




Validation of a method to assess occupational exposure to tert-butyl mercaptan by gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS)

Rezvan Zendehtdel¹ , Seyed Mohammad Sadat^{2*} , Farzad kobarfard³ ,
Samira Eslamizad⁴ 

1- Associate Professor, Department of Occupational Health Engineering and Safety, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- MSc, Department of Occupational Health Engineering and Safety, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Professor, Department of Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Assistant Professor, Food Safety Research Centre, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Background and Aims: Tert-butyl mercaptan is used as an important odorant of natural gas. Exposure to high concentrations of this substance lead to stimulating effects in human. Occupational exposure to mercaptan is measured by gas chromatography - flame photometer according to NIOSH 2542. The purpose of this study was to develop a method for sampling and analyzing tert-butyl mercaptan using GC_MS.

Materials and Methods: In this study, tert-butyl mercaptan was analyzed using BP-5 MS column and internal standard of 4-methyl thiophenol. Calibration curve was developed and evaluated in the range of 0.4510- ppm. Repeatability of method was presented by inter- day and intra-day assay based on the coefficient of variation (CV). Recovery of tert-butyl mercaptan was reported as the accuracy of method. All procedures of this study were approved by Shahid beheshti University of medical Science Institutional Review Board.

Results: Retention time of tert-butyl mercaptan and 4-methylthiophenol were determined as 4.05 and 8.01 min, respectively. Calibration curve was evaluated by the regression of 0.99. The mean recovery percent was 98.68 ± 6.6 . Intra-day and inter-day coefficient of variance for standard concentrations was ranged between 0.46-7.2 percent. The limit of detection and limit of quantitation were presented 0.037 and 1.84 $\mu\text{g}/\text{sample}$, respectively.

Conclusion: GC-MS method by validated parameters was suggested as a suitable alternative for NIOSH method.

Keywords: Tert-buthyl Mercaptan, Natural Gas, Gas Chromatography-Mass Spectroscopy

Please Cite this article as: Zendehtdel R, Sadat S M, kobarfard F, Eslamizad S. Validation of a method to assess occupational exposure to tert-buthyl mercaptan by gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS). Journal of Health in the Field. 2019; 7(1):44-49.

***Corresponding Author:** Department of Occupational Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Email: mohammad.sadat37@yahoo.com

DOI: <https://doi.org/10.22037/jhf.v7i1.23684>

Received: 10.Dec.2018

Accepted: 5.May.2019

اعتباربخشی روش ارزیابی مواجهه شغلی با ترشیو بوتیل مرکاپتان با استفاده از GC-MS

رضوان زنده دل^۱ ID، سید محمد سادات^{۲*} ID، فرزاد کبارفرد^۳ ID، سمیرا اسلامی زاد^۴ ID

۱-دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای و ایمنی، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۲-دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای و ایمنی، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۳-استاد، گروه شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۴- استادیار، مرکز تحقیقات سلامت غذا، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: ترشیو بوتیل مرکاپتان به عنوان یکی از مهمترین ترکیبات بودارکننده گاز طبیعی استفاده می‌گردد. مواجهه با غلظت‌های بالای این ماده، منجر به اثرات تحریک‌کنندگی در انسان می‌شود. مواجهه شغلی با مرکاپتان‌ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی با دکتور فوتوئونیواسیون شعله‌ای بر اساس روش NIOSH به شماره ۲۵۴۲ تعیین می‌گردد. هدف این مطالعه ارائه روشی برای نمونه برداری و آنالیز برخی ترکیبات بودارکننده در گاز طبیعی با استفاده از GC-MS می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه با استفاده از ستون ms BP-5 و با استاندارد داخلی ۴-متیل تیوفنل ترکیب ترشیو بوتیل مرکاپتان آنالیز گردید. در این تحقیق منحنی استاندارد در گستره غلظتی ۱۰ - ۰/۴۵ ppm تهیه شد. تکرار پذیری روش در یک روز و چند روز بر اساس ضریب تغییرات (CV) محاسبه شد. بازیافت نمونه‌های ترشیو بوتیل مرکاپتان به عنوان صحت روش گزارش گردید. تمام مراحل این مطالعه توسط کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تایید گردید.

