

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.27—2017
部分代替 GBZ/T 160.22—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 27 部分：二月桂酸二丁基锡、三甲基氯化锡和三乙基氯化锡

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 27: Dibutyltin dilaurate, trimethyltin chloride and triethyltin
chloride

2017-11-09 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300的第27部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分由GBZ/T 160.22—2004《工作场所空气有毒物质测定 锡及其化合物》中分出，单独成为本部分，并做了如下主要修改：

——修改了标准名称；

——增加了三甲基氯化锡的气相色谱-质谱法和三乙基氯化锡的溶剂解吸-气相色谱法；

——增加了待测物的基本信息；

——改进了空气采样和标准系列浓度的表达；

——补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

——二月桂酸二丁基锡的溶液吸收-双硫脲分光光度法

主要起草单位：上海复旦大学公共卫生学院。

主要起草人：陈楚良。

——三甲基氯化锡的溶剂解吸-气相色谱-质谱法

主要起草单位：广东省职业病防治院、广东省深圳市职业病防治院、广东省深圳市宝安区疾病预防控制中心、广东省广州市职业病防治院。

主要起草人：吴邦华、谢玉璇、戎伟丰、唐小江、易娟、蔡金敏、尹江伟、王致、陈纠。

——三甲基氯化锡的溶液采集-气相色谱-质谱法

主要起草单位：广东省职业病防治院、广东省深圳市职业病防治院、广东省深圳市宝安区疾病预防控制中心、广东省广州市职业病防治院。

主要起草人：吴邦华、谢玉璇、戎伟丰、唐小江、易娟、蔡金敏、尹江伟、王致、陈纠。

——三乙基氯化锡的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：浙江省医学科学院、浙江省疾病预防控制中心、浙江省杭州市疾病预防控制中心、浙江省杭州市上城区疾病预防控制中心。

主要起草人：唐红芳、钱亚玲、阮征、朱海豹、刘丹华、王晗、徐承敏、吴昊、赵永信、金铨、叶海朋、薛鸣、沈向红。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 16199—1996附录A；

——GBZ/T 160.22—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 27 部分：二月桂酸二丁基锡、三甲基氯化锡和三乙基氯化锡

1 范围

GBZ/T 300本部分规定了工作场所空气中二月桂酸二丁基锡的溶液吸收-双硫脲分光光度法、三甲基氯化锡的溶剂解吸-气相色谱-质谱法和溶液采集-气相色谱-质谱法、三乙基氯化锡的溶剂解吸-气相色谱法。

本部分适用于工作场所空气中二月桂酸二丁基锡、三甲基氯化锡和三乙基氯化锡浓度的检测。

2 规范性引用文件

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

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

3 二月桂酸二丁基锡、三甲基氯化锡和三乙基氯化锡的基本信息

二月桂酸二丁基锡、三甲基氯化锡和三乙基氯化锡的基本信息见表1。

表1 二月桂酸二丁基锡、三甲基氯化锡和三乙基氯化锡的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS)	分子式	相对分子质量
二月桂酸二丁基锡 (Dibutyltin dilaurate)	77-58-7	$(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$	631.6
三甲基氯化锡 (Trimethyltin chloride)	1066-45-1	$(CH_3)_3SnCl$	199.3
三乙基氯化锡 (Triethyltin chloride)	994-31-0	$(C_2H_5)_3SnCl$	241.4

4 二月桂酸二丁基锡的溶液吸收-双硫脲分光光度法

4.1 原理

空气中蒸气态二月桂酸二丁基锡用装有硼酸缓冲液的多孔玻板吸收管采集，与双硫脲作用生成红色络合物，用分光光度计在500nm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，流量范围为 0L/min~2L/min。
- 4.2.3 具塞比色管，15mL。
- 4.2.4 分光光度计，1cm 比色皿。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为去离子水，试剂为分析纯。
- 4.3.2 三氯甲烷。
- 4.3.3 硼酸缓冲液，pH8.4：1.9g 四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、0.25g 乙二胺四乙酸钠和 1.2g 硼酸溶于水，并定容至 100mL。
- 4.3.4 双硫脲溶液，60%透光度。临用前用氯仿配制。
- 4.3.5 标准溶液：准确称取一定量的二月桂酸二丁基锡，溶于氯仿中，定量转移入容量瓶中，并定容，此溶液为标准贮备液。临用前，用氯仿稀释成 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 二月桂酸二丁基锡标准溶液。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

