

工作场所空气中二甲胺的溶剂解吸气相色谱测定法研究

单晓梅, 梁凤霞, 张兵

摘要: [目的] 建立工作场所空气中二甲胺的溶剂解吸气相色谱测定方法。[方法] 采用硅胶管吸附空气中二甲胺, 用酸性醇溶液解吸, 再用碱性溶液中和后, 进样气相色谱, 使用高液担比的碱性色谱柱分离, FID 检测器测定。[结果] 该方法在测定范围 79.7~478.2 $\mu\text{g/mL}$ 时, 线性方程为 $\hat{y} = 1040.2x - 25148$ ($r = 0.9999$)。最低检出限为 5 $\mu\text{g/mL}$; 最低检出浓度为 1.3 mg/m^3 (采样体积 7.5 L); 解吸效率 86%~91%; 穿透容量 > 7.75 mg (200 mg 硅胶); 样品于 4℃ 冰箱内可保存 7 d。[结论] 本研究建立的方法适合于工作场所空气中二甲胺浓度的监测。

关键词: 二甲胺; 工作场所空气; 硅胶管; 气相色谱

Study on the Method for Determination of Dimethylamine in the Air of Workplace by Solvent Desorption/Gas Chromatography SHAN Xiao-mei, LIANG Feng-xia, ZHANG Bing (Anhui Center for Disease Control and Prevention, Hefei, Anhui 230061, China)

Abstract: [Objective] To develop a method for the determination of dimethylamine in the air of workplace by solvent desorption/gas chromatography. [Methods] Dimethylamine in the air was sampled by silica gel tube and then desorbed by alcoholic solution with little acid. After neutralized by alkali, the solution was separated by basic column and detected by GC-FID. [Results] The liner equation was $\hat{y} = 1040.2x - 25148$ ($r = 0.9999$) in the concentration range of 79.7-478.2 $\mu\text{g/mL}$. The detection limit was 5 $\mu\text{g/mL}$; the minimum detectable concentration was 1.3 mg/m^3 (the air sample was 7.5 L). The desorption efficient was 86%-91%. The breakthrough volumes was more than 7.75 mg (200 mg silica gel). The sample could stay 7 d at 4℃ in the refrigerator. [Conclusion] The method is suitable for the determination of dimethylamine in the air of workplace.

Key Words: dimethylamine; workplace air; silica gel; gas chromatography

二甲胺 [dimethylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$] 为具有鱼腥臭味, 中强碱性的无色液体。其沸点为 6.88℃, 20℃ 时蒸气压为 173.9 kPa (1307.2 mmHg), 在空气中爆炸极限为 2.8%~14.4%^[1]。常使用在药物、有机氮农药、染料、炸药、表面活性剂等生产中, 由于其沸点低, 蒸气压高, 在生产和使用时易挥发, 对眼、鼻、咽、喉有刺激作用, 属中等毒性物质。我国制定的作业场所空气中二甲胺短时间接触容许浓度为 10 mg/m^3 , 时间加权平均容许浓度为 5 mg/m^3 ^[2], 但缺少配套的检测标准测定方法。文献报道对空气中甲胺类化合物测定方法主要有分光光度法^[3-5]和气相色谱法^[6-13]等, 其中, 1990 年前我国大陆研制的车间空气中的二甲胺分光光度法^[3], 采用酸性吸收液, 方法干扰大; 美国国家职业安全卫生研究所 (NIOSH) 方法推荐使用硅胶吸附剂采集二甲胺, 溶剂解吸后气相色谱法测定^[6], 此法可克服比色法干扰大的缺点, 但方法未给出样品稳定时间, 并且当二甲胺浓度较低时解吸液中甲醇会干扰测定。本研究参考相关文献, 结合国情对工作场所空气中的二甲胺采用中性硅胶吸附, 酸性醇溶液解吸, 再经碱性溶液中和, 气相色谱测定。根据《工作场所空气中毒物检测方法的研制规范》^[14] 要求, 对方法的相关技术指标进行实验研究, 对色谱柱、解吸条件等进行优化选择, 现场验证此方法是否适用于工作场所空气中二甲胺的浓度测定。

