

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.33—2004

工作场所空气有毒物质测定
硫化物

Methods for determination of sulfides
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

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硫化物[包括二氧化硫(Sulfur dioxide)、三氧化硫(Sulfur trioxide)、硫酸(Sulfuric acid)、硫化氢(Hydrogen sulfide)、二硫化碳(Carbon disulfide)、硫酰氟(Sulfuryl fluoride)、六氟化硫(Sulfur hexafluoride)和氯化亚砷(Thionyl chloride)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 16024—1995、GB/T 16026—1995、GB/T 16027—1995、GB/T 16028—1995、GB 8777—88附录A、GB 16184—1996附录A。

本标准首次发布于1988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:中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、江苏省扬州市疾病预防控制中心、重庆市疾病预防控制中心、四川省疾病预防控制中心、黑龙江省劳动卫生职业病研究所、上海医科大学公共卫生学院、天津市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:杨秀珍、曾昭慧、顾希陶、杨一超、张学焯、武皋绪、侯树椿和李建国。

工作场所空气有毒物质测定

硫化物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中硫化物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中硫化物浓度的测定。

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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 二氧化硫的四氯汞钾—盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

3.1 原理

空气中二氧化硫用四氯汞钾溶液采集,与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺反应生成玫瑰紫色络合物,在548nm波长下测量吸光度,进行定量。

3.2 仪器

- 3.2.1 多孔玻板吸收管。
- 3.2.2 空气采样器,流量0~1L/min。
- 3.2.3 具塞比色管,25ml。
- 3.2.4 分光光度计。

3.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂为分析纯。

- 3.3.1 吸收液:称取10.86g氯化汞、0.066g乙二胺四乙酸二钠和5.96g氯化钾,溶于水中并稀释至1000ml。
- 3.3.2 氨基磺酸溶液,6g/L。临用前配制。
- 3.3.3 甲醛溶液:吸取1ml甲醛溶液(36%~38%),用水稀释至200ml。保存于具塞玻璃瓶中,临用前配制。
- 3.3.4 盐酸副玫瑰苯胺溶液:称取0.200g盐酸副玫瑰苯胺盐酸盐(纯度不得低于95%),溶于100ml盐酸溶液(1mol/L)中,为贮备液。取20ml此液和25ml磷酸溶液(3mol/L)于250ml容量瓶中,用水稀释至刻度。在暗处可保存9个月。要求其空白值的吸光度小于0.170,0.04 μ g/ml的SO₂吸光度应为0.030。否则,应提纯后配制。
- 3.3.5 标准溶液:称取0.15g偏亚硫酸钠(Na₂S₂O₅)或0.2g亚硫酸钠,溶于250ml吸收液中。如有沉淀,需过滤。经标定后,计算出二氧化硫的浓度。再用吸收液稀释成5.0 μ g/ml二氧化硫标准溶液。置于4℃冰箱内保存可稳定30d。

二氧化硫标准溶液的标定:

取6只250ml碘量瓶分成A、B两组,A组各加10ml吸收液,B组各加10.0ml二氧化硫贮备液;各组加90ml水、5ml冰乙酸和25ml碘液(0.010mol/L)。盖塞后置暗处放置5min。用硫代硫酸钠溶液

(0.0100mol/L $1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 滴定, 分别记录硫代硫酸钠的用量, 求出 A 和 B 瓶的平均值。用式(1) 计算二氧化硫的含量。

$$\text{二氧化硫}(\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{(A-B) \times M \times 32}{10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- A——滴定空白所用硫代硫酸钠溶液的量, ml;
- B——滴定标准溶液所用硫代硫酸钠溶液的量, ml;
- M——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度, 0.0100mol/L;
- 32——($1/2\text{SO}_2$) 摩尔量;
- 10——二氧化硫溶液的用量, ml。

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 短时间采样: 在采样点, 用 1 只装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管, 以 0.5L/min 流量采集 15min 空气样品。

3.4.2 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。

采样时应避免阳光直射吸收液。采样后, 封闭吸收管进出气口, 置清洁的容器内运输和保存。样品在 4℃ 冰箱内可保存 7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理: 将采过样的吸收液洗涤吸收管内壁 3 次, 摇匀, 取 1.0ml 于具塞比色管中, 加 9.0ml 吸收液, 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。

