

中华人民共和国卫生行业标准

呼出气中二硫化碳的气相色谱 测定方法

WS/T 41—1996

Exhaled air—Determination of carbon disulfide
—Gas chromatographic method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了呼出气中二硫化碳的气相色谱测定方法。

本法最低检测浓度为 0.05 mg/m^3 。

本标准适用于接触二硫化碳的工人呼出气中二硫化碳测定。

2 原理

将终末呼出气采集在玻璃采气管中,直接取样进行 GC 分析,用火焰光度检测器检测。当呼出气中二硫化碳浓度低于仪器检测限时,将样品富集在高分子微球吸附剂上,热解吸后进 GC 分析。保留时间定性,峰高定量。

3 仪器

- 3.1 气相色谱仪,火焰光度检测器。
- 3.2 热解吸浓缩进样装置,附 TenaxGC 管(见附录 A)。
- 3.3 玻璃瓶,具翻口胶塞,1 000mL。
- 3.4 注射器,2,5,10 及 100 mL。
- 3.5 微量注射器,10 μL 。
- 3.6 齿科针头,5 号。
- 3.7 双阀玻璃采气管,容积 30 mL,内径 15 mm(见附录 A)。

4 试剂

- 4.1 二硫化碳,分析纯。
- 4.2 固定液:OV-17。
- 4.3 载体:Chromosorb W-AW-DMCS,80~100 目。
- 4.4 质控样:二硫化碳标准气或加标的正常人呼出气作质控样。

5 采样、运输和保存

用采气管采集接触二硫化碳者终末呼出气为呼气样品。运输时应防震防碎,呼出气样品室温存放,采样后 24 h 内分析完毕。

6 分析步骤

6.1 仪器操作条件 将热解吸浓缩进样装置与气相色谱仪连接。安装方法见附录 B。

色谱柱:柱长 1 m,内径 3 mm,不锈钢柱。

柱填料:Chromosorb W-AW-DMCS:OV-17=100:5(丙酮为溶剂)。

柱温:70℃。

汽化室温度:120℃。

检测室温度:200℃。

载气:氮气 36 mL/min。

空气:220 mL/min。

氢气:175 mL/min。

检测器:火焰光度检测器。

热解吸温度:140℃。

热解吸时间:3 min。

6.2 样品处理

6.2.1 当呼出气中二硫化碳的浓度低于直接进样检测限时,需将样品富集。其方法将采气管一端连接 TenaxGC 管,另一端接 100 mL 注射器,用 6 倍于采气管体积的空气或氮气以 200 mL/min 左右速度冲洗,将管内样品富集在 TenaxGC 管中,再进行测定。

6.2.2 将 180 mL 冲洗用气体用注射器注入另一 TenaxGC 管并进行测定,得冲洗用气体的本底值。

6.3 标准曲线的绘制

精确吸取 5 μL 二硫化碳液体,注入已测过体积的玻璃瓶(3.3)中,室温放置并振摇,作为标准贮备气。30 min 后分别吸取贮备气 1,3,6 mL 注入 a,b,c 三个已测过体积的玻璃瓶内,配成三个一定浓度的二硫化碳标准气。浓度计算:

$$G(\text{每毫升贮备气含 CS}_2, \mu\text{g}) = \frac{5 \times 1.263(\text{CS}_2 \text{ 比重}) \times 1000}{\text{玻璃瓶体积(mL)}}$$

$$\text{a 瓶内 CS}_2 \text{ 浓度(ng/mL)} = \frac{G \times 1000}{\text{a 瓶体积(mL)}}$$

$$\text{b 瓶内 CS}_2 \text{ 浓度(ng/mL)} = \frac{G \times 3 \times 1000}{\text{b 瓶体积(mL)}}$$

$$\text{c 瓶内 CS}_2 \text{ 浓度(ng/mL)} = \frac{G \times 6 \times 1000}{\text{c 瓶体积(mL)}}$$

取以上标准气各 1 mL 直接进 GC,按 6.1 操作条件,重复进样三次。以二硫化碳含量为横坐标,各浓度峰高平方平均值为纵坐标,绘制标准曲线。

6.4 样品测定

6.4.1 直接进样测定 用注射器抽取采气管中呼出气样 1 mL,进行 GC 分析测定,由标准曲线上查出其 CS₂ 含量。呼出气中二硫化碳色谱图见下图。在测定前后及每测定 10 个样品后测一次质控样。操作见附录 B。