- 4.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 4.4.2 短时间采样：在采样点，用装有 4.0mL 硼酸缓冲液的多孔玻板吸收管，以 1.0L/min 流量采集 $\geq 15\text{min}$ 空气样品。采样后，立即封闭吸收管的进出气口，置清洁容器内避光运输和保存。样品应尽快测定。
- 4.4.3 样品空白：在采样点，打开装有 4.0mL 硼酸缓冲液的多孔玻板吸收管的进出气口，并立即封闭，然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理：用吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次，然后转移入具塞比色管中；用 1mL 硼酸缓冲液分两次洗涤吸收管，洗涤液并入具塞比色管中，并定容至 5.0mL。加入 2mL 双硫脲溶液和 5.0mL 氯仿，用力振摇 50 次后，放置 20min；氯仿萃取液供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞比色管，分别加入 0.0mL~2.0mL 二月桂酸二丁基锡标准溶液，加氯仿至 5.0mL，配成 0.0 μg ~20.0 μg 质量范围的二月桂酸二丁基锡标准系列。各加 2mL 双硫脲溶液和 5.0mL 硼酸缓冲液，用力振摇 50 次后，放置 20min；取氯仿萃取液，用分光光度计于 500nm 波长下，分别测定标准系列各浓度的吸光度，以测得的吸光度对相应的二月桂酸二丁基锡质量(μg)绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999 。
- 4.5.3 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的氯仿萃取液。测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得氯仿萃取液中二月桂酸二丁基锡的质量(μg)。若氯仿萃取液中二月桂酸二丁基锡的浓度超过测定范围，用氯仿稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

- 4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。
- 4.6.2 按式 (1) 计算空气中二月桂酸二丁基锡的浓度：

$$C = \frac{M}{V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中二月桂酸二丁基锡的浓度，单位为毫克每立方米（ mg/m^3 ）；

M ——测得的样品氯仿萃取液中二月桂酸二丁基锡的质量（减去样品空白），单位为微克（ μg ）；

V_0 ——标准采样体积，单位为升（L）。

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

4.7 说明

4.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的定量下限为 $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.2\mu\text{g}/\text{mL} \sim 4.0\mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 15L 空气样品计，最低定量浓度为 $0.067\text{mg}/\text{m}^3$ ；平均相对标准偏差 $\leq 10\%$ ，平均采样效率 $\geq 95\%$ 。

4.7.2 双硫脲氯仿溶液和二月桂酸二丁基锡标准溶液应置于冰箱内避光保存。

4.7.3 本法不是特殊反应，其他有机锡化合物对有干扰。

4.7.4 本法所用的试剂空白应低，否则必须提纯。特别是双硫脲，易被氧化。含有氧化物的氯仿应处理后方可使用。

4.7.5 氯仿的提纯方法：氯仿用 200g/L 盐酸羟胺溶液洗提 1 次，再用水洗去残留在氯仿中的盐酸羟胺。

4.7.6 双硫脲提纯方法：称取 0.1g 双硫脲，溶于 50mL 氯仿中，置于 250mL 分液漏斗中，每次用 30mL 氨水溶液（1%体积分数）提取 2~3 次，合并氨水溶液；经过滤，用盐酸酸化，析出双硫脲；用氯仿提取，得双硫脲氯仿溶液，贮存在棕色瓶中，置于冰箱内保存。

5 三甲基氯化锡的溶剂解吸-气相色谱-质谱法

5.1 原理

空气中蒸气态和气溶胶态的三甲基氯化锡用 OVS 管采集，乙酸-乙腈溶液解吸后，用四乙基硼酸钠衍生为三甲基乙基锡，正己烷萃取后进样，气相色谱-质谱分离检测，以保留时间和特征离子的丰度比值进行定性，用 165m/z 的离子丰度值定量。

