

C 52



GBZ/T160.49-2004

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.49—2004

20042205

工作场所空气中 硫醇类化合物的测定方法

Methods for determination of mercaptans
in the air of workplace



2004年5月21日发布

2004年12月1日实施

中华人民共和国卫生部 发布

GBZ/T 160.49—2004

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醇类化合物[包括甲硫醇(Methyl mercaptan)、乙硫醇(Ethyl mercaptan)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 17064-1997。

本标准首次发布于1997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:天津市疾病预防控制中心、四川省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:扈健、刘黛莉、武皋绪和赵承礼。

工作场所空气中 硫醇类化合物的测定方法

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中硫醇类化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中硫醇类化合物浓度的测定。

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 甲硫醇和乙硫醇的溶剂洗脱—气相色谱法

3.1 原理

空气中的甲硫醇和乙硫醇用浸渍玻璃纤维滤纸采集，盐酸溶液洗脱，二氯甲烷提取后进样，经色谱柱分离，火焰光度检测器检测，以保留时间定性，峰面积方根定量。

3.2 仪器

3.2.1 浸渍玻璃纤维滤纸：将玻璃纤维滤纸放入乙酸汞溶液中浸透，取出在暗处晾干。

3.2.2 采样夹，滤料直径40mm。

3.2.3 小型塑料采样夹，滤料直径25mm。

3.2.4 空气采样器，流量0~3L/min。

3.2.5 分液漏斗，30ml。

3.2.6 注射器，50ml。

3.2.7 血清瓶，100ml。

3.2.8 具塞试管，5ml。

3.2.9 微量注射器，10 μ l。

3.2.10 气相色谱仪，火焰光度检测器。

仪器操作条件

色 谱 柱：3m \times 4mm 玻璃柱，经磷酸溶液（10mol/L）浸泡过夜。 β , β -氧二丙腈:201 红色硅烷化担体 = 25:100;

柱 温：75 $^{\circ}$ C；

汽化室温度：110 $^{\circ}$ C；

检测室温度：110 $^{\circ}$ C；

载气（氮气）流量：60ml/min。

3.3 试剂

3.3.1 盐酸， $\rho_{20}=1.18$ g/ml。

3.3.2 乙酸汞溶液，50g/L，临用前配制。

3.3.3 盐酸溶液，4mol/L：100ml 盐酸加入200ml水中。

3.3.4 二氯甲烷，色谱鉴定无干扰杂质峰。

3.3.5 β , β -氧二丙腈，色谱固定液。

3.3.6 201红色硅烷化担体，60~80目。

3.3.7 标准溶液：

3.3.7.1 甲硫醇标准溶液：于100ml 血清瓶（盖内衬塑料膜）中，加入100ml 二氯甲烷，用50ml 注

射器准确取30ml 甲硫醇气体（在20℃时，1ml 甲硫醇气体为2.0mg），注入二氯甲烷中，溶解；此溶液为0.60mg/ml 标准贮备液。置冰箱内保存。临用前，用二氯甲烷稀释成10.0μg/ml 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

3.3.7.2 乙硫醇标准溶液：在50ml 容量瓶中，加入约20ml 二氯甲烷，准确称量后，加入1 滴乙硫醇纯品，再准确称量，振摇溶解，加二氯甲烷至刻度，由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用二氯甲烷稀释成10.0μg/ml 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 短时间采样：在采样点，将装好浸渍玻璃纤维滤纸的采样夹，以1L/min 流量采集5min 空气样品。

3.4.2 长时间采样：在采样点，将装好浸渍玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹，以1L/min 流量采集2~4h 空气样品。

3.4.3 个体采样：在采样点，将装好浸渍玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹，佩戴在采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以1L/min 流量采集2~4h 空气样品。

采样后，将滤纸的接尘面朝里对折2 次后，置清洁容器内避光运输和保存。样品在室温下避光保存可稳定7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将装好浸渍玻璃纤维滤纸的采样夹至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

3.5.2 样品处理：将采过样的浸渍玻璃纤维滤纸放入已装有10ml 盐酸溶液和10ml 二氯甲烷的分液漏斗中，立即塞好塞子，振摇1min，不要放气。待两相分开后，取1.0ml 二氯甲烷提取液置具塞试管中，供测定。若浓度超过测定范围，用二氯甲烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：用二氯甲烷稀释标准溶液成0.0、0.5、1.0、3.0和5.0μg/ml 甲硫醇或乙硫醇标准系列。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1.0ml，分别测定各标准系列。每个浓度重复测定3 次。以测得的峰面积均值平方根对相应的甲硫醇或乙硫醇浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

3.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照提取液，测得的样品峰面积平方根值减去空白对照的峰面积平方根值后，由标准曲线得甲硫醇或乙硫醇浓度(μg/ml)。