6.4.2 浓缩进样测定 低浓度样品按 6.2.1 条富集,热解吸时,将已富集样品的 TenaxGC 管的进气端作为出气端,连接在色谱进样口。控制热解吸时间为 3 min 进行测定。从标准曲线上查出富集样的 CS₂ 含量。测定前后及每测定 10 个样品后测一次质控样。

7 计算

7.1 直接进样测定计算 由标准曲线上查出呼出气中二硫化碳含量(ng/mL),按 1 ng/mL=1 mg/m³ 计算呼出气中二硫化碳浓度。

7.2 按式(1)计算浓缩进样测定呼出气中二硫化碳浓度。

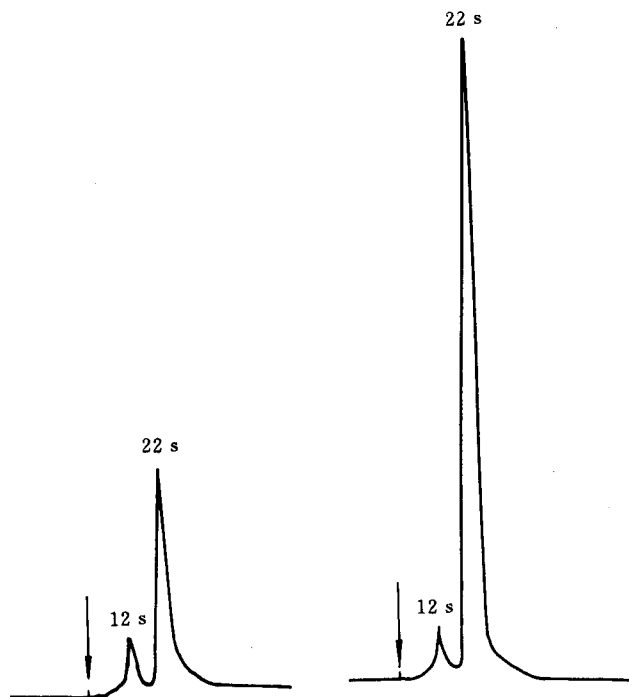
$$X = \frac{m_1 - m_2}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中：X——呼出气中二硫化碳浓度，mg/m³；

*m*₁——由标准曲线查得富集样品中二硫化碳含量，ng；

*m*₂——由标准曲线查得冲洗用气体中二硫化碳含量，ng；

V——富集样品的体积，mL。



a 班后 5 min 呼出气中二硫化碳 b 班末即时呼出气中二硫化碳
呼出气中二硫化碳色谱图

8 说明

8.1 本法检测限为 1.5 ng，测量范围为 0~400 mg/m³。精密度：CV=3.2%~6.8%（二硫化碳浓度 4.8~28.7 mg/m³，n=6）。准确度：现场样品加标回收率=81.4%~90.8%（二硫化碳本底浓度为 0~8.5 mg/m³，加标浓度为 8.7~17.4 mg/m³，n=6），操作及计算见附录 B。TenaxGC 富集解吸率=95.0%~103.9%（二硫化碳浓度 0.16~2.0 mg/m³，富集体积 30 mL，n=6）。操作及计算见附录 B。

8.2 采集班后呼出气样品时，工人要脱离生产场所，以免环境空气浓度影响呼出气二硫化碳浓度。采样后应在 24 h 内分析完毕。

8.3 采集不同阶段的呼出气会得到不同的结果，为保证分析结果的准确性，应采集肺泡气，即收集每次呼出气最后的 200 mL。

8.4 低浓度呼出气样品进行富集分析时，应掌握：冲洗用气体的体积不小于容器体积的 6 倍；冲洗用气体温度不大于室温；热解吸时间不小于 3 min，以保证样品完全转移和完成样品瞬间释放。

8.5 由于二硫化碳沸点低，挥发性大及在水中溶解度小等特性，不同湿度及贮存温度对呼出气中二硫化碳的分析无明显影响。

8.6 样品通过富集测定所得值必须减去样品富集时冲洗用气体所含二硫化碳值。

附录 A

热解吸浓缩进样装置的和 TenaxGC 管的富集解吸效率

(补充件)

热解吸浓缩进样装置具有进气口和出气口,安装时,先将通向色谱柱进口的载气管打开,将载气管连接热解吸浓缩进样装置进口,装置出口连接色谱柱进口。热解吸装置内有加热部件和双通路切换阀。TenaxGC 管安放在该装置内,可自由装卸。

