

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.69—2004

工作场所空气有毒物质测定 脂肪族胺类化合物

Methods for determination of aliphatic amines
in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中脂肪族胺类化合物[包括三甲胺(Trimethylamine)、乙胺(Ethylamine)、二乙胺(Diethylamine)、三乙胺(Triethylamine)、乙二胺(Ethylenediamine)、丁胺(Butylamine)和环己胺(Cyclohexylamine)]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB 11517—89附录A、GB 16214—1996附录A和B、GB/T 17066—1997。

本标准首次发布于1995年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、沈阳市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、武汉市劳动卫生职业病防治院、四川省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:黄雪祥、徐伯洪、段奇翠、林树莲、陶雪、余英、鲁雁飞。

工作场所空气有毒物质测定

脂肪族胺类化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中脂肪族胺类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中脂肪族胺类化合物浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款,通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、正丁胺和环己胺的溶剂解吸—气相色谱法

3.1 原理

空气中的三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、正丁胺和环己胺用硅胶管采样,溶剂解吸后,经色谱柱分离,用氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

3.2 仪器

3.2.1 硅胶管,溶剂解吸型,内装 200mg/100mg 碱性硅胶。

3.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶,5ml。

3.2.4 超声清洗器。

3.2.5 试管,5ml。

3.2.6 微量注射器:10 μ l。

3.2.7 气相色谱仪:氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱 1(用于三甲胺、二乙胺、三乙胺):2m \times 4mm 玻璃柱,KOH:Chromosorb 102 DMCS=5:100;

柱温:150 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:210 $^{\circ}$ C;

检测室温度:230 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:50ml/min。

色谱柱 2(用于乙胺、乙二胺、环己胺):2m \times 4mm,聚乙二醇 20M:KOH:Chromosorb 103=4:1:100;

柱温:100 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:210 $^{\circ}$ C;

检测室温度:230 $^{\circ}$ C;

载气(氮气)流量:40ml/min。

色谱柱 3(用于丁胺):2m \times 4mm 玻璃柱,Chromosorb 103;

柱温:170℃;
 汽化室温度:200℃;
 检测室温度:200℃;
 载气(氮气)流量:80ml/min。

3.3 试剂

试剂均为分析纯。

- 3.3.1 盐酸, $\rho_{20} = 1.18\text{g/ml}$ 。
- 3.3.2 盐酸溶液, 50% (v/v)。
- 3.3.3 碱性硅胶: 20~40 目多孔微球硅胶, 在盐酸溶液(50%)中煮沸 3h, 水洗至中性, 于 110℃ 干燥。然后以 1g 硅胶加 2ml 20g/L 氢氧化钾溶液浸泡过夜, 倾去多余的溶液, 再在 110℃ 干燥后, 于 350℃ 活化 3h, 置干燥器中保存, 备用。
- 3.3.4 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$ 。
- 3.3.5 硫酸溶液, 0.1mol/L。
- 3.3.6 氢氧化钠溶液: 12g/L。
- 3.3.7 聚乙二醇 20M, 色谱固定液。
- 3.3.8 Chromosorb 102 和 103 担体, 60~80 目。
- 3.3.9 标准溶液: 于 10ml 容量瓶中, 加入少量双蒸馏水, 准确称量, 加入一定量的三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、丁胺或环己胺(色谱纯), 再准确称量, 加双蒸馏水至刻度, 摇匀; 由 2 次称量之差计算溶液的浓度, 作为标准贮备液。临用前, 用双蒸馏水分别稀释成 0.2 或 2.0mg/ml 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

3.4 样品采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 3.4.1 短时间采样: 在采样点, 打开硅胶管两端, 以 500ml/min 流量采集 15min 空气样品。
- 3.4.2 长时间采样: 在采样点, 打开硅胶管两端, 以 50ml/min 流量采集 1~4h 空气样品。
- 3.4.3 个体采样: 在采样点, 打开硅胶管两端, 佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以 50ml/min 流量采集 1~4h 空气样品。
- 3.4.4 样品空白: 将硅胶管带至采样点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品。