5.2 仪器

5.2.1 OVS 管：由直径 13mm 超细玻璃纤维滤纸（在前）与溶剂解吸型 XAD-2（270mg/140mg）吸附剂管（在后）组成的采样管。

5.2.2 空气采样器，流量为 $0\text{L}/\text{min} \sim 2\text{L}/\text{min}$ 。

5.2.3 微量注射器。

5.2.4 样品衍生瓶，配有密封盖，10mL。

5.2.5 气相色谱-质谱仪操作条件：

a) 气相色谱仪操作参考条件：

- 1) 色谱柱：60m×0.32mm×1.0 μm 二苯基-95%二甲基硅氧烷；
- 2) 柱温：初温 50°C ，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 200°C ，保持 1min；
- 3) 气化室温度： 250°C ；
- 4) 柱流量： $2.0\text{mL}/\text{min}$ ；
- 5) 分流比：5:1。

b) 质谱仪操作参考条件:

- 1) 离子源: EI 源;
- 2) 离子化能量: 70eV;
- 3) 离子源温度: 230℃;
- 4) 接口温度: 260℃;
- 5) 扫描模式: 选择离子扫描模式, 选择的离子 165m/z 为定量离子, 151m/z、165m/z、179m/z 和 194m/z 为鉴定离子;
- 6) 溶剂延迟时间: 4.0min。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为去离子水, 试剂除注明者外为分析纯。

5.3.2 乙酸-乙腈溶液: 用乙腈稀释 1mL 乙酸至 100mL。

5.3.3 衍生剂, 10g/L 四乙基硼酸钠 (优级纯) 溶液, 4℃下可保存 2 周。

5.3.4 缓冲液, pH4.0±0.2: 0.6g 乙酸钠溶于 120mL 水中, 再加 1.4mL 冰乙酸。

5.3.5 正己烷, 色谱纯。

5.3.6 标准溶液: 容量瓶中加入水, 准确称量后, 加入一定量的三甲基氯化锡, 再准确称量, 加水至刻度; 由两次称量之差计算溶液的浓度, 为标准贮备液, 此溶液在 4℃冰箱内可储存 6 个月。临用前, 用水稀释成 50.0μg/mL 三甲基氯化锡标准溶液。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

5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.2 短时间采样: 在采样点, 用 OVS 管以 1.0L/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.3 长时间采样: 在采样点, 用 OVS 管以 250mL/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

5.4.4 采样后, 立即封闭 OVS 管的进出气口, 置清洁容器内避光运输和保存, 样品在常温下可保存 7d, 在 4℃下可保存 14d。

5.4.5 样品空白: 在采样点, 打开 OVS 管两端, 并立即封闭, 然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理: 将超细玻璃纤维滤纸和前段 XAD-2 放在一支样品衍生瓶中, 后段 XAD-2 放在另一支样品衍生瓶中。分别加入 2.0mL 乙酸-乙腈溶液、2.0mL 缓冲液、0.50mL 衍生剂和 1.0mL 正己烷, 于漩涡振荡器中振荡 5min, 放置分层后, 正己烷萃取液供测定。

5.5.2 标准曲线的制备: 取 4 支~7 支样品衍生瓶, 各加入 2.0mL 乙酸-乙腈溶液和 0.0mL~0.50mL 标准溶液, 再加入 2.0mL 缓冲液、0.50mL 衍生剂和 1.0mL 正己烷, 于漩涡振荡器中振荡萃取 5min, 制成正己烷萃取液中浓度范围为 0.0μg/mL~25.0μg/mL 的三甲基氯化锡标准系列。参照仪器操作条件, 将气相色谱-质谱仪调节至最佳测定状态, 进样 1.0μL 正己烷萃取液, 分别测定标准系列各浓度的 165m/z 的离子丰度。以测得的 165m/z 的离子丰度对相应的三甲基氯化锡浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应≥0.999。

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的正己烷萃取液, 测得的 165m/z 的离子丰度值, 由标准曲线或回归方程得正己烷萃取液中三甲基氯化锡的浓度 (μg/mL)。若正己烷萃取液中三甲基氯化锡浓度超过测定范围, 用正己烷稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式 (2) 计算空气中三甲基氯化锡的浓度：