یافته‌ها: زمان ماند ترشیو بوتیل مرکاپتان و ۴-متیل تیوفنل به ترتیب ۴/۰۵، ۸/۰۱ دقیقه مشخص شد. منحنی خطی با رگرسیون ۰/۹۹ بدست آمد. میانگین درصد بازیافت $98/36 \pm 6/6$ تعیین شد. ضریب تغییرات درون روز و برون روز برای غلظت‌های استاندارد مختلف از ترکیب مدنظر در محدوده ۷/۲ - ۰/۴۶ بدست آمد. حداقل غلظت قابل تشخیص و قابل ارزیابی برای ماده مدنظر به ترتیب ۰/۰۳۷ و ۱/۸۴ میکروگرم در نمونه بدست آمد.

نتیجه‌گیری: روش ارائه شده با GC-MS با پارامترهای اعتبار بخشی ارائه شده به عنوان جایگزین مناسب روش NIOSH پیشنهاد می‌شود.

کلید واژه‌ها: ترکیب ترشیو بوتیل مرکاپتان، گاز طبیعی، کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی

*نویسنده مسئول: ایران، تهران، اوین، میدان شهید شهریاری، بلوار دانشجو، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت.

مقدمه

dependence): در این روش تحریک ترکیبات تیولی به شکل دو اتمی رخ می‌دهد، بنابراین سیگنال خروجی دستگاه با مربع غلظت ترکیبات تیولی ارتباط دارد و خطی بودن پاسخ به ازای غلظت‌های مختلف، سبب ایجاد خطا در اندازه‌گیری می‌گردد [۹-۱۰]. در این مطالعه جهت تجزیه و تحلیل نمونه‌ها از روش کروماتوگرافی گازی با آشکار ساز طیف سنج جرمی استفاده شد که این دستگاه یک ابزار بسیار قدرتمند در تجزیه و تحلیل نمونه‌ها است و این روش جهت آنالیز ترکیبات آلی در نمونه‌های متنوع استفاده می‌شود [۱۱]. در دستگاه GC-MS با توجه به اینکه دو سیستم کروماتوگرافی و دتکتور جرمی، جداسازی اجزا و مولکولهای موجود در گاز طبیعی را انجام می‌دهند، امکان تشخیص ترکیبات مرکپتان از دیگر مولکول‌های موجود در نمونه‌ی گاز فراهم می‌گردد [۱۲]. هدف از این مطالعه ارائه روشی برای نمونه برداری و آنالیز ترشیوبوتیل مرکپتان به عنوان ترکیب بودار کننده گاز طبیعی با استفاده از (Gas Chromatography – Mass Spectroscopy) GC-MS می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه ۱۰۲-دی کلرو اتان (۹۹/۸٪) و ترشیوبوتیل مرکپتان (۹۸٪) و استاندارد داخلی ۴-متیل تیو فنل (۹۸٪) از کمپانی Sigma-Aldrich و فیلترهای فایبر گلاس (Glass Fiber Filter) آغشته شده بایندر، به قطر ۲۵ mm و با قطر منافذ ۱ میکرون از کمپانی SKC تهیه گردید. استانداردهایی از ترشیوبوتیل مرکپتان در محدوده غلظتی ۰/۴۵ تا ۱۰ پی‌پی‌ام در هوا، معادل میزان ۰/۱۵ تا ۰/۳۳ میلی‌گرم تهیه شد.

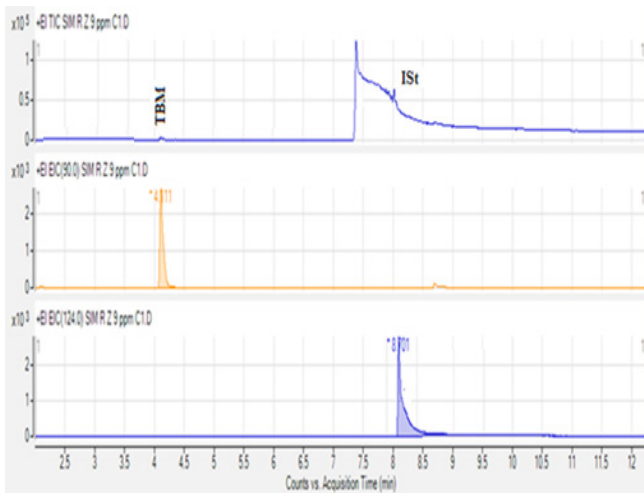
راه اندازه‌گیری روش گاز کروماتوگرافی طیف سنج جرمی