3.6 计算

3.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积：

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots (1)$$

式中：V₀ — 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）计算空气中甲硫醇或乙硫醇的浓度：

$$C = \frac{10c}{V_0 D} \dots\dots (2)$$

式中：C—空气中甲硫醇或乙硫醇的浓度，mg/m³；

10—提取液的总体积，ml；

c—测得样品溶液中甲硫醇或乙硫醇的浓度，μg/ml；

V₀—标准采样体积，L；

D—洗脱和提取效率，%。

3.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度为0.13 mg/m^3 （以采集15L空气样品计）。测定范围为0.2~5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差为1.6%~3.9%。

3.7.2 本法的采样效率为93.5%~100%。洗脱提取效率为90.2%~94.6%。每批滤膜必须测定其洗脱效率。

3.7.3 硫化氢不干扰测定。

3.7.4 本法可以采用相应的毛细管色谱柱。

4 乙硫醇的对氨基二甲基苯胺分光光度法

4.1 原理

空气中的乙硫醇用浸渍玻璃纤维滤纸采集，乙酸汞溶液解吸后，在强酸性溶液和三氯化铁存在下，与对氨基二甲基苯胺反应，生成红色络合物，在500nm 波长下测定吸光度，进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 浸渍玻璃纤维滤纸：将超细玻璃纤维滤纸放入乙酸汞溶液中浸透，取出在暗处晾干。

4.2.2 采样夹，滤料直径40mm。

4.2.3 小型塑料采样夹，滤料直径25mm。

4.2.4 空气采样器，流量0~3L/min。

4.2.5 具塞比色管，25ml。

4.2.6 分光光度计。

4.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

4.3.1 盐酸， $\rho_{20}=1.18\text{g}/\text{ml}$ 。

4.3.2 硝酸， $\rho_{20}=1.42\text{g}/\text{ml}$ 。

4.3.3 洗脱液：称取50g 乙酸汞，溶于400ml 水，加入25ml冰乙酸，用水稀释至1L，若有沉淀，过滤后使用。

4.3.4 三氯化铁溶液：称取67.6g 三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水并稀释至500ml；另取72ml 浓硝酸，加入200ml 水中，并稀释至500ml；然后将两溶液混合。

4.3.5 对氨基二甲基苯胺溶液：称取0.3g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐，溶于300ml 盐酸中，避光保存。

4.3.6 显色剂：临用前，将1 体积三氯化铁溶液和3 体积对氨基二甲基苯胺溶液混合均匀。

4.3.7 标准溶液：在50ml 量瓶中，加入约20ml 洗脱液，准确称量后，加入1 滴乙硫醇纯品，再准确称量，振摇溶解，加洗脱液至刻度，由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用洗脱液稀释成10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 乙硫醇标准溶液。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 短时间采样：在采样点，将装好浸渍玻璃纤维滤纸的采样夹，以1L/min 流量采集15min 空气样品。

4.4.2 长时间采样：在采样点，将装好浸渍玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹，以1L/min 流量采集2~4h 空气样品。

4.4.3 个体采样：在采样点，将装好浸渍玻璃纤维滤纸的小型塑料采样夹，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2~4h 空气样品。

采样后，将滤纸的接尘面朝里对折后，置具塞比色管内避光运输和保存。样品在室温下避光保存可稳定7d。

4.5 分析步骤

4.5.1 对照试验：将装好浸渍玻璃纤维滤纸的采样夹至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其

余操作同样品，作为样品的空白对照。

4.5.2 样品处理：向装有浸渍玻璃纤维滤纸的具塞比色管中，加入10.0ml 洗脱液，洗脱15min。洗脱液供测定。若浓度超过测定范围，用洗脱液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.3 标准曲线的绘制：取7只具塞比色管，分别加入0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 标准溶液，各加洗脱液至10.0ml，配成0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μg 乙硫醇标准系列。向各标准管加入2ml 显色剂，在旋涡混合器上混匀，放置30min。在500nm 波长下测定吸光度，每个浓度重复测定3 次，以测得的吸光度均值对乙硫醇含量(μg)绘制标准曲线。

4.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照洗脱液；测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得乙硫醇含量(μg)。

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）计算空气中乙硫醇的浓度：

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

式中：C — 空气中乙硫醇的浓度， mg/m^3 ；
m — 测得洗脱液中乙硫醇含量， μg ；
V₀ — 标准采样体积，L；
D — 洗脱效率，%。

4.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为2.5 μg ，最低检出浓度为0.3 mg/m^3 （以采集15L空气样品计）。测定范围为5~50 μg ，相对标准偏差为1.8%~5.2%。

4.7.2 本法的采样效率为93.5%~100%。平均洗脱效率为97.3%。每批滤膜必须测定其洗脱效率。

4.7.3 标准和样品加显色剂后，若有浑浊现象，需过滤后测定。