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——空气中三甲基氯化锡的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

c_1 、 c_2 ——测得的前后管样品正己烷萃取液中三甲基氯化锡的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

v ——正己烷萃取液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)；

D ——解吸和洗脱效率，%。

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

5.7 说明

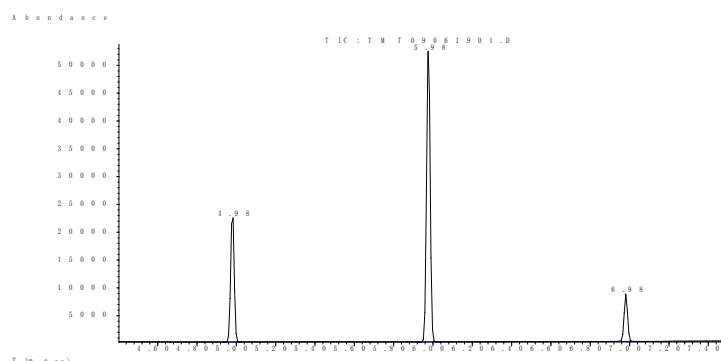
5.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 $0.0025\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限为 $0.008\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.008\mu\text{g}/\text{mL} \sim 25.0\mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 15L 空气样品计，最低检出浓度为 $0.0002\text{mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $0.0005\text{mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差为 1.9%~4.9%，采样效率为 96.4%~100%，穿透容量 (270mg XAD-2 吸附剂) 为 $43.7\mu\text{g}$ ；平均解吸和洗脱效率为 98.9%。应测定每批采样管的解吸效率和洗脱效率。

5.7.2 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

5.7.3 本法所用的 OVS 管也可用装有超细玻璃纤维滤纸的小采样夹与溶剂解吸型 XAD-2 管串联代替。可以采集工作场所空气中所有存在状态（包括蒸气态、雾态、粉尘）的三甲基氯化锡。