با روش آزمون و خطا و با کمک ستون ms BP-5 شرایط دمایی بهینه (جدول ۱) در دستگاه بکارگرفته شد. جهت بدست آوردن بهترین شرایط تعیین کمی ترشیوبوتیل مرکپتان دستگاه در وضعیت SIM (Selected Ion Monitoring) قرار داده شد و یون با اندازه جرم به بار ۹۰ و ۱۲۴ برای ترکیبات ترشیوبوتیل مرکپتان و ۴-متیل تیو فنل انتخاب گردید. با توجه به اینکه پیک حلال بخش عمده‌ای از کروماتوگرام محلول تزریق شده را به خود اختصاص می‌داد و احتمال داشت در تعداد تزریق بالا در فیلامان دتکتور Mass آسیب ایجاد نماید. دتکتور دستگاه در فاصله زمانی ۵ تا ۷/۵ دقیقه خاموش گردید تا یون‌های ایجاد شده در این فاصله زمانی توسط دتکتور ارزیابی نگردد.

ترکیبات بودار کننده (Odorous Compounds) جهت بودار کردن گاز طبیعی و یا گاز مایع و تشخیص نشی گاز استفاده می‌شود [۱]. الکیل مرکپتان‌ها از جمله ترکیبات سولفوری هستند که دارای بوی بسیار شاخصی هستند و به دلیل همین ویژگی در صورت هر گونه نشی گاز، حس بویایی را تحریک کرده و تشخیص داده می‌شوند. مرکپتانها به طور طبیعی در نفت خام وجود دارند ولی برای جلوگیری از تولید SO₂ به هنگام سوختن مشتقات نفتی، در مراحل گوگردزدائی حذف می‌شوند [۲]. از متداول‌ترین انواع ترکیبات بودار کننده، ترشیو بوتیل مرکپتان و ایزوپروپیل مرکپتان است، که از آنها جهت بودار کردن گاز طبیعی استفاده می‌گردد. ترکیب اصلی گاز طبیعی، متان است که گازی بی رنگ و بو می‌باشد. بودار کننده‌های مرکپتان سال‌های زیادی در صنعت گاز به عنوان عامل‌های هشدار دهنده برای حفاظت در برابر انفجارها، حریق‌ها و دیگر خطرات گاز طبیعی در ایستگاه‌های تقلیل فشار استفاده می‌شوند. استنشاق این مواد به میزانی که در گاز طبیعی تزریق می‌شود، اثر سویی برای انسان ندارد؛ ولی در غلظت‌های زیاد به هنگام تزریق در مخازن شرکت گاز و در محیط‌های بسته مشکل آفرین است [۳-۴]. یکی از دلایل نگرانی برای حضور ترکیبات گوگرددار، ماهیت خورندگی آنهاست [۵]. اغلب مرکپتانها در بین ترکیبات سمی طبقه بندی می‌شوند. غالباً سمیت مرکپتانهای کوچکتر که فرار هستند، بیشتر است و مستعد برای واکنش‌های شیمیایی می‌باشند، همچنین این ترکیبات به دلیل داشتن گروه SH روی متابولیسم بدن تاثیر می‌گذراند. انتشار ترکیبات مرکپتان‌ها منجر به اثرات تحریک کنندگی در انسان‌ها می‌شود که سبب سوزش چشم و گلو، آبریزش بینی، سردرد، خواب آلودگی و حتی برونشیت می‌گردد [۶]. با توجه به اینکه کاربرد ترکیبات بودارکننده در گاز طبیعی یکی از مشکلات صنعت گاز می‌باشد، ارزشیابی مواجهه شغلی از اهمیت خاصی در موضوع پیشگیری و تامین سلامت کارگران شرکت گاز برخوردار است [۷]. به همین دلیل بکارگیری روشی مناسب برای تعیین مواجهه شغلی با ترکیبات بودار کننده اهمیت زیادی داراست. بر اساس روش NIOSH به شماره ۲۵۴۲، آنالیز ترکیبات مرکپتان با دتکتور نورسنج شعله‌ای (Flame Photoionization Detector) پیشنهاد می‌گردد [۸]. از طرفی کاربری با این روش دو مشکل عمده دارد. ۱- اثر خاموشی (Quenching effect): در این دتکتور مولکول‌ها با نور ساطع شده از شعله هیدروژنی، تعیین مقدار می‌شوند و با توجه به تولید دی اکسید کربن (CO₂)، ترکیبات هیدروکربنی در شعله، CO₂ نور ساطع شده از مرکپتان‌ها را جذب می‌نماید و سبب خطا در تعیین مقدار این ترکیبات می‌گردد. ۲- ارتباط درجه دو (Square