TenaxGC 管长 92 mm,外径 6 mm,内径 3 mm,内填 Tenax 约 100mg。

TenaxGC 管富集解析效率测试。先将标气 1 mL 按直接进样测定求得峰高开方平均值;再吸取同样浓度的标气 1 mL 注入洁净双阀采气管内,充分摇匀,按样品富集及浓缩进样测定测得富集后的峰高开方平均值,此值减去冲洗用气体本底峰高开方平均值,并除以富集前峰高开方平均值得 TenaxGC 管的富集解吸率。

附录 B

双阀采气管图及采样后分析和加标回收测定操作方法

(补充件)

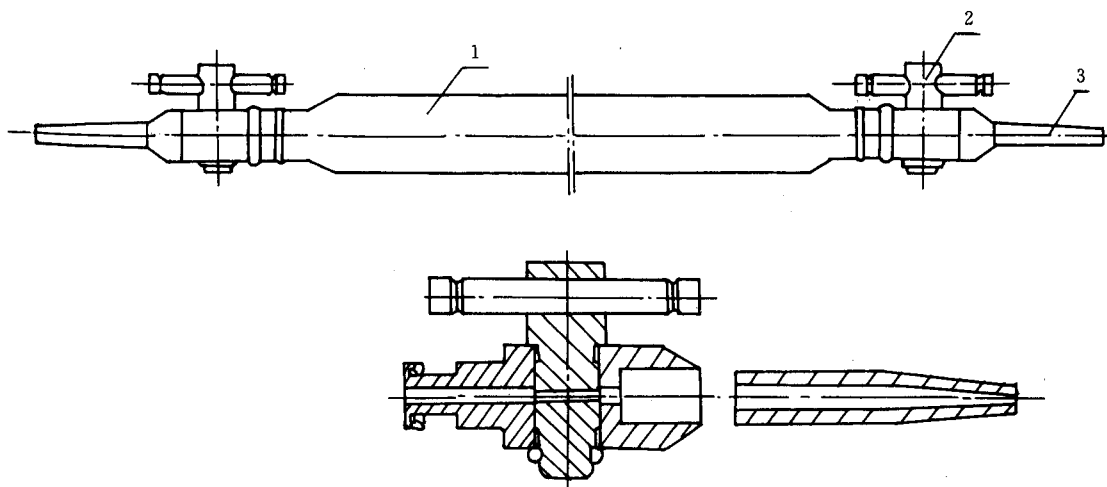


图 B1

双阀采气管如图 B1 所示为一支内径 $15\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$,容积 30 mL 的玻璃管 1,管的两端紧密连接能脱卸的聚四氟乙烯阀门 2,阀门另一端设有可插入的玻璃接管 3。双阀玻璃采气管是采用市售具脱卸聚四氟乙烯阀门滴定管,重新组合改成二端脱卸阀门而成。

采样时,使受试者正常呼吸 1 min 后,取下双阀采气管两端阀门,将玻璃管的一端含入口中,向管内深吐气,吐气毕迅速塞上两端阀门,即可带回实验室作检测。

直接进样测定。先取下采样管一端阀门的玻璃接管,并垫入一块与接管外径一致的硅橡胶片(厚 3 mm),开启该端阀门开关,用 2 mL 注射器针头插入硅橡胶片并穿过阀门小孔进入玻璃管。再开启另一端阀门,吸取呼气样 1 mL 后,先关闭另一端阀门,拔出注射器,同时关闭该端阀门。样品 1 mL 供 GC 分析。

现场样品加标回收测定。先将呼气样品按直接进样测定测得管内呼出气中二硫化碳浓度,然后用 2 mL 注射器取一定体积的二硫化碳标气注入采气玻璃管内,注入标气时需同时开启另一端阀门,注射毕先关闭另一端阀门,拔出针头,同时关闭该端阀门,摇匀,再测一次管内浓度,二次浓度相减得实测加

标值,此值除以计算加标值算得加标回收率。计算时须注意,由于加标前测得的呼气浓度经取样及加标操作,管内原呼气浓度被二次稀释,计算加标前管内呼气浓度时应将测得的加标前呼气浓度

$$\times \frac{30 - \text{取样数(mL)}}{30} \times \frac{30 - \text{加标体积数(mL)}}{30}。$$

附加说明:

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由上海医科大学公共卫生学院负责起草。

本标准主要起草人黄磊、陆培坤。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所负责解释。