【作者简介】 单晓梅 (1964-), 女, 博士, 主任技师; 研究方向: 卫生检验; E-mail: xiaomeishan@163.com

【作者单位】 安徽省疾病预防控制中心, 安徽 合肥 230061

1 材料与方法

1.1 仪器

(1) 气相色谱仪 7890F 型 (上海天美仪器公司), 氢火焰离子化检测器; (2) 大气采样器, 流速 0.1~1.0 L/min; (3) 硅胶采样管 (20~40 目, 前段 200 mg, 后段 100 mg, 江苏建湖); (4) 振荡器; (5) 台式离心机。

1.2 试剂

(1) 二甲胺 (33% 色谱标准, 天津市光复精细化工研究所); (2) 标准储备液: 在 10 mL 容量瓶中, 加入少量无胺水 (煮沸赶尽挥发性胺等, 用色谱测定无杂峰), 称取一定量的二甲胺, 用无胺水稀释至刻度, 配成 20 mg/mL 储备液 (4℃ 冰箱保存可达半个月); (3) 解吸液: 用 20% (体积分数) 异丙醇水溶液配制 0.1 mol/L 硫酸; (4) 氢氧化钾 (AR); (5) 0.3 mol/L 氢氧化钾溶液; (6) 聚乙二醇-20M (日本进口分装); (7) Chromosorb 102 (60~80 目, 美国进口分装)。

1.3 方法

1.3.1 原理 空气中二甲胺经硅胶采样管采集, 用硫酸异丙醇水溶液解吸, 加入氢氧化钾溶液中和后进样气相色谱, 聚乙二醇-20M Chromosorb 102 柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

1.3.2 采样 在采样现场割开采样管两端, 连接采样器。短时间采样以 0.5 L/min 速度采集空气 15 min (7.5 L); 长时间采样以 0.1 L/min 速度采集空气 120 min。采样后两端套紧封帽, 尽快

带回实验室分析, 4℃冰箱保存。

1.3.3 分析步骤 ①色谱条件: 色谱柱 2 m×3 mm 玻璃填充柱, 固定相为 PEG-20M : KOH : Chromosorb 102 = 4 : 1 : 100 ; 柱温 140℃, 检测器 220℃ ; 载气为氮气 30 mL/min, 氢气 40 mL/min, 空气 300 mL/min。②标准曲线的绘制: 临用前将 20 mg/mL 二甲胺储备液用解吸液准确稀释配制质量浓度为 79.7、159.4、318.8 和 478.2 μg/mL 的 4 种二甲胺标准溶液, 分析时取一定量的标准溶液用等体积的 0.3 mol/L KOH 溶液中和后, 立即进样 2 μL, 记录保留时间和峰面积, 每种浓度分析 3 次, 以峰面积均值对二甲胺质量浓度绘制工作曲线。③样品分析: 将采样后的硅胶管内两段硅胶取出, 分别置于具塞样品管中, 各加入 2 mL 解吸液, 置振荡器上振荡 2 h, 离心后取上清液 0.5 mL, 加入 0.3 mol/L KOH 溶液 0.5 mL, 摇匀, 立即进样 2 μL, 进行色谱分析, 以保留时间定性, 峰面积定量。并按下式计算。 $C = (c_1 + c_2) v / (v_0 \times D)$ 。式中: C 为空气中二甲胺的浓度, mg/m^3 ; c_1 、 c_2 为采样管前后段硅胶解吸液中二甲胺的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; v 为解吸液的体积, mL ; v_0 为换算成标准状态下的采样体积, L ; D 为二甲胺的平均解吸效率 (%)。

