

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 006—2021

工作场所空气中甲基叔丁基醚的 溶剂解吸-气相色谱法

Methyl tert-butyl ether in workplace air by solvent desorption-gas chromatography

2021-04-19 发布

2021-05-01 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。

本技术指南起草单位：广东省职业病防治院。

工作场所空气中甲基叔丁基醚的溶剂解吸-气相色谱法

1 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学因素甲基叔丁基醚的溶剂解吸-气相色谱法。

本技术指南适用于工作场所空气中蒸气态的甲基叔丁基醚浓度测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南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技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

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

GBZ/T 300.1 工作场所空气有毒物质测定 第1部分：总则

3 原理

空气中蒸气态的甲基叔丁基醚用活性炭管采集，二硫化碳解吸后进样，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，测定峰面积或峰高，由外标标准曲线法定量。

4 仪器设备与材料

- 4.1 活性炭管：溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭。
- 4.2 空气采样器：满足 0.05~0.2L/min 的流量。
- 4.3 样品瓶：2mL，盖内衬聚四氟乙烯膜。
- 4.4 精密微量注射器：10 μ L、50 μ L、100 μ L、250 μ L、500 μ L。
- 4.5 容量瓶：2mL、10mL。
- 4.6 分析天平：感量 0.01mg。
- 4.7 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。

5 试剂

- 5.1 甲基叔丁基醚(C₅H₁₂O)，色谱纯。
- 5.2 二硫化碳(CS₂)，色谱纯。
- 5.3 标准储备溶液：10mL 容量瓶中加入少量二硫化碳，准确称量后，加入一定量（不得少于 10mg）的甲基叔丁基醚，再准确称量，用二硫化碳定容，由称量之差计算溶液的浓度。
- 5.4 标准应用溶液：准确吸取一定量的甲基叔丁基醚标准储备溶液至 10mL 容量瓶，用二硫化碳定容至刻度，配制成浓度为 10.0mg/mL 的甲基叔丁基醚标准应用溶液。

6 样品的采集、运输和保存

6.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.2 短时间采样

以 0.2L/min 流量，采集 15min 空气样品。

6.3 长时间采样

以 0.05L/min 流量，采集 2h~8h 空气样品。

6.4 样品空白

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 采样后，立即封闭活性炭管两端，与样品空白一起置清洁容器中运输和保存。室温下样品可稳定保存 8d，在 4℃ 下样品可稳定保存 15d。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

- a) 色谱柱：30m×0.32mm×0.5μm，硝基对苯二甲酸改性的聚乙二醇毛细管色谱柱（FFAP）；
- b) 柱温：40℃，保持 5.00 分钟，以 30℃/min 升至 160℃，保持 3.00min；
- c) 进样口温度：250℃；
- d) 进样模式：分流模式，分流比 10:1；
- e) 检测器温度：300℃；
- f) 载气（氮气）流量：2.0mL/min；
- g) 进样体积：1.0μL。

7.2 标准系列溶液的配制与测定

取不少于 5 只 2mL 容量瓶，其中 1 只容量瓶加入试剂空白，其余容量瓶分别准确吸取一定体积的甲基叔丁基醚标准应用溶液至容量瓶，采用二硫化碳定容配制成浓度为 0μg/mL~10000.0μg/mL 的标准系列溶液，测定范围根据样品溶液中甲基叔丁基醚的含量确定。

参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，以测得的峰面积或峰高值对相应的甲基叔丁基醚浓度（μg/mL）计算回归方程。

7.3 样品处理与测定

将样品的前段活性炭、后段活性炭分别倒入样品瓶中，各加入 1.00mL 二硫化碳，封闭后不时振摇，解吸 30min。样品溶液供测定。用测定标准系列的操作条件测定样品溶液，测得样品峰面积或峰高值后，由回归方程得甲基叔丁基醚的浓度（μg/mL）。

若样品溶液中甲基叔丁基醚浓度超过测定范围，可用二硫化碳稀释后测定，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，单位为温度（℃）；

P —样品采集时的空气大气压强度，单位为千帕（kPa）。

8.2 按式（2）计算空气中甲基叔丁基醚的浓度：

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

式中：

ρ —空气中甲基叔丁基醚的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

ρ_1, ρ_2 —测得样品前段活性炭解吸液和后段活性炭解吸液中甲基叔丁基醚的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/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 —与样品前段活性炭、后段活性炭中甲基叔丁基醚剂量相当的解吸效率。