جدول ۱- دمای بهینه به دست آمده در جداسازی پیکها
Table 1: Optimal temperature for peak separation

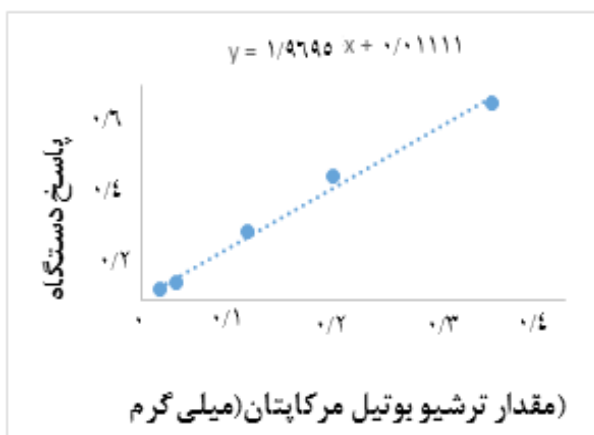
ستون				اینجکتور		دکتور
زمان نگهداری دمای نهایی	دمای نهایی	سرعت تغییر	دمای اولیه	وضعیت ورود نمونه	دما (°C)	دما (°C)
۲	۲۷	۰/۳	۲۶	Split	۲۰۰	۲۸۰
۵	۱۵۰	۵۰	۲۷	۱/۱۰		



شکل ۱- کروماتوگرام ترشیو بوتیل مرکاپتان در دستگاه GC-MS

Fig. 1- Tert-butyl Mercaptane chromatogram in GC-MS

نتایج مطالعه نشان داد، منحنی خطی مناسبی برای ترکیب ترشیو بوتیل مرکاپتان با رگراسیون بالای ۰/۹۹ فراهم می‌گردد (شکل ۲).



شکل ۲- منحنی استاندارد برای ترکیب ترشیو بوتیل مرکاپتان در دستگاه GC-MS (نسبت سطح زیر پیک به پیک استاندارد داخلی مبنای محور Y است)

Fig.2- A standard curve for combining butylated mercaptan carbohydrates with GC-MS

شبیه سازی نمونه برداری از هوا

در یک کیسه تدار ۱۰ لیتری، ۸ لیتر هوا پر گردید و غلظت ۵ پی پی ام ترشیو بوتیل مرکاپتان در آن تهیه گردید. با استفاده از یک کپسول حاوی گاز شهری بدون ماده بودارکننده ۲ درصد گاز طبیعی به کیسه تزریق شد. فیلتر فایبر گلاس (آغشته شده به ۰/۵٪ جیوه استات) با قطر ۲۵ mm و قطر منفذ ۱ μm با فیلتر هولدر بکار گرفته شد. با دبی ۰/۲ لیتر بر دقیقه توسط پمپ نمونه برداری فردی کالیبره شده SKC از کیسه بر روی فیلتر آغشته شده به جیوه استات نمونه برداری شد. ۵ میلی لیتر دی کلرو اتان و ۲۰ میلی لیتر اسیدکلریدریک مخلوط گردید و ترشیو بوتیل مرکاپتان در فاز دی کلرواتان استخراج گردید. نمونه‌های استخراج شده توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با طیف سنج جرمی (۷۸۹۰ A) و با روش بهینه شده تعیین مقدار گردید.

اعتبار بخشی روش

تکرار پذیری روش بررسی شده با کمک ضریب تغییرات (Coefficient of Variation) سه آزمون در یک روز و تکرارپذیری برون روز در سه روز ارزیابی گردید. میزان صحت روش بر اساس بازیافت نمونه‌های ترشیو بوتیل مرکاپتان در گستره غلظتی ppm ۱۰-۴۵ مورد بررسی قرار گرفت. تمام مراحل این مطالعه توسط کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تایید گردید.

یافته‌ها

شکل شماره ۱، نمونه‌ای از کروماتوگرام GC-Mass را نشان می‌دهد. در کروماتوگرام حاصل مشخص گردید، ترشیو بوتیل مرکاپتان در ۴/۰۵ دقیقه و استاندارد داخلی در زمان ۸/۰۱ از دستگاه خارج می‌گردند.