5.7.4 工作场所空气中可能与三甲基氯化锡共存的二甲基二氯化锡、甲基三氯化锡不干扰测定。

5.7.5 本法的色谱分离图见图 1，三甲基氯化锡的质谱图见图 2，三甲基氯化锡衍生物三甲基乙基锡的质谱图见图 3。



说明：

1——三甲基乙基锡 (4.98min)；

2——二甲基二乙基锡 (5.98min)；

3——三乙基甲基锡 (6.98min)。

图1 三甲基氯化锡衍生物、二甲基二氯化锡衍生物和甲基三氯化锡衍生物的分离图

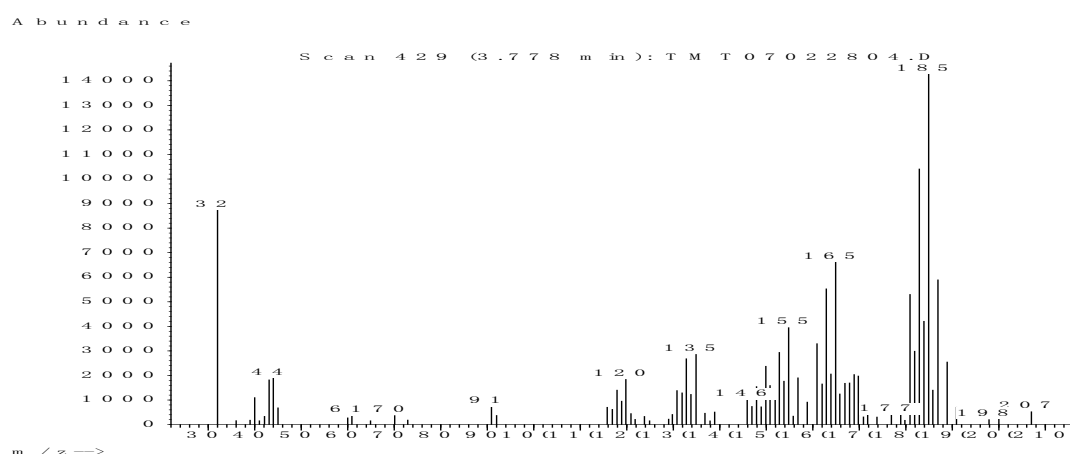


图2 三甲基氯化锡的质谱图

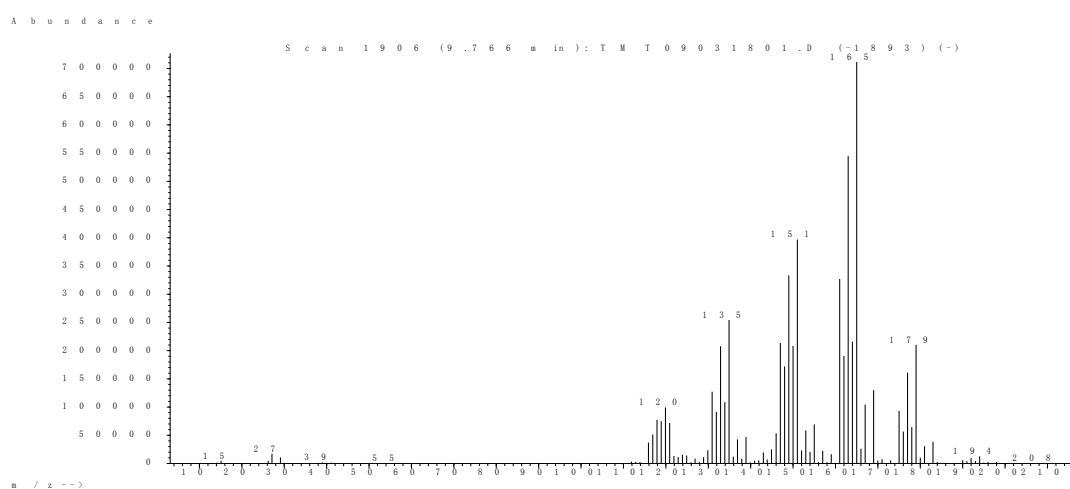


图3 三甲基氯化锡衍生物的质谱图

6 三甲基氯化锡的溶液采集-气相色谱-质谱法

6.1 原理

工作场所空气中蒸气态和雾态的三甲基氯化锡用多孔玻板吸收管采集,并被四乙基硼酸钠衍生成三甲基乙基锡,用正己烷萃取后,气相色谱-质谱分离检测,以保留时间和特征离子的丰度比值进行定性,用 165m/z 的离子丰度值定量。

6.2 仪器

- 6.2.1 玻板吸收管。
- 6.2.2 空气采样器,流量范围为 0 L/min~1L/min。
- 6.2.3 微量注射器。
- 6.2.4 样品衍生瓶,配有密封盖,15mL。
- 6.2.5 涡旋振荡器。
- 6.2.6 气相色谱-质谱联用仪操作参考条件:

- a) 色谱仪操作参考条件:

- 1) 色谱柱: 60m×0.32mm×1.0μm 二苯基-95%二甲基硅氧烷共聚物;
 - 2) 柱温: 初温 50℃, 以 20℃/min 升到 200℃, 保持 1min;
 - 3) 气化室温度: 250℃;
 - 4) 柱流量: 2.0mL/min;
 - 5) 分流比: 5:1。
- b) 质谱仪操作参考条件:
- 1) 离子源: EI 源;
 - 2) 离子化能量: 70eV;
 - 3) 离子源温度: 230℃;
 - 4) 接口温度: 260℃;
 - 5) 扫描模式: 选择离子扫描模式, 选择的离子 165m/z 为定量离子, 151m/z、165m/z、179m/z 和 194m/z 为鉴定离子;
 - 6) 溶剂延迟时间: 4.0min。

6.3 试剂

- 6.3.1 实验用水为去离子水, 试剂除注明者外为分析纯。
- 6.3.2 衍生剂, 10g/L 四乙基硼酸钠 (优级纯) 溶液, 4℃下可保存 2 周。
- 6.3.3 缓冲液, pH4.0±0.2: 0.6g 乙酸钠溶于 120mL 水中, 再加 1.4mL 冰乙酸。
- 6.3.4 正己烷, 色谱纯。
- 6.3.5 标准溶液: 容量瓶中加入水, 准确称量后, 加入一定量的三甲基氯化锡, 再准确称量, 加水至刻度; 由两次称量之差计算溶液的浓度, 为标准贮备液, 此液在 4℃冰箱内可储存 6 个月。临用前, 用水稀释成 50.0μg/mL 三甲基氯化锡标准溶液。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