3.5.2 标准曲线的绘制: 取 6 只具塞比色管, 分别加入 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml 二氧化硫标准溶液, 各加吸收液至 10.0ml, 配成 0.0、2.50、5.00、10.0、15.0、20.0 μg 二氧化硫标准系列。向各标准管中加入 1.0ml 氨基磺酸溶液, 摇匀; 放置 10min。准确加入 2.0ml 甲醛溶液和 5ml 盐酸副玫瑰苯胺溶液, 用煮沸放冷的水稀释至刻度, 摇匀。在 22℃ \pm 1℃ 水浴中反应 30min 后, 于 548nm 波长下, 以水为空白测量吸光度, 每个浓度重复测定 3 次, 以吸光度均值对二氧化硫含量(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, 由标准曲线得二氧化硫含量(μg)。

3.6 计算

3.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- V_0 ——标准采样体积, L;
- V——采样体积, L;
- t——采样点的温度, °C;
- P——采样点的大气压, kPa。

3.6.2 按公式(3)计算空气中二氧化硫的浓度:

$$C = \frac{10m}{V_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- C——空气中二氧化硫的浓度, mg/m³;
- m——测得样品溶液中二氧化硫的含量(减去样品空白), μg ;
- V_0 ——标准采样体积, L。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为 $0.075\mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ （以采集 7.5L 空气样品计）。测定范围为 $0.075\sim 2.0\mu\text{g}/\text{ml}$ ；相对标准偏差为 $3.6\%\sim 6.8\%$ 。

3.7.2 本法的平均采样效率为 98%。

3.7.3 加入氨基磺酸以消除二氧化氮的干扰。加入 EDTA 二钠和磷酸可消除一些金属元素的干扰。延长放置时间可消除臭氧的干扰。氨、硫化物和醛类不干扰。

3.7.4 在配制吸收液时，应戴防护手套操作。若皮肤接触此溶液，必须立即用水冲洗。

3.7.5 甲醛如有沉淀不能使用。

4 二氧化硫的甲醛缓冲液—盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

4.1 原理

空气中二氧化硫用甲醛缓冲液采集，生成稳定的羧甲基磺酸，加氢氧化钠后释放出二氧化硫，与盐酸副玫瑰苯胺反应生成红色化合物，于 575nm 波长下测量吸光度，进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 多孔玻板吸收管。

4.2.2 空气采样器，流量 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。

4.2.3 具塞比色管，25ml。

4.2.4 分光光度计，575nm。

4.3 试剂

实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。

4.3.1 磷酸， $\rho_{25} = 1.68\text{g}/\text{ml}$ 。

4.3.2 氢氧化钠溶液，40g/L。

4.3.3 吸收液，甲醛缓冲液：称取 1.82g 环己二胺四乙酸，溶于 10ml 氢氧化钠溶液，用水稀释至 100ml，置于冰箱内保存。取 20ml 此液和 5.3ml 甲醛、2.04g 邻苯二甲酸氢钾，用水稀释至 100ml，置于冰箱内保存。临用前，再用水稀释 100 倍。

4.3.4 磷酸溶液：41% (v/v)。

4.3.5 氨基磺酸溶液，3g/L。

4.3.6 盐酸副玫瑰苯胺溶液：精确称取 0.2g 盐酸副玫瑰苯胺盐酸盐，溶于 100ml 盐酸 (1mol/L) 中。吸取 20ml 此液于 250ml 容量瓶中。加入 200ml 磷酸溶液，用水稀释至刻度。放置 24h 后使用。可稳定 4 个月。

4.3.7 标准溶液：称取 0.15g 偏亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 或 0.2g 亚硫酸钠，溶于 250ml 吸收液中。标定其准确浓度后，为标准贮备液。标定方法见上法。再用吸收液稀释成 $4.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 二氧化硫标准溶液，置于 4°C 冰箱内可稳定 1 个月。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 短时间采样：在采样点，用 1 只装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 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，置清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可稳定 15d。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理：用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次。取 4.0ml 于具塞比色管中，加入 6ml 吸