جدول ۴- پایین ترین غلظت قابل تشخیص (LOD) و پایین ترین غلظت قابل ارزیابی (LOQ) برای ترشبو بوتیل مرکاپتان

Table 4: Limit of detection and limit of quantification for of Tert-butyl Mercaptane

ماده	پایین ترین مقدار قابل تشخیص (میکروگرم در نمونه)	پایین ترین مقدار قابل ارزیابی (میکروگرم در نمونه)
ترشبو بوتیل مرکاپتان	۰/۸۶	۲/۵۸

بحث

در این مطالعه، بکارگیری کروماتوگرافی گازی با دتکتور جرمی جهت شناسایی ترشبو بوتیل مرکاپتان پیشنهاد شده است. به کارگیری روش نمونه برداری بر اساس پیشنهاد NIOSH 2542 از مزیت های این مطالعه است. روش های بین المللی با اعتبار مناسبی قابل استفاده در آزمایشگاه های مختلف می باشند. حدود مجازی جهت ترشبو بوتیل مرکاپتان در ایران توصیه نشده است. از جمله ترکیبات مشابه که حدود مجاز شغلی برای آن تعریف شده است، ترکیب بوتیل مرکاپتان می باشد که سازمان های OSHA، NIOSH و ACGIH به ترتیب حد مجاز وزن یافته زمانی (۸ ساعته) ppm ۱۰، حد مجاز سقف ppm ۰/۵ و حد مجاز ۸ ساعته روزانه ppm ۱/۸ اعلام داشته اند. روش پیشنهاد شده در رنج ۰/۴۵ تا ۱۰ پی پی ام از آلاینده های مدنظر در هوا مطرح شد. اگر فرض کنیم حدود مجاز ترشبو بوتیل مرکاپتان نزدیک به بوتیل مرکاپتان باشد، روش اعتبار بخشی شده امکان اندازه گیری ترکیب ترشبو بوتیل مرکاپتان را در مقادیری پایین تر و بالاتر از حدود مجاز فراهم نموده است.

درصد ضریب تغییرات درون روز و برون روز به دست آمده در روش GC-MS در غلظت های مختلف کمتر از ۱۰ درصد گزارش شد که مقدار قابل قبول در روش های آنالیز دستگاهی است [۱۳]. توجه به این نکته ضروری است که چون دتکتور جرمی قابل استفاده برای رنج وسیعی از ترکیبات شیمیایی است با وجود اینکه کاربری دتکتور جرمی گران است، ولی با استفاده از این دتکتور به عنوان یک شناساگر روتین برای مواد مختلف هزینه ها تا حد زیادی جبران می گردد. DB_۳ یک ستون شایع در دستگاه های کروماتوگرافی است، که برای آنالیز ترکیبات متعددی قابل استفاده است و بکارگیری یک ستون شایع مزیتی برای روش آنالیز محسوب می گردد. کلس و همکاران نیز جهت آنالیز برخی ترکیبات بودار کننده با دستگاه کروماتوگرافی گازی از ستون HP-5 پوشیده از سیلیس استفاده نمودند [۱۴]. در مطالعه وان و همکاران با هدف تجزیه و تحلیل بودار کننده های مرکاپتانی در گاز نفتی و گاز طبیعی مایع شده از دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز طیف سنج جرمی و ستون این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می کند.

بررسی ها نشان داد میانگین درصد بازیافت ترکیب ترشبو بوتیل مرکاپتان به میزان $98/36 \pm 6/6$ می باشد (جدول شماره ۲).

جدول ۲- درصد بازیافت (میانگین \pm انحراف معیار) ترشبو بوتیل مرکاپتان
Table 2: Recovery percent (Mean \pm Sd) of Tert-butyl Mercaptane

ترشبو بوتیل مرکاپتان (mg)	درصد بازیافت (سه بار تکرار)
۰/۰۱۶	$102/5 \pm 0/08$
۰/۰۳۳	$86/61 \pm 0/085$
۰/۰۹۹	$101/53 \pm 0/033$
۰/۱۸	$100/7 \pm 0/025$
۰/۳۳	$100/4 \pm 0/45$