2 结果

2.1 色谱柱选择

分析二甲胺为低沸点的脂肪胺, 易挥发, 一般二甲胺的生产现场有一甲胺和三甲胺等共存。二甲胺是易溶于水的碱性极性化合物, 考虑到吸附剂采样后使用酸性醇的水溶液解吸, 实验首先选用耐水、耐腐蚀的高分子固定相 Propark Q 的 2 m 玻璃柱, 实验时发现, 二甲胺几乎不出峰; 有文献报道^[7]使用极性的聚乙二醇-20 M 毛细管柱分析低沸点有机胺类化合物, 但实验发现, 虽然能分离出一甲胺和二甲胺, 但重复性差, 有时出现鬼峰, 不能确定目标化合物; 再改用中等极性的 Rtx-5 柱毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 后, 情况并没有改变。分析后认为由于低沸点胺 (二甲胺和三甲胺) 在常温下均为气体, 故在大多数色谱柱上均很快馏出。其次, 它们均是极性有机物且三种甲胺的极性差异不大, 平常色谱柱不易将它们分离, 通常可采取加长色谱柱或提高固定液比例来改善。NIOSH 的方法推荐使用 4% Carbowax 和 0.8% KOH 涂布 Carbosieve B^[6]。由于高分子固定相 (Chromosorb 102) 的性质优于碳分子筛 (Carbosieve B) 固定相, 本研究采用常用固定液 PEG-20M, 提高液担比并且加碱处理减少吸附, 改善二甲胺的峰形对称性。涂渍比例为: PEG-20M : KOH : Chromosorb 102=4 : 1 : 100, 具体做法是: 在烧杯中先用少量丙酮溶解固定液 PEG-20M, 再加氢氧化钾, 充分溶解后继续加入丙酮, 其用量为刚好能完全浸没固定相 (Chromosorb 102), 轻轻晃动烧杯使混匀 (注意: 不要用玻棒搅拌, 担体易损), 用温水浴挥发尽丙酮。涂渍后的担体为均匀松散颗粒, 填充玻璃柱。实验结果分离效果好, 无记忆效应, 标准曲线线性满意。

2.2 吸附剂的选择

根据文献报道空气中甲胺类可采用吸收液采样, 常用的吸收液有水、稀酸或稀酸的醇溶液, 由于吸收液采样不易携带且不适应个体采样时使用, 而固体吸附剂采样则可避免上述缺

陷。吸附剂的选择根据所采集化合物性质, 对于极性有机化合物常选择硅胶为吸附剂。有人使用碱性硅胶管吸附车间空气中的二甲胺^[12], 但实验使用发现采样效率较低, 而使用酸化硅胶时虽采样效率高, 但解吸效率低^[13]。故实验采用中性硅胶进行试验, 采样效率和解吸效率都符合要求。

2.3 解吸液的选择

为了提高对极性化合物胺的解吸效果通常在解吸液中加入醇。在实验中分别使用 10% 甲醇水溶液配制 0.1 mol/L 硫酸解吸液、10% 异丙醇水溶液配制 0.1 mol/L 硫酸解吸液和 20% 异丙醇水溶液配制 0.1 mol/L 硫酸解吸液。实验结果发现, 使用加入 10% 甲醇的解吸液虽然解吸效率高, 但甲醇出峰与二甲胺峰有重叠且有时影响二甲胺峰形。改用 10% 异丙醇, 因为异丙醇出峰在二甲胺之后, 保留时间相差大不干扰二甲胺出峰, 但由于极性比甲醇弱, 故增加异丙醇含量为 20% 时, 实验发现解吸效率明显提高。故实验使用 20% 异丙醇水溶液配制 0.1 mol/L 硫酸为解吸溶液。NIOSH 的方法推荐使用超声波提取, 但实验发现, 在超声波振荡提取解吸过程中解吸液温度升高使结果的重复性变差, 故本研究的实验改用振荡器振荡提取。

2.4 解吸效率试验

取 18 支硅胶管分为 3 组, 每组 6 支, 取二甲胺贮备液 10、6、4 μL, 分别加入 3 组硅胶管中, 立即套紧塑料帽, 放置过夜使其平衡。用 20% 异丙醇水溶液配制 0.1 mol/L 硫酸为解吸液, 按样品处理步骤分析测定解吸效率, 结果见表 1。

表 1 解吸效率试验

加入量 (μg)	实测值范围 (μg)	平均值 (μg)	解吸效率 (%)	RSD (%)
76.52	62.1~81.2	65.6	86	5.7
114.78	101.2~110.5	104.5	91	5.1
191.30	165.0~175.5	170.2	89	4.6

由表 2 可见, 使用 20% 异丙醇水溶液配制 0.1 mol/L 硫酸为解吸液对二甲胺的解吸效率在 86%~91% 之间, RSD 均 < 5.7%, 平均解吸效率为 88.7%, 效果满意, 符合规范要求。