收液,混匀,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。

4.5.2 标准曲线的绘制:在7只具塞比色管中,分别加入0.0、1.50、2.00、2.50、4.00ml 二氧化硫标准溶液,各加吸收液至10.0ml,配成0.0、0.60、0.80、1.00、1.60 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 二氧化硫标准系列。向各标准管加入1.0ml 氨基磺酸溶液,摇匀,放置10min。加1.0ml 氢氧化钠溶液。迅速将此溶液倒入装有3ml 盐酸副玫瑰苯胺溶液的具塞比色管中,塞好塞子,混匀。在 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 水浴中反应15min。取出,于575nm 波长下,以水作参比测量吸光度,每个浓度重复测定3次,以测得的吸光度均值对相应的二氧化硫浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定:用测定标准管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硫的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

4.6 计算

4.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按公式(4)计算空气中二氧化硫的浓度:

$$C = \frac{10c}{V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中二氧化硫的浓度, mg/m^3 ;

c——测得样品溶液中二氧化硫的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

10——样品的总体积,ml;

V_0 ——标准采样体积,L。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为0.45 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。最低检出浓度为0.6 mg/m^3 (以采集7.5L 空气样品计)。测定范围为0.45~1.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$;平均相对标准偏差 $<5.0\%$ 。

4.7.2 本法的平均采样效率 $>99\%$ 。

4.7.3 显色剂加入方式对吸光度影响很大,一定要按本操作步骤进行。

4.7.4 氧化氮的干扰用氨基磺酸消除;15 μg 以下的 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 不干扰测定;0.5 μgCr^{6+} 即可引起褪色,故应避免用铬酸洗液洗涤玻璃仪器。

5 三氧化硫和硫酸的离子色谱法

5.1 原理

空气中三氧化硫和硫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。

5.2 仪器

5.2.1 多孔玻板吸收管。

5.2.2 空气采样器,流量0~3L/min。

5.2.3 微孔滤膜,孔径0.2 μm 。

5.2.4 过滤装置。

5.2.5 具塞刻度试管,5ml。

5.2.6 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;

流动相:吸收液;

流动相流量:1.5ml/min。

5.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂为分析纯。

5.3.1 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。

5.3.2 标准溶液:称取 0.1776g 硫酸钾(于 110℃ 干燥 2h),溶于水,定量转移入 1 000ml 容量瓶中,稀释至刻度。贮存在塑料瓶中。此溶液为 100μg/ml 标准贮备液。临用前,用吸收液稀释成 10.0μg/ml 硫酸标准溶液。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 短时间采样: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。

5.4.2 样品空白:将装有 5.0ml 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,封闭吸收管的进出气口,在清洁的容器中运输和保存;在室温下样品可保存 7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 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,经微孔滤膜过滤后,加入具塞刻度试管中,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。

5.5.2 标准曲线的绘制:取 4 只具塞刻度试管,分别加入 0.0、0.50、1.00、2.00ml 硫酸标准溶液,各加吸收液至 5.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、4.0μg/ml 硫酸标准系列。参照仪器操作条件,将离子色谱仪调节至最佳测定条件,流动相流量为 1.5ml/min,进样 50μl,分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以峰高或峰面积对相应的硫酸浓度(μg/ml)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,测得样品峰高或峰面积值后,由标准曲线得硫酸的浓度(μg/ml)。

5.6 计算

5.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式(5)计算空气中硫酸的浓度:

$$C = \frac{5c}{V_0} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

C——空气中硫酸的浓度,mg/m³;

5——吸收液的体积,ml;

c——测得样品溶液中硫酸的浓度(减去样品空白),μg/ml;

V₀——标准采样体积,L。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.46μg/ml;最低检出浓度为 0.15mg/m³(以采集 15L 空气样品计)。测定范围为 0.46~4μg/ml;相对标准偏差为 2.6%~5.5%。

5.7.2 本法的采样效率为 92%~99%。

5.7.3 本法可以同时测定空气中的 HF、HCl 和 H₂SO₄。若单独检测硫酸雾时,用微孔滤膜采样,用 5.0ml 水洗脱,过滤后测定。

5.7.4 色谱柱可用同类型的柱。

6 三氧化硫和硫酸的氯化钡比浊法

6.1 原理

空气中三氧化硫和硫酸雾用微孔滤膜采集,用水洗脱后,与氯化钡反应生成硫酸钡;在 420nm 波长下测量吸光度,进行定量。

6.2 仪器

- 6.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 μ m。
- 6.2.2 采样夹,滤料直径为 40mm。
- 6.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径为 25mm。
- 6.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。
- 6.2.5 具塞比色管,10ml。
- 6.2.6 分光光度计,420nm。