جدول شماره ۳، ضریب تغییرات درون روز و برون روز برای غلظت های استاندارد مختلف از ترکیب مدنظر را نشان می دهد. میانگین ضریب تغییرات درون روز $3/2 \pm 2/26$ و میانگین ضریب تغییرات برون روز $4/2 \pm 1/83$ تعیین گردید. پایین ترین غلظت قابل تشخیص و پایین ترین غلظت قابل ارزیابی در آزمایشات برای ترکیب مدنظر به ترتیب $0/037$ و $1/84$ میکروگرم در نمونه تعیین شد. میزان ترشبو بوتیل مرکاپتان در نمونه کیسه تدارک $5/2$ پی پی ام ارزیابی شد که مقدار درصد بازیافت $98/63$ درصد ارزیابی شد.

جدول ۳- ضریب تغییرات درون روز و برون روز ترشبو بوتیل مرکاپتان
Table 3: Inter-assay and intra-assay coefficient variation of Tert-butyl Mercaptane

ضریب تغییرات برون روز		ضریب تغییرات درون روز	
سه بار تکرار (mg)	درصد ضریب تغییرات	سه بار تکرار (mg)	درصد ضریب تغییرات
۰/۰۱۶	۵/۵	۰/۰۱۶	۳/۰۴
۰/۰۳۳	۱/۹	۰/۰۳۳	۳/۷
۰/۰۹۹	۰/۴۶	۰/۰۹۹	۴/۷
۰/۱۸	۵/۶	۰/۱۸	۷/۲
۰/۳۳	۲/۷	۰/۳۳	۲/۵

پایین ترین غلظت قابل تشخیص (LOD) و پایین ترین غلظت قابل ارزیابی (LOQ) برای ترشبو بوتیل مرکاپتان در آزمایش ها به ترتیب $0/86$ و $2/58$ میکروگرم در نمونه مشخص شد (جدول ۴).

مویین ultra-2 استفاده کردند.

نشان داد که یونی با جرم به اندازه جرم مولکولی ترکیب ترشیوبوتیل مرکاپتان به شکل مناسبی کمیت ترکیب مدنظر را تعیین می‌نماید. انتخاب این یون نتایج کاملاً اختصاصی در تعیین کمی ترکیبات مدنظر ایجاد می‌کند چرا که این یون تنها توسط مولکول مدنظر ایجاد می‌گردد و مولکول‌های دیگر همچون حلال یا مداخله‌گرها قادر به تولید این یون نمی‌باشند.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بکارگیری روش GC-MS در این پژوهش نشان داد که دتکتور جرمی به عنوان یک جایگزین مناسب برای دتکتور نورسنج شعله‌ای قابل طرح می‌باشد. با توجه به پارامترهای اعتبار بخشی مناسب، در دسترس بودن، روش گاز کروماتوگرافی جرمی می‌تواند به عنوان جایگزین مناسب برای روش ارائه شده از سوی NIOSH مورد استفاده قرار گیرد. روش GC-MS با داشتن کمترین حد تشخیص بسیار پایین و کمتر از ۱ میکروگرم در نمونه جهت بررسی مقادیر بسیار پایین از ترشیو بوتیل مرکاپتان مناسب می‌باشد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاری دانشکده داروسازی و دانشکده بهداشت و ایمنی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی برای فراهم نمودن شرایط اجرای پروژه تشکر می‌گردد.

ایمانشی استفاده از کروماتوگرافی گازی با آشکارساز لومینسانس گوگردی (SCD) را برای آنالیز ترکیبات بودار کننده پیشنهاد نموده است که این دتکتور به عنوان یک آشکارساز روتین مطرح نمی‌باشد [۱۵، ۱۶]. کمترین حد تشخیص در روش NIOSH 2542 برای ترکیب بوتیل مرکاپتان ۷ میکروگرم در نمونه گزارش گردید. میزان این شاخص برای ترکیب بودار کننده TBM در روش اعتبار بخشی شده به ترتیب به میزان ۰/۰۳۷ میکروگرم بر نمونه گزارش شد. مقایسه کمترین حد تشخیص روش اعتبار بخشی شده با GC-MS و روش GC-FPD در NIOSH 2542، نشان می‌دهد که روش GC-MS قادر به شناسایی ترکیبات بودار کننده گاز در مقادیر پایین‌تری از روش NIOSH 2542 می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از این مطالعه در دامنه پایین‌تری از مطالعه وان و همکاران، میزان ترکیبات حاوی گوگرد را تشخیص داده است [۱۵]. بازیافت روش پیشنهادی برای ترکیب بررسی شده بالاتر از ۹۵ درصد گزارش گردید. مقادیر قابل قبول درصد بازیافت نشان می‌دهد، تکنیک پیشنهادی جهت استخراج ترکیبات گوگردار مناسب می‌باشد. به طور کلی نتایج حاصل از اعتبار بخشی روش GC-MS در این پژوهش نشان داد که این روش برای اندازه‌گیری تراکم ترکیب ترشیوبوتیل مرکاپتان و ارزشیابی ریسک مواجهه شغلی کارگران مناسب و قابل اعتماد می‌باشد و می‌توان آن را با توجه به پارامترهای اعتبار بخشی مناسب، در دسترس بودن و حساسیت، به عنوان جایگزین مناسب برای روش ارائه شده از سوی NIOSH مورد استفاده قرار داد. نتایج این مطالعه