2.5 方法线性范围和检测限

用解吸溶液稀释储备液配制成质量浓度分别为 79.7、159.4、318.8、478.2 μg/mL 的 4 种二甲胺标准系列溶液, 按上述方法操作测定, 绘制标准曲线, 在浓度范围 79.7~478.2 μg/mL 内呈现线性关系, 其线性方程为: $\hat{y}=1040.2x - 25148$, $r=0.9999$ 。检出限为 5 μg/mL, 若以采样体积为 7.5 L, 解吸液体积为 2 mL 的条件时, 计算方法的最低检出浓度为 1.3 mg/m³。

2.6 精密度试验

分别取浓度为 79.7、159.4、318.8、478.2 μg/mL 的二甲胺标准液进行分析。每种浓度均重复分析测定 6 次, 4 种浓度的 RSD 为 2.07%~3.61%, 结果见表 2。

表 2 精密度试验

浓度 (μg/mL)	1	2	3	4	5	6	均值	RSD (%)
79.7	57478	55680	56586	56085	58044	55610	56580	2.72
159.4	142212	144383	141089	134560	142578	150498	142553	3.61
318.8	299928	310445	306359	305577	296590	314576	305579	2.16
478.2	484974	465834	466389	483406	472405	461410	472703	2.07

2.7 穿透容量试验

参考文献报道的抽气蒸发法^[15]进行穿透容量试验, 联接 200 mg 硅胶管, 在水浴温度为 50℃, 相对湿度约为 80% 条件左右时, 以 0.5 L/min 采样, 采样开始后抽取进入硅胶管前气路管中气体进样分析, 峰面积记为 F_1 , 然后每隔 20 min 抽取硅胶管后气管中气体进样分析, 峰面积为 F_2 , 当 F_2/F_1 接近 5% 时, 停止采样, 发现采样时间已大于 2 h, 取下硅胶管, 分析 200 mg 硅胶所吸附的二甲胺量, 重复试验 5 次测定结果分别为 7.61、7.73、8.25、7.93、7.23 mg。200 mg 硅胶对二甲胺的平均穿透容量为 7.75 mg。可满足采样^[16]要求。

2.8 样品储存稳定性试验

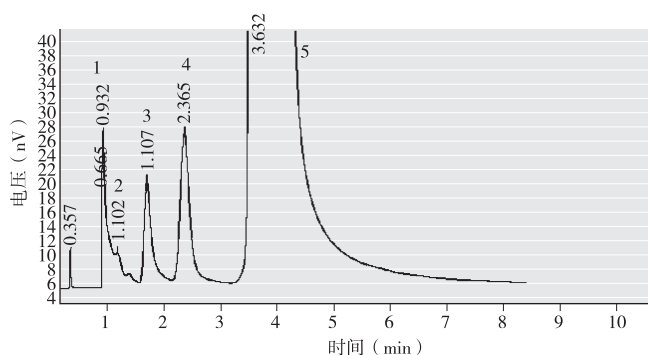
将一定量标准溶液注入 12 支硅胶管中, 分成 3 组, 每组 4 支, 套紧封口后放置于 4℃ 冰箱保存, 当天分析 1 组, 其余的分别第 3、5、7 天各取出 1 组测定, 结果与当天测得量比较数据总结于表 3, 第 7 天测得二甲胺的回收率为 92.8%, 可见二甲胺在硅胶管中可稳定 7 d。故硅胶管采集二甲胺后冰箱至少可保存 7 d。

表 3 样品稳定时间试验

样品组别	标准加入量 (μg)	储存不同时间测得量 (μg)			
		当天	第 3 天	第 5 天	第 7 天
1	191.3	178.1	171.5	167.8	163.6
2	191.3	172.3	171.4	165.7	164.9
3	191.3	176.5	170.1	168.9	159.8
均值	191.3	175.6	171.0	167.4	162.8
回收率 (%)	—	100.0	97.4	95.3	92.8