6.3 试剂

实验用水为无硫酸根的蒸馏水,试剂为分析纯。

- 6.3.1 盐酸, $\rho_{20} = 1.18\text{g/ml}$ 。
- 6.3.2 氯化钡溶液:称取 5g 氯化钡,溶于水中,加入 0.4ml 盐酸,加水至 100ml。
- 6.3.3 混合试剂:混合乙醇(95%v/v):氯化钡溶液:乙二醇(或丙三醇)=1:2:1。
- 6.3.4 标准溶液:准确称取 0.1776g 硫酸钾(在 105 $^{\circ}$ C 干燥 2h),溶于水,并定量转移入 100ml 容量瓶中,用水稀释至刻度。此液为 1.0mg/ml 标准储备液。临用前,用水稀释成 50.0 μ g/ml 硫酸标准溶液。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

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 6.4.1 短时间采样:在采样点,将装好微孔滤膜的采样夹,以 5L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 6.4.2 长时间采样:在采样点,将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 6.4.3 个体采样:在采样点,将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹,佩戴在采样对象的前胸上部,尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 6.4.4 样品空白:将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点,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,将滤膜的采样面朝里对折 2 次后,置于具塞比色管内运输和保存。样品在室温下可保存 3d。

6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理:向装有采过样的滤膜的具塞比色管中加入 10.0ml 水,振摇;放置 5min,摇匀。取 5.0ml 样品溶液置另一具塞比色管中,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 6.5.2 标准曲线的绘制:取 7 只具塞比色管,分别加入 0.0、0.10、0.20、0.60、1.00、1.40、2.00ml 硫酸标准溶液,各加水至 5.0ml,配成 0.0、5.0、10.0、30.0、50.0、70.0、100 μ g 硫酸标准系列。向各标准管加入 2ml 混合试剂,轻轻摇匀后,放置 5min。于 420nm 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硫酸含量(μ g)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,由标准曲线得硫酸含量(μ g)。

6.6 计算

- 6.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按公式(6)计算空气中三氧化硫或硫酸的浓度:

$$C = \frac{2m}{V_0} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

C——空气中硫酸的浓度,mg/m³;乘 0.82 即为三氧化硫的浓度。

m——测得样品溶液中硫酸的含量(减去样品空白),μg;

V₀——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 1μg/ml;最低检出浓度为 0.13mg/m³(以采集 75L 空气样品计)。测定范围为 1~20μg/ml;相对标准偏差为 2.2%~6.0%。

6.7.2 样品和标准各管的操作条件要一致;加混合试剂时要慢;测定前应将各管重新摇匀。

7 硫化氢的硝酸银比色法

7.1 原理

空气中硫化氢用多孔玻板吸收管采集,与硝酸银反应生成黄褐色硫化银胶体溶液,比色定量。

7.2 仪器

7.2.1 多孔玻板吸收管。

7.2.2 空气采样器,流量 0~3L/min。

7.2.3 具塞比色管,10ml。

7.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

7.3.1 硫酸,ρ₂₀ = 1.84g/ml。

7.3.2 吸收液:溶解 2g 亚砷酸钠于 100ml 碳酸铵溶液(50g/L)中,用水稀释至 1 000ml。

7.3.3 淀粉溶液,10g/L:溶解 1g 可溶性淀粉于 10ml 冷水中,搅匀后,慢慢倒入 90ml 沸水中,边加边搅拌,煮沸 1min;放冷。

7.3.4 硝酸银溶液,10g/L:溶解 1g 硝酸银于 90ml 水中,加入 10ml 硫酸。放置过程中如有沉淀产生,需过滤。

7.3.5 硫代硫酸钠溶液:称取 25g 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃ · 5H₂O),溶于煮沸放冷的水中,转移入 1 000ml 容量瓶中,加 0.4g 氢氧化钠,加水至刻度。

