

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 012—2022

工作场所空气中硫酸二甲酯的 溶剂解吸-液相色谱法

Dimethyl sulfate in workplace air by solvent desorption-high performance liquid
chromatography

2022-06-06 发布

2022-06-06 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。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院，参与制定单位有佛山市职业病防治所、广州市职业病防治院、深圳市职业病防治院和惠州市职业病防治院。

本技术指南主要起草人：袁静、张子群、杨展鸿、阙冰玲、吴邦华、戎伟丰、林佐侃、胡嘉雯、蒙瑞波、何嘉恒、陈冠林、郭嘉明、何俊涛、游慧圆。

工作场所空气中硫酸二甲酯的溶剂解吸-高效液相色谱法

37 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学因素硫酸二甲酯的溶剂解吸-高效液相色谱法。
本技术指南适用于工作场所空气中蒸气态的硫酸二甲酯浓度测定。

38 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

39 原理

工作场所空气中的蒸气态硫酸二甲酯用2-巯基吡啶溶液浸渍硅胶管采集衍生后，生成的衍生产物2-甲巯基吡啶用乙腈解吸，解吸液经色谱柱分离，以紫外检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

40 仪器设备与材料

4.1 浸渍硅胶管（由前后两段内装 20~60 目 2-巯基吡啶溶液浸渍硅胶组成的空气采样管，前后段填装量分别为 100 和 50 mg）。

4.2 空气采样器：满足 0.05~0.3L/min 的流量。

4.3 样品瓶：2mL，瓶盖垫片内衬为聚四氟乙烯材质。

4.4 精密微量注射器：10μL、50μL、100μL、250μL、500μL。

4.5 容量瓶：2mL、10mL。

4.6 分析天平：感量 1.0mg。

4.7 高效液相色谱仪：具二极管阵列检测器或紫外检测器。

41 试剂

5.1 硫酸二甲酯（ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ ）标准溶液，质量浓度为 1000 mg/L。

5.2 乙腈（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ），色谱纯。

5.3 2-巯基吡啶 (C_5H_5NS), 分析纯。

5.4 2-巯基吡啶溶液, 准确称量 800.0 mg 2-巯基吡啶于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容至刻度, 得到质量浓度为 8.0 mg/mL 的 2-巯基吡啶溶液。室温下可密封避光保存 1 个月。

5.5 碳酸氢钠, 分析纯。

5.6 氢氧化钠, 分析纯。

5.7 缓冲溶液, 准确称量 210.0 mg 碳酸氢钠于 50 mL 容量瓶中, 用去离子水溶解并定容至刻度, 得到浓度为 0.05 mol/L 碳酸氢钠溶液; 用饱和氢氧化钠溶液调 pH 为 10。

5.8 浸渍硅胶, 用 2-巯基吡啶溶液浸渍空白硅胶 (其中 2-巯基吡啶与空白硅胶的质量比为 2:375), 自然晾干。室温下可密封避光保存 1 个月。

5.9 标准应用溶液: 准确吸取 200 μ L 硫酸二甲酯标准溶液置于 2 mL 容量瓶 (装有少量乙腈), 用乙腈溶解并定容至 2 mL, 配制成浓度为 100 μ g/mL 的硫酸二甲酯标准应用溶液。

42 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 0.3 L/min 流量, 采集 15 min 空气样品。

6.3 长时间采样

以 0.05 L/min 流量, 采集 1 h~4 h 空气样品。

6.4 样品空白

打开浸渍硅胶管两端, 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, 立即封闭浸渍硅胶管两端, 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 14 d。

43 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

w) 色谱柱: 100mm $\times$ 4.6mm $\times$ 2.7 μ m, C_{18} 色谱柱;

x) 波长: 246 nm;

y) 柱温: 30 $^{\circ}$ C;

z) 流动相: 水/乙腈=40/60;

aa) 流量: 0.4 mL/min;

ab) 进样量: 10.0 μ L。

7.2 工作曲线的配制与测定

取不少于 6 只 1 mL 容量瓶, 分别准确吸取一定体积的硫酸二甲酯标准应用溶液至容量瓶, 各加入 20 μ L 2-巯基吡啶溶液, 0.2 mL 缓冲溶液, 用乙腈定容至刻度, 得到质量浓度范围为 0.00~40.00 μ g/mL 标准系列, 封闭后, 反应 30 min。参照仪器操作条件, 将高效液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硫酸二甲酯浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）计算回归方程。

7.3 样品处理与测定

将采过样的前后段浸渍硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中，各加入0.80 mL乙腈，0.20 mL缓冲溶液，封闭后，解吸30 min。摇匀，解吸液过滤后供测定。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，由回归方程得硫酸二甲酯的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

若样品溶液中硫酸二甲酯浓度超过测定范围，可用乙腈稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

44 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（ $^{\circ}\text{C}$ ）；

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）计算空气中硫酸二甲酯的浓度：

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

式中：

ρ —空气中硫酸二甲酯的浓度，单位为毫克每立方米（ mg/m^3 ）；

ρ_1, ρ_2 —测得样品前段浸渍硅胶解吸液和后段浸渍硅胶解吸液中硫酸二甲酯的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

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 —与样品前段浸渍硅胶、后段浸渍硅胶中硫酸二甲酯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（ P_{TWA} ）按 GBZ 159规定计算。

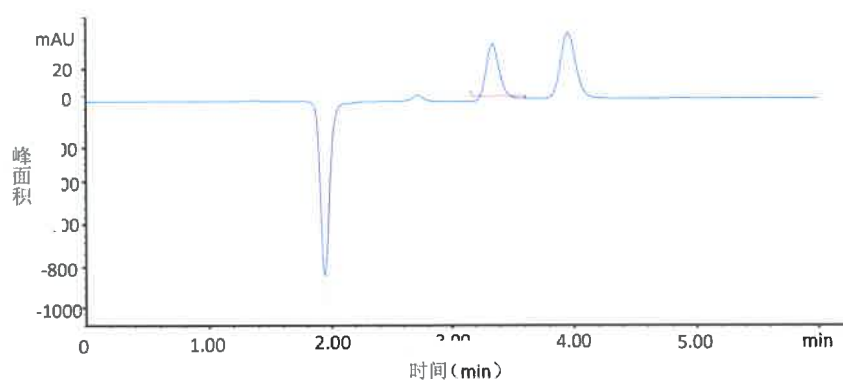
45 说明

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0.17 $\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为0.17 $\mu\text{g/mL}$ ~40.00 $\mu\text{g/mL}$ ，最低定量浓度为0.04 mg/m^3 （以采集4.5 L空气计）；相对标准偏差为0.56%~3.26%，吸附容量（100 mg浸渍硅胶）大于0.02 mg，平均采样效率为92.05%~98.75%，平均解吸效率为98.3%~102.8%。应测定每批浸渍硅胶管的空白和解吸效率。

9.3 硫酸二甲酯的衍生产物（2-甲巯基吡啶）与共存物 2-巯基吡啶的色谱分离图见图 1。

1 2



注：1 为 2-甲基吡啶（硫酸二甲酯的衍生物）；2 为 2-巯基吡啶

图2 硫酸二甲酯色谱分离图