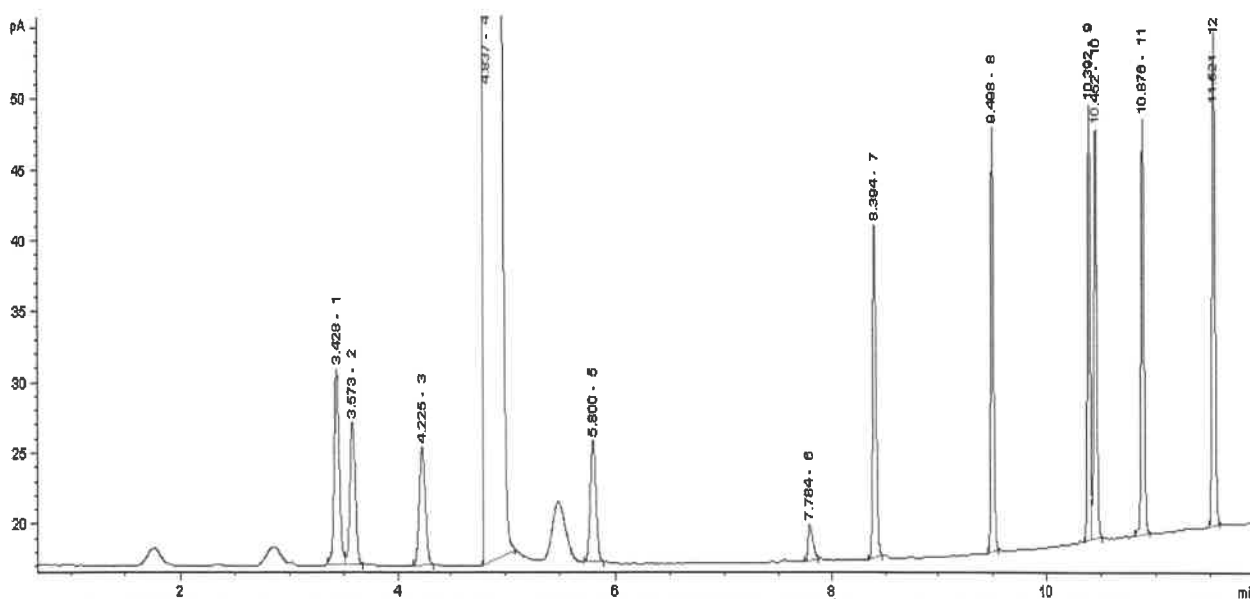
8.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ ρ_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

9 说明

9.1 本技术指南按照GBZ/T 210.4的方法和要求进行研制。

9.2 本技术指南的定量下限为0.7μg/mL，定量测定范围为0.7μg/mL ~ 10000.0μg/mL，最低定量浓度为0.3mg/m³（以采集3.0L空气样品计）；相对标准偏差为1.2% ~ 6.7%，吸附容量（100mg 活性炭）大于11.7mg，采样效率为100.0%，解吸效率为94.8%~103.5%。应测定每批活性炭管的空白和解吸效率。

9.3 在本技术指南的仪器操作参考条件下，现场空气中可能共存的甲醇、2,3-二甲基丁烷、正己烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯等化学物质不干扰测定。当现场空气中只有甲基叔丁基醚时，或者现场空气的共存物较为简单时，则可用恒温条件（如150℃保持4.00min）分析，节省分析时间。甲基叔丁基醚与共存物的色谱分离图见图1。



说明：

- 1—2,3-二甲基丁烷, 3.428min;
- 2—正己烷, 3.573min;
- 3—甲基叔丁基醚, 4.225min;
- 4—二硫化碳, 4.837min;
- 5—辛烷, 5.800min;
- 6—甲醇, 7.748min;
- 7—苯, 8.394min;
- 8—苯, 9.498min;
- 9—对二甲苯, 10.392min;
- 10—间二甲苯, 10.452min;
- 11—邻二甲苯, 10.876min;
- 12—苯乙烯, 11.521min。

图 1 甲基叔丁基醚与共存物的色谱分离图