标定:准确称取 0.1500g 碘酸钾(优级纯,于 105℃干燥 30min)于 250ml 碘量瓶中,加 100ml 水,加热溶解;放冷后,加入 3g 碘化钾和 10ml 冰乙酸,生成碘;迅速用硫代硫酸钠溶液滴定,直至颜色变成微黄,加入 1ml 淀粉溶液,继续滴定至蓝色褪去。用式(7)计算硫代硫酸钠的浓度:

$$C = \frac{m}{0.03567v} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

m——碘酸钾的质量, g;

v——硫代硫酸钠的用量, ml。

7.3.6 标准溶液:取 6.0ml 硫代硫酸钠溶液(0.1mol/L)于 100ml 容量瓶中,用煮沸放冷的水稀释至刻度。此溶液相当于 0.20mg/ml 硫化氢标准贮备液。临用前,用吸收液稀释成 20.0μg/ml 硫化氢标准溶液。

7.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

7.4.1 短时间采样:在采样点,串联2只各装有10.0ml吸收液的多孔玻板吸收管,以0.5L/min流量采集15min空气样品。

7.4.2 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,封闭吸收管的进出气口,置于清洁的容器内运输和保存。样品至少可保存5d。

7.5 分析步骤

7.5.1 样品处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁3次。前后管各取5.0ml吸收液于具塞比色管中,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。

7.5.2 标准曲线的绘制:取10只具塞比色管,分别加入0.0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、1.00ml硫化氢标准溶液,各加吸收液至5.0ml,配成0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、14.0、16.0、20.0 μg 硫化氢标准系列。向各标准管加入0.2ml淀粉溶液,摇匀;加入1.0ml硝酸银溶液。摇匀,放置5min,供比色。

7.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作步骤操作样品溶液和样品空白溶液,用目视比色法与标准系列比色,得硫化氢含量(μg)。

7.6 计算

7.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。

7.6.2 按式(8)计算空气中硫化氢的浓度。

$$C = \frac{2(m_1 + m_2)}{V_0} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

C——空气中硫化氢的浓度,mg/m³;

m₁, m₂——测得前后管样品中硫化氢的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——标准采样体积,L。

7.7 说明

7.7.1 本法的检出限为0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为0.53mg/m³(以采集7.5L空气样品计)。测定范围为0.4~4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。平均相对标准偏差为3.4%。

7.7.2 硫化物对测定有干扰。

8 二硫化碳的二乙胺分光光度法

8.1 原理

空气中二硫化碳用活性炭管采集,用苯解吸后,二硫化碳与二乙胺和铜离子反应生成黄棕色二乙氨基二硫代甲酸铜;在435nm波长下测量吸光度,进行定量。

8.2 仪器

8.2.1 活性炭管:溶剂解吸型,内装100mg/50mg活性炭。

8.2.2 空气采样器,流量0~500ml/min。

8.2.3 溶剂解吸瓶,10ml。

8.2.4 分光光度计,435nm。

8.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

8.3.1 氨水,分析纯, $\rho_{25} = 0.9\text{g}/\text{ml}$ 。

8.3.2 苯,分析纯。

8.3.3 硫酸铜乙醇溶液:0.01g硫酸铜溶于20ml水,用95%(v/v)乙醇稀释至100ml。

8.3.4 显色剂:称取 0.5g 盐酸二乙胺,加 20.0ml 硫酸铜乙醇溶液和 0.4ml 氨水,溶解后,加 95%(v/v) 乙醇稀释至 100ml。

8.3.5 标准溶液:于 25ml 容量瓶中加入 10ml 苯,准确称量,加数滴二硫化碳,再准确称量,加苯至刻度,混匀,由 2 次称量之差计算溶液中二硫化碳的含量,为标准贮备液。置 4℃ 冰箱内保存。临用前,用苯稀释成 50μg/ml 二硫化碳标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

8.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

8.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管的两端,以 200ml/min 流量采集 15min 空气样品。

8.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管的两端,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。

8.4.3 个体采样:在采样点,打开活性炭管的两端,佩戴在采样对象的前胸上部,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。

8.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后立即封闭两端,置清洁容器内运输和保存。样品在 4℃ 冰箱内可保存 7d。解吸后应尽快测定。

8.5 分析步骤

8.5.1 样品处理:将采过样的前后两段活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中,各加 5.0ml 苯,振摇 1min,解吸 30min。取 0.5ml 苯解吸液,加 4.5ml 显色液,供测定。若解吸液中待测物的浓度超过测定范围,可用苯稀释后测定范围,计算时乘以稀释倍数。