References

- 1- Jain P, Kushwaha R, editors. Wireless gas sensor network for detection and monitoring of harmful gases in utility areas and industries. Proceedings of the Sixth International Conference on Sensing Technology (ICST) 2012 Dec. 18-21; Kolkata, India.
- 2- Yang Y, Wang Z, Zong B, Yang H. Determination of sulfur compounds in fluid catalytic cracking gasoline by gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector. Chinese Journal of Chromatography 2004; 22(3):216-19.
- 3- Babaei Nasami F. Appropriate methods for eliminating the smell of mercaptan barrels and their effects on the environment [dissertation]. School of Basic Sciences: Payam-e-nour University Of Mazandaran Province; 2008 (In Persian).
- 4- Kopasz JP. Fuel cells and odorants for hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy 2007; 32(13):2527-31.
- 5- Zeiny ARN. Gas Sealing in Pem Fuel Cells. 2014. DOI:10.13140/RG.2.1.4541.2560

- 6- Abraham MH, Gola JM, Cometto-Muniz JE. An assessment of air quality reflecting the chemosensory irritation impact of mixtures of volatile organic compounds. *Environment international* 2016; 86:84-91.
- 7- Szczurek A, Maciejewska M, Flisowska-Wiercik B, Bodzój Ł. Application of a sensor system for determining the kind and quantity of two component VOC mixtures in air after the use of solvents. *Journal of Environmental Monitoring* 2009; 11(11):1942-51.
- 8- NIOSH. NIOSH Manual of Analytical Methods. 5th ed. Washington, D.C: Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health 2017.
- 9- Chin S-T, Wu Z-Y, Morrison PD, Marriott PJ. Observations on comprehensive two dimensional gas chromatography coupled with flame photometric detection for sulfur-and phosphorus-containing compounds. *Analytical Methods* 2010; 2(3):243-53.
- 10- Turpin A, Couvert A, Laplanche A, Paillier A. Mass transfer and deodorization efficiency in a countercurrent spray tower for low superficial gas velocities. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2009; 87(1):53-59.
- 11- Kelly LC, Rawson P. Detection and identification of sulfur compounds in an Australian jet fuel. Australia: Australian Government, Defence Science and Technology Organisation, 2010.
- 12- Lee I, Ubanyionwu H. Determination of sulfur contaminants in military jet fuels. *Fuel* 2008; 87(3):312-18.
- 13- Hosseini, V. Occupational exposure evaluation of shoe makers to benzene and toluene compounds in the manufacturing workshops in East Tehran [dissertation]. School of Health and Safety: Shahid Beheshti University Of Medical Sciences; 2012 (In Persian).
- 14- Keleş D, Taşkın H, Baktemur G, Kafkas E, Büyükalaca S. Comparative study on volatile aroma compounds of two different garlic types (Kastamonu and Chinese) using gas chromatography mass spectrometry (HS-GC/MS) technique. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines* 2014; 11(3):217-20.
- 15- Myung S-W, Huh S, Kim J, Kim Y, Kim M, Kim Y, et al. Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of mercaptan odorants in liquefied petroleum gas and liquefied natural gas. *Journal of Chromatography A* 1997; 791(1-2):367-70.
- 16- Imanishi H, Takahashi T. The new quantitative analytical method for ultratrace sulfur compounds in natural gas. *Proceedings of the International Gas Union Research Conference 2014 Sep. 17-19; Copenhagen, Denmark.*