2.9 干扰试验

根据二甲胺合成工艺流程分析现场可能存在的干扰化合物, 选择一甲胺、二甲胺和三甲胺配制成混合溶液进行干扰试验, 按上述方法分析测定, 分离结果见图 1。从图 1 可见, 二甲胺与一甲胺、三甲胺完全分离, 一甲胺和水分不开, 但不干扰二甲胺测定。



1. 水; 2. 一甲胺; 3. 二甲胺; 4. 三甲胺; 5. 异丙醇

图 1 干扰试验色谱图

2.10 现场应用

在淮南市某精细化工厂的胺合成工段, 为管道传输敞开式作业, 根据工艺分析现场共存有氨、一甲胺、二甲胺和少量三甲胺, 分别选在一甲胺合成取样阀作业点, 二甲胺合成工段取样阀作业点和混合胺车间取样阀作业点, 以 0.5 L/min 流速采集

20 min 空气, 每个作业点各采 3 个样品。按上述分析方法, 现场空气中二甲胺为 0~7.9 mg/m³, 三甲胺为 0~1.4 mg/m³。由于一甲胺与水峰分不开未能准确定量, 硅胶管后段均未检出, 采样效率满意。测定结果与现场浓度实际情况相符。

3 讨论

色谱柱的选择是色谱法分析的关键之一, 通常根据待测物质性质按相似相容原则, 但由于一甲胺、二甲胺和三甲胺沸点低, 且三种甲胺的极性差异不大, 平常色谱柱不易将它们分离, 所以本实验通过提高液担比, 改变固定相表面性质等来改善对这三种甲胺的分离效果。固体吸附剂具有化学性质稳定, 携带保存方便等特点, 常用于空气中有有机化合物的采样, 选择的吸附剂性质要适用于被采集的化合物, 采用中性硅胶管获得了满意吸附容量。解吸溶剂的性质决定着解吸效率和灵敏度, 解吸液的选择在提高解吸效率时还要满足不干扰测定。本研究对工作场所空气中二甲胺测定采用硅胶管采样, 混合酸性醇溶液解吸胺, 解吸液经碱中和后, 再用高液担比的聚乙二醇-20 M/Chromosorb 102 的碱化柱分离, 气相色谱 FID 检测。实验结果各项指标均符合《规范》要求。本方法准确、灵敏, 固体吸附剂采样易操作, 易保存, 对现场空气中二甲胺和三甲胺同时测定, 不干扰一甲胺, 满足职业卫生现场监测的需要。

(致谢: 感谢卫生部卫生政策法规司给予的经费支持及中国疾控中心职业卫生与中毒所 闫慧芳 研究员的指导与帮助)

参考文献:

- [1] 江泉观, 纪云晶, 常元勋. 环境化学毒物防治手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 162-163.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1—2008 工作场所空气中有害因素职业卫生接触限值 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [3] 中国预防医学科学院卫生研究所. 车间空气监测检验方法 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1990: 349-351.
- [4] MOLINER-MARTINEZ Y, CAMPINS-FALCO P, HERRAEZ-HERNANDEZ R. A method for the determination of dimethylamine in air by collection on solid support sorbent with subsequent derivatization and spectrophotometric analysis [J]. J Chromatogr A, 2004, 1059 (1/2): 17-24.
- [5] 金丽莎, 谢英漠. 空气中甲胺的分光光度测定 [J]. 山东环境, 1995 (4): 18.
- [6] NIOSH. AMINES, ALIPHATIC. Method 2010. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), fourth ed. 8/15/94, USA [EB/OL]. [2009-04-01]. www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2010.pdf.
- [7] 朱仁康, 王逸虹, 侯定远. 甲胺、二甲胺及三甲胺的气相色谱测定 [J]. 中国环境监测, 2000, 16 (1): 20-22.
- [8] NAMIESNIK J, JASTRZEBSKA A, ZYGMUNT B. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection [J]. J Chromatogr A, 2003, 1016 (1): 1-9.
- [9] 卢秀静, 俞苏霞, 蒋世熙. 车间空气中三甲胺的气相色谱测定 [J]. 环境污染与防治, 1997, 19 (5): 33-34.