8.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞比色管,分别加入 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5ml 二硫化碳标准溶液,加苯至 0.5ml,配成 0.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0μg 二硫化碳标准系列。各加 4.5ml 显色剂。摇匀,放置 15min。于 435nm 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二硫化碳含量(μg)绘制标准曲线。

8.5.3 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,由标准曲线得二硫化碳含量(μg)。

8.6 计算

8.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。

8.6.2 按式(9)计算空气中二硫化碳的浓度。

$$C = \frac{10(m_1 + m_2)}{V_0 D} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

C——空气中二硫化碳的浓度,mg/m³;

m₁, m₂——测得前后段样品溶液中二硫化碳的含量(减去样品空白),μg;

V₀——标准采样体积,L;

D——解吸效率,%。

8.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

8.7 说明

8.7.1 本法的检出限为 0.4μg/ml;最低检出浓度为 1.3mg/m³(以采集 3L 空气样品计)。测定范围为 0.4~5μg/ml;相对标准偏差为 1.5%~10%。

8.7.2 本法的平均采样效率为 94.4%。100mg 活性炭的穿透容量为 2.6mg。平均解吸效率为 89%。每批活性炭管应做解吸效率。

8.7.3 二乙胺与乙醇的质量很重要,标准系列的第一管应无色。

8.7.4 硫代乙酸有干扰。在活性炭管前接一个装乙酸铅棉花的玻璃管,可消除干扰。

9 二硫化碳的溶剂解吸—气相色谱法

9.1 原理

空气中二硫化碳用活性炭管采集,用苯解吸,经 OV-17 色谱柱分离后,用火焰光度检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

9.2 仪器

- 9.2.1 活性炭管,溶剂解吸型,100mg/50mg 活性炭。
- 9.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/min。
- 9.2.3 溶剂解吸瓶,5ml。
- 9.2.4 微量注射器,10 μ l、1 μ l。
- 9.2.5 气相色谱仪,火焰光度检测器(394nm 滤光片)。

仪器操作参考条件

色谱柱:1.5m \times 4mm,OV-17:Chromosorb W=2:100;

柱温:50 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:150 $^{\circ}$ C;

检测室温度:150 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:20ml/min。

9.3 试剂

- 9.3.1 苯,分析纯,无干扰杂质峰。
- 9.3.2 无水硫酸钠,分析纯,在 200 $^{\circ}$ C 干燥 2h。
- 9.3.3 OV-17,色谱固定相。
- 9.3.4 Chromosorb W,色谱担体,60~80 目。
- 9.3.5 标准溶液:于 25ml 容量瓶中加入 10ml 苯,精确称量后加 1 滴二硫化碳,再精确称量,加苯至刻度。由 2 次称量之差计算出二硫化碳的浓度,为标准贮备液。置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱内保存。临用前,用苯稀释成 10.0 μ g/ml 二硫化碳标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

9.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 9.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管的两端,以 200ml/min 流量采集 15min 空气样品。
- 9.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管的两端,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 9.4.3 个体采样:在采样点,打开活性炭管的两端,佩戴在采样对象的前胸上部,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 9.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后立即封闭两端,置清洁容器内运输和保存。样品在 4 $^{\circ}$ C 冰箱内可保存 7d。解吸后应尽快测定。

9.5 分析步骤

- 9.5.1 样品处理:将采过样的前后两段活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中,各加 5.0ml 苯,振摇 1min,解吸 30min。供测定。若解吸液中待测物的浓度超过测定范围,可用苯稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 9.5.2 标准曲线的绘制:取 5 只溶剂解吸瓶,分别加入 0.0、0.50、1.0、2.0、3.0ml 二硫化碳标准溶液,各加苯至 5.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0 μ g/ml 二硫化碳标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,各标准管取 1.0 μ l 进样,测量峰高或峰面积,每个浓度重复测定 3 次,以峰高或峰面积均值对相应的二硫化碳浓度(μ g/ml)绘制标准曲线。
- 9.5.3 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,由标准曲线得二硫化碳浓度(μ g/ml)。

9.6 计算

- 9.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。
- 9.6.2 按式(10)计算空气中二硫化碳的浓度。

$$C = \frac{5(c_1 + c_2)}{V_0} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