- 6.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 6.4.2 短时间采样: 在采样点, 用装有 10.0mL 水的多孔玻板吸收管, 以 500mL/min 流量采集 ≥15min 空气样品。采样后, 立即封闭吸收管的进出气口, 置清洁容器内运输和保存, 样品在常温下可保存 7d。
- 6.4.3 样品空白: 在采样点, 打开装有 10.0mL 水的多孔玻板吸收管的进出气口, 并立即封闭, 然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理: 用吸收管中的样品溶液洗涤进气管 3 次~5 次后, 转移入具塞刻度试管中; 取 5.0mL 样品溶液置样品衍生瓶中, 加入 4mL 缓冲液、0.5mL 衍生剂和 1.0mL 正己烷, 于旋涡振荡器中振荡萃取 5min。正己烷萃取液供测定。
- 6.5.2 标准曲线的制备: 取 4 支~7 支样品衍生瓶, 各加入 0.0mL~0.5mL 标准溶液, 加水至 5.0mL, 制成 0.0μg/mL~5.0μg/mL 浓度范围的三甲基氯化锡标准系列; 加入 4.0mL 缓冲液、0.5mL 衍生剂和 1.0mL 正己烷, 于旋涡振荡器中振荡, 萃取 5min。参照仪器操作条件, 将气相色谱-质谱仪调节至最佳测定状态, 进样 1.0μL 正己烷萃取液, 分别测定标准系列各浓度的 165m/z 的离子丰度。以测得的 165m/z 的离子丰度对相应的三甲基氯化锡浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应 ≥0.999。
- 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的正己烷萃取液, 测得的 165m/z 的离子丰度值由标准曲线或计算回归方程得吸收液中三甲基氯化锡的浓度 (μg/mL)。若正己烷萃取液中三甲基氯化锡浓度超过测定范围, 用正己烷稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

6.6 计算

6.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式(3)计算空气中三甲基氯化锡的浓度:

$$C = \frac{10C_0}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C ——空气中三甲基氯化锡的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

10 ——吸收液的体积,单位为毫升(mL);

C_0 ——测得样品吸收液中三甲基氯化锡的浓度(减去样品空白),单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 ——标准采样体积,单位为升(L)。

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

6.7 说明

6.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 $0.001\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量下限为 $0.0033\mu\text{g}/\text{mL}$, 测定范围为 $0.0033\mu\text{g}/\text{mL}\sim 5.0\mu\text{g}/\text{mL}$; 以采集 7.5L 空气样品计, 最低检出浓度为 $0.0003\text{mg}/\text{m}^3$, 最低定量浓度为 $0.0009\text{mg}/\text{m}^3$; 相对标准偏差为 $1.4\%\sim 4.9\%$, 采样效率为 $99.1\%\sim 100\%$ 。

6.7.2 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要, 可以选用恒温测定或程序升温测定。

6.7.3 本法采用多孔玻板吸收管采样, 只适用于采集工作场所空气中蒸气态和雾态的三甲基氯化锡, 不适用于采集三甲基氯化锡粉尘。

6.7.4 空气中与三甲基氯化锡共存的二甲基二氯化锡、甲基三氯化锡对测定不干扰。

6.7.5 本法的色谱分离图和质谱图见图 1~图 3。

7 三乙基氯化锡的溶剂解吸-气相色谱法

7.1 原理

空气中的蒸气态和气溶胶态三乙基氯化锡用聚氨酯泡沫塑料采集, 在 pH5 的溶液中, 与四苯基硼化钠衍生的三乙基苯基锡, 用正己烷萃取后进样, 经气相色谱柱分离, 火焰光度检测器检测, 以保留时间定性, 峰高定量。

7.2 仪器

7.2.1 聚氨酯泡沫塑料管: 在长 60mm , 内径 10mm 的玻璃管内, 装填两段高 20mm 、直径 12mm 的聚氨酯泡沫塑料圆柱, 其间间隔 2mm 。密封两端。

