$, 吸附容量大于 0.49 mg (200 mg Tenax TA), 采样效率为 100% , 加标回收率为 $99.2\% \sim 102.4\%$, 平均解吸效率为 91.8% 。

9.2 在本法的仪器操作条件下, 工作场所空气中可能共存的乙醇、乙硫醇、丁酮、正己烷、苯、甲苯、二甲苯(全部异构体)等化学物质不干扰测定(其中, 乙硫醇色谱峰包含在甲醇溶剂峰中)。正丁基硫醇与共存物的色谱分离图见图1。



说明:

1——乙醇, 3.01 min;

2——正己烷, 3.85 min;

3——丁酮, 4.45 min;

- 4——苯, 5.20 min;
- 5——正丁基硫醇, 6.01 min;
- 6——甲苯, 7.04 min;
- 7——对/间二甲苯, 8.69 min;
- 8——邻二甲苯, 9.08 min。

图 1 正丁基硫醇与共存物的色谱分离图