采样后, 立即封闭硅胶管两端, 置清洁的容器内运输和保存。在室温下乙胺和丁胺可保存 15d, 三甲胺、二乙胺和三乙胺可保存 7d, 环己胺可保存 3d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理: 将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中, 加入 2.0ml 硫酸溶液, 封闭后, 超声解吸 20min; 于 300 转/分离心 10min; 取 0.5ml 上清液于试管中, 加 0.5ml 氢氧化钠溶液, 摇匀, 供测定。若样品液中待测脂肪族胺的浓度超过测定范围, 可用双蒸馏水稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制: 用双蒸馏水稀释标准溶液成表 1 的标准系列。

表 1 标准系列

管 号	0	1	2	3	4
三甲胺, $\mu\text{g/ml}$	0	50	100	150	200
乙胺, $\mu\text{g/ml}$	0	130	260	520	1 300
二乙胺, $\mu\text{g/ml}$	0	25	50	150	250
三乙胺, $\mu\text{g/ml}$	0	50	100	150	200
乙二胺, $\mu\text{g/ml}$	0	200	400	500	600
丁胺, $\mu\text{g/ml}$	0	30	60	90	120
环己胺, $\mu\text{g/ml}$	0	25	100	200	300

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 2.0 μ l,测定各标准系列;每个浓度重复测定 3 次。以峰高或峰面积均值对相应的待测物浓度(μ g/ml)绘制标准曲线。

3.5.3 样品测定:用测定标准系列的同样条件测定样品和样品空白的解吸液,测得的峰高或峰面积值后,由标准曲线得样品中三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、丁胺或环己胺的浓度(μ g/ml)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_0 ——标准采样体积,L;

V ——采样体积,L;

t ——采样点的温度, $^{\circ}$ C;

P ——采样点的大气压,kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、丁胺或环己胺的浓度:

$$C = \frac{4(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——空气中三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、丁胺或环己胺的浓度, mg/m^3 ;

4 ——解吸液的体积,ml;

c_1, c_2 ——测得解吸液中三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、丁胺或环己胺浓度(减去样品空白), μ g/ml;

V_0 ——标准采样体积,L;

D ——解吸效率,%。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 样品测定方法:先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定,测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

3.7.2 本法的测定指标列于表 2。每批硅胶管应作解吸效率。

表 2 方法的测定指标

脂肪族胺	三甲胺	乙 胺	二乙胺	三乙胺	丁 胺	乙二胺	环己胺
检出限 μ g/ml	6.4	5	3.9	0.6	0.3	6	2
最低检出浓度 mg/m^3	1.7	1.3	1.0	0.16	0.08	1.6	0.53
测定范围 μ g/ml	6.4~200	5~1 300	3.9~250	0.6~200	0.3~120	6~600	2~300
相对标准偏差%	4.6~6.1		1.8~3.2	3.6~6.2	1.8~4.6	—	3.6~7.4
穿透容量 mg	2	7.4	9	>4	6.3	—	11
解吸效率%	93.9	98	>90	84~93	95	—	92

注:最低检出浓度以采集 7.5L 空气样品计;穿透容量指 200mg 硅胶的穿透容量。

3.7.3 配制标准溶液用的脂肪族胺,必要时需要经过重蒸馏,应避光保存。

3.7.4 三甲胺应用滴定法标定后用于配制标准溶液。

标定方法:取 20.0ml 0.1%三甲胺溶液,置 250ml 锥形瓶中,加入 2 滴 0.1%溴甲酚绿和甲基红混合乙醇溶液,作为指示剂;以 0.1000mol/L 盐酸溶液滴定至终点(溶液颜色由淡蓝色变为淡橙红色)。由式(3)计算三甲胺的浓度:

$$C = \frac{c \cdot v_1}{v_2} \times 59.11 \times 1000 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C——溶液中三甲胺的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

c——盐酸溶液浓度， $0.1000\text{mol}/\text{L}$ ；

v_1 ——滴定所用盐酸溶液的体积， ml ；

v_2 ——三甲胺的体积， 20.0ml ；

59.11——三甲胺的分子量。

3.7.5 需要同时测定脂肪族胺时，可以使用程序升温的操作。

3.7.6 本法可以使用同类型的毛细管色谱柱。