7.2.2 空气采样器, 流量范围为 $0\text{L}/\text{min}\sim 1.5\text{L}/\text{min}$ 、 $0\text{L}/\text{min}\sim 3.0\text{L}/\text{min}$ 。

7.2.3 样品衍生瓶, 配有密封盖, 10mL 。

7.2.4 微量注射器, $10\mu\text{L}$ 。

7.2.5 涡旋振荡器。

7.2.6 离心机。

7.2.7 气相色谱仪, 具火焰光度检测器, 393nm 滤光片, 仪器操作参考条件:

a) 色谱柱: $30\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$ 14%-氰丙基-苯基-甲基聚硅氧烷;

b) 柱温: 初温 100°C , 保持 1min , 以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 225°C , 保持 2min ;

c) 气化室温度: 200°C ;

- d) 检测室温度: 250℃;
- e) 氢气流量: 65mL/min;
- f) 空气流量: 110mL/min;
- g) 载气(高纯氮)流量: 3.0mL/min;
- h) 分流比: 2:1;
- i) 尾吹: 30mL/min。

7.3 试剂

7.3.1 实验用水为去离子水, 试剂为分析纯。

7.3.2 硫酸铜溶液, 3.2g/L。

7.3.3 磷酸盐缓冲溶液, pH5: 用0.2mol/L 磷酸二氢钠溶液稀释1mL 0.2mol/L 磷酸氢二钠溶液至100mL。

7.3.4 衍生剂, 5g/L 四苯基硼化钠溶液。在4℃冰箱可保存1周。

7.3.5 正己烷, 色谱鉴定无干扰峰。

7.3.6 标准溶液: 容量瓶中加入甲醇, 准确称量后, 加入一定量的三乙基氯化锡, 再准确称量, 用甲醇定容, 由两次称量之差计算溶液的浓度, 为标准储备液。临用前, 先用甲醇稀释成1.0mg/mL, 再用水稀释成10.0μg/mL 和1.0μg/mL 三乙基氯化锡标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

7.4 样品的采集、运输和保存

7.4.1 现场采样按照 GBZ159 执行。

7.4.2 短时间采样: 在采样点, 用聚氨酯泡沫塑料管以1.0L/min 流量采集15min 空气样品。

7.4.3 长时间采样: 在采样点, 用聚氨酯泡沫塑料管以200mL/min 流量采集1h~4h 空气样品。

7.4.4 采样后, 立即封闭聚氨酯泡沫塑料管两端, 置清洁容器内密封避光运输和保存。样品在常温下可保存3d, 在4℃下可保存7d, 在-18℃下可保存14d。

7.4.5 样品空白: 在采样点, 打开聚氨酯泡沫塑料管两端, 并立即封闭, 然后与样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于2个样品空白。

7.5 分析步骤

7.5.1 样品处理: 将前后段聚氨酯泡沫塑料分别放入2支样品衍生瓶中, 各加入2.0mL 水、1.5mL 磷酸盐缓冲溶液、0.5mL 硫酸铜溶液、2.0mL 衍生剂和2.0mL 正己烷, 涡旋振荡衍生、萃取15min。于4000r/min 离心10min, 吸出上层正己烷萃取液, 供测定。

7.5.2 标准曲线的制备: 准确吸取0.0mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL 的1.0μg/mL 标准应用液和0.20mL、0.40mL、0.60mL 的10.0μg/mL 标准应用液于样品衍生瓶中, 用水补足到2.0mL, 各加入1.5mL 磷酸盐缓冲溶液、0.5mL 硫酸铜溶液、2.0mL 四苯基硼化钠溶液和2.0mL 正己烷, 涡旋振荡衍生、萃取15min; 于4000r/min 离心10min, 吸出上层正己烷萃取液, 制得0.0μg/mL、0.10μg/mL、0.25μg/mL、0.50μg/mL、0.75μg/mL、1.0μg/mL、2.0μg/mL、3.0μg/mL 浓度范围的三乙基氯化锡标准系列。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1.0μL, 分别测定标准系列各浓度的峰高。以测得的峰高对相应的三乙基氯化锡浓度(μg/mL) 绘制一元二次标准曲线或计算一元二次回归方程, 其相关系数应 ≥ 0.999 。