C——空气中二硫化碳的浓度,mg/m³;

5——解吸液的体积,ml;

c₁,c₂——测得前后段样品中二硫化碳的浓度(减去样品空白),μg/ml;

V₀——标准采样体积,L。

9.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

9.7 说明

9.7.1 本法的检出限为 0.01μg/ml;最低检出浓度为 0.02mg/m³(以采集 3L 空气样品计)。测定范围为 0.01~6μg/ml;相对标准偏差为 0.8%~4.8%。

9.7.2 本法的平均采样效率为 94.4%。100mg 活性炭的穿透容量>2.6mg。本法的平均解吸效率为 89%。

9.7.3 本法也可以采用相应的毛细管色谱柱。

9.7.4 硫化氢和硫代乙酸不干扰测定。

10 六氟化硫和硫酰氟的直接进样—气相色谱法

10.1 原理

空气中的六氟化硫和硫酰氟用注射器采集,直接进样,六氟化硫经癸二酸异二辛酯柱分离,热导检测器检测;硫酰氟经聚三氟氯乙烯蜡柱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

10.2 仪器

10.2.1 注射器,100ml,50ml,1ml。

10.2.2 气相色谱仪

仪器操作参考条件

色谱柱 1(用于六氟化硫):2m×4mm,癸二酸异二辛酯:Porapak Q=2:100,与柱长 1m 的 6402 硅胶柱串联。

检测器:热导检测器。

柱温:64℃。

汽化室温度:75℃。

检测室温度:75℃。

载气(氢气)流量:15ml/min。

色谱柱 2(用于硫酰氟):3m×4mm,聚三氟氯乙烯蜡:401 有机担体=2:100。

检测器:电子捕获检测器。

柱温:60℃。

汽化室温度:180℃。

检测室温度:180℃。

载气(高纯氮)流量:50ml/min。

10.3 试剂

10.3.1 癸二酸异二辛酯和聚三氟氯乙烯蜡,色谱固定液。

10.3.2 Porapak Q 和 401 有机担体,色谱担体,60~80 目。

10.3.3 6402 硅胶,80~100 目。

10.3.4 标准气。

10.3.4.1 六氟化硫标准气:取一定量的六氟化硫(色谱纯,在 20℃时,1ml 六氟化硫气体为 6.08mg)注入

100ml 注射器中,用清洁空气稀释至 100ml,配成 100 μ g/ml 标准气。或用国家认可的标准气配制。

10.3.4.2 硫酰氟标准气:取一定量的硫酰氟纯气(在 20 $^{\circ}$ C 时,1ml 硫酰氟为 4.252mg),注入 100ml 注射器中,用清洁空气稀释至 100ml,配成 0.1 μ g/ml 标准气。或用国家认可的标准气配制。

10.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

10.4.1 样品采集:在采样点,用空气样品抽洗 100ml 注射器 3 次,然后抽 100ml 空气样品,用橡胶帽封闭注射器口,垂直放置,置清洁的容器内运输和保存。

10.4.2 样品空白:注射器应在样品采集前,用氮气或清洁空气充满收集器带至现场,并随样品一起储存和运输。

样品应当天尽快测定。

10.5 分析步骤

10.5.1 样品处理:将采过样的注射器放在测定标准系列的同样环境中,供测定。若样品气中待测物的浓度超过测定范围,可用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

10.5.2 标准曲线的绘制:用清洁空气稀释标准气成 0.0、3.0、6.0、10.0 μ g/ml 六氟化硫的标准系列,0.0、0.01、0.03、0.05 μ g/ml 硫酰氟的标准系列,参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,六氟化硫进样 1.0ml,硫酰氟进样 0.4ml,分别测定各标准管,每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的六氟化硫或硫酰氟含量(μ g)绘制标准曲线。

10.5.3 样品测定:用测定标准管的操作条件测定样品气和样品空白气,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得六氟化硫或硫酰氟含量(μ g)。

10.6 计算

10.6.1 按式(11)计算空气中六氟化硫或硫酰氟的浓度。

$$C = \frac{m}{V} \times 1000 \dots \dots \dots (11)$$

式中:

C——空气中六氟化硫或硫酰氟的浓度,mg/m³;

m——测得的六氟化硫或硫酰氟的含量(减去样品空白), μ g;