7.5.3 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的正己烷萃取液, 测得的峰高值由标准曲线或回归方程得正己烷萃取液中三乙基氯化锡的浓度(μg/mL)。若正己烷萃取液中三乙基氯化锡浓度超过测定范围, 用正己烷稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

7.6 计算

7.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

7.6.2 按式(4)计算空气中三乙基氯化锡的浓度:

$$C = \frac{(c_1 + c_2)v}{V_0 D} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C ——空气中三乙基氯化锡的浓度,单位为毫克每立方米 (mg/m^3);

c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品正己烷萃取液中三乙基氯化锡的浓度(减去样品空白),单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——正己烷萃取液的体积,单位为毫升 (mL);

V_0 ——标准采样体积,单位为升 (L);

D ——解吸效率, %。

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

7.7 说明

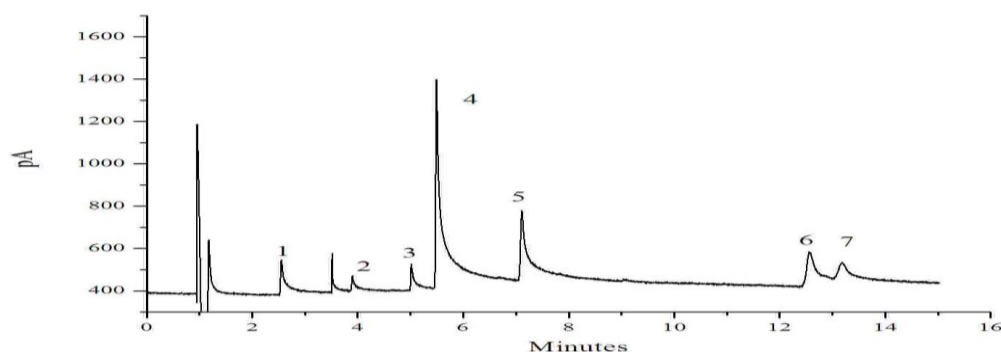
7.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 $0.03\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量下限为 $0.10\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量测定范围为 $0.10\mu\text{g}/\text{mL} \sim 3.0\mu\text{g}/\text{mL}$; 以采集 15L 空气样品计, 最低检出浓度为 $0.004\text{mg}/\text{m}^3$, 最低定量浓度为 $0.013\text{mg}/\text{m}^3$; 相对标准偏差为 2.5%~5.3%, 穿透容量为 $37.8\mu\text{g}$, 平均解吸效率为 92.5%。应测定每批采样管的解吸效率。

7.7.2 本法对气溶胶态的三乙基氯化锡平均采样效率为 99.7%。当空气浓度在职业接触限值以下时, 三乙基氯化锡蒸气比例有所提高, 应缩短长时间采样的时间。采样后的聚氨酯泡沫塑料管宜冷藏, 冷冻保存更好。应测定聚氨酯泡沫塑料管的空白, 若有干扰物存在, 应经过清洗处理。

7.7.3 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要, 可以选用恒温测定或程序升温测定。

7.7.4 现场空气中若同时存在芳香烃、酮类、酯类等化合物, 基本不影响衍生化反应, 在火焰光度检测器上无信号响应。四乙基锡出峰时间远早于三乙基氯化锡衍生物三乙苯基锡; 其他常见的有机锡如一甲基三氯化锡、二甲基二氯化锡、三甲基氯化锡、二丁基二氯化锡、三丁基氯化锡、二辛基二氯化锡、三苯基氯化锡等的衍生物均能与目标物良好分离, 不干扰测定。

7.7.5 本法的色谱分离图见图 4。



说明:

1——三甲基氯化锡;

2——三乙基氯化锡;

3——二甲基氯化锡;

4——三丁基氯化锡;

5——二氯二丁基氯化锡、一甲基三氯化锡;

6——一氯三苯基锡；

7——二氯二辛基锡（均为苯基化衍生物）。

图4 三乙基氯化锡与其他有机锡的气相色谱分离图