V——进样体积,ml。

10.6.2 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

10.7 说明

本法的最低检出浓度:六氟化硫为 1 630mg/m³(以进样 1ml 计),硫酰氟为 0.04mg/m³(以进样 0.4ml 计)。测定范围:六氟化硫为 1 630~10 000mg/m³,硫酰氟为 0.04~50mg/m³ 相对标准偏差分别为 2.3% 和 1.1%。

11 氯化亚砷的硫氰酸汞分光光度法

11.1 原理

空气中的氯化亚砷被四氯化碳吸收后,经氢氧化钠溶液提取,游离出氯离子,与硫氰酸汞作用置换出硫氰酸根,与铁离子作用生成红色,于 460nm 波长处比色定量。

11.2 仪器

11.2.1 多孔玻板吸收管。

11.2.2 空气采样器,流量 0~1L/min。

11.2.3 具塞比色管,25ml。

11.2.4 分光光度计,460nm。

11.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

11.3.1 吸收液:四氯化碳。

11.3.2 硫氰酸汞乙醇溶液:取 0.4g 硫氰酸汞,溶于 100ml 无水乙醇中。

11.3.3 硫酸铁铵溶液,120g/L:溶解 12g 硫酸铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 于适量水中,加 40ml 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$),用水稀释至 100ml,如有沉淀应过滤。

11.3.4 氢氧化钠溶液,4g/L。

11.3.5 标准溶液:于 50ml 容量瓶中,加入少量四氯化碳,准确称量后,加入约 0.1ml 氯化亚砷,再准确称量,用四氯化碳稀释至刻度,摇匀。由 2 次称量之差计算出氯化亚砷的浓度,为标准贮备液,置于冰箱中保存。临用前,用四氯化碳稀释成 $20.0\mu\text{g/ml}$ 氯化亚砷标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

11.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

11.4.1 短时间采样:在采样点,用 1 只装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 0.5L/min 流量采集 15min 空气样品。

11.4.2 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。

采样后立即封闭进出气口,置于清洁容器内运输和保存。应尽快测定。

11.5 分析步骤

11.5.1 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,将吸收液转移至具塞比色管中,加 10ml 氢氧化钠溶液,振摇 200 次,静置分层,取上清液 5.0ml 放入另一具塞比色管中。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。

11.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞比色管,分别加入 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 氯化亚砷标准溶液,加吸收液至 5.0ml,配成 0、20、40、60、80 和 $100\mu\text{g}$ 氯化亚砷的标准系列。向各管加入 10ml 氢氧化钠溶液,振摇 200 次,静置分层,取上清液 5.0ml 放入另一具塞比色管中。加入 1ml 硫酸铁铵溶液,混匀。再加入 1.5ml 硫氰酸汞溶液,混匀。用水稀释至 10ml,混匀。放置 20min 后,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亚砷含量(μg)绘制标准曲线。

11.5.3 样品测定:用测定标准系列的条件测定样品和样品空白吸收液,测得吸光度值后,由标准曲线得氯化亚砷的含量(μg)。

11.6 计算

11.6.1 按式(2)将采样体积换算成标准采样体积。

11.6.2 按式(12)计算空气中氯化亚砷的浓度:

$$C = \frac{m}{V_0} \dots\dots\dots (12)$$

式中:

C——空气中氯化亚砷的浓度, mg/m^3 ;

m——测得样品溶液中氯化亚砷含量(减去样品空白), μg ;

V_0 ——标准采样体积,L。

11.7 说明

11.7.1 本法的检出限为 $1.0\mu\text{g/ml}$;最低检出浓度为 1.3mg/m^3 (按采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 $1\sim 10\mu\text{g/ml}$ 。相对标准偏差为 $2.0\%\sim 3.8\%$ 。

11.7.2 本法的采样效率为 $95.5\%\sim 99.0\%$ 。

11.7.3 样品呈色后可保持 2h。

11.7.4 以四氯化碳为吸收液,采集空气中氯化亚砷时,可消除与其共存的二氧化硫及氯化氢的干扰。

11.7.5 采样后,应尽快将吸收液转移至具塞比色管中,并立即用氢氧化钠溶液提取,取上清液保存,至少可保存 11d。