- [10] 陶雪, 宋景平, 季永平. 车间空气中三甲胺的气相色谱测定 [J]. 工业卫生与职业病, 2000, 26 (6): 367-369.
- [11] 赵丽娟, 史宝成, 关屏. 三甲胺色谱分析方法的改进研究 [J]. 中国环境监测, 2006, 22 (2): 36-38.
- [12] 陆东光, 刘艳, 黎瑞敏. 气相色谱测定车间空气中二甲胺 [J]. 黑龙江环境通报, 2002, 26 (2): 80-81.
- [13] 余英, 刘国钧, 周涛. 空气中乙胺的气相色谱测定方法研究 [J]. 现代预防医学, 1992, 19 (3): 149-152.
- [14] 中华人民共和国卫生部. WS/T 73—1996 工作场所空气中毒物检测方法的研制规范 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [15] 于秀兰, 李玉杰, 王应欣. 一种测定固体吸附剂穿透容量的简便方法 [J]. 工业卫生与职业病, 1989, 15 (6): 369-371.
- [16] 中华人民共和国卫生部. GBZ 159—2004 工作场所空气中有害物质监测的采样规范 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- (收稿日期: 2009-04-28)
(编辑: 徐新春; 校对: 丁瑾瑜)

文章编号: 1006-3617(2010)04-0235-03

中图分类号: R1134⁺.4

文献标志码: B

【方法研究】

卫生理化检测实验室内部质量控制与评价

杨凤华

摘要: [目的] 规范理化检测实验室内部质量控制与评价方法。[方法] 按卫生实验室计量认证评审准则和理化检验的方法和要求, 对空白试验、校准曲线、质量控制图、平行试验、加标回收试验、精密度试验、对照试验、比对试验等方法和评价依据进行具体的探讨。[结果] 通过规范内部质量控制与质量评价的方法和标准, 使实验室内部质量控制更具可操作性。[结论] 通过实验室内部质量控制, 剖析、评审和解决存在的问题, 从而确保了实验室分析结果的可靠性。

关键词: 理化检测; 实验室管理; 室内质量控制; 质量评价

Intra-laboratory Quality Control and Management of Hygienic and Sanitary Analysis Laboratory YANG Feng-hua (Huzhou Center for Disease Control and Prevention, Huzhou, Zhejiang 313000, China)

Abstract: [Objective] To establish a system for the management and control for the measurement quality in a hygienic and sanitary analysis laboratory. [Methods] Based on the requirements for the competence of the sanitary analysis laboratory and for the standard testing methods, measures of blank tests, calibration curves, quality control charts, the parallel detection tests, test of standard additions, precision test, comparative test and contrast test were taken. [Results] Quality of analysis and testing in the laboratory had been controlled in a normal situation for a long period. [Conclusion] Experiences described above could be available for the other testing and analysis laboratories.

Key Words: hygienic and sanitary analysis; laboratory management; quality control; quality assessment

疾病预防控制机构实验室内部质量控制是分析人员对分析质量进行自我控制的过程, 可以反映分析质量的稳定性, 及时发现随机因素和系统因素对检测工作的影响, 以便随时采取相应的纠正措施或预防措施, 确保向社会出具公证、准确、可靠的检测数据。实验室首先应根据实际工作的需要制定内部质量控制计划, 计划应尽可能覆盖所有常规项目和全体检测人员。目前实验室内部质量控制已较为普及, 但方法不够全面, 特别是对内部质量控制的结果是否满足检测的有效性和结果准确性的评价不够规范。本文介绍我们理化检测实验室内部质量控制与评价方法, 多年的实践证明行之有效, 实验室的检测工作得到有序进行, 从未发生质量事故。

1 实验室内部质控方法

1.1 空白试验

空白试验^[1]值是指以实验用水代替样品, 分析步骤及所加试液与样品测定完全相同的操作过程所测定的值。在卫生检验时常需要采用痕量分析手段, 由于样品测定值很小, 常与空白试验值处于同一数量级, 空白试验值的大小及其分散程度对分析结果的精密度和分析方法的检测限都有很大影响。而且空白试验值的大小及其重复性如何, 可在相当大的程度上较全面地反映一个实验室及其分析人员的水平, 如实验用水和化学试剂的纯度、玻璃容器的洁净度、分析仪器的性能和使用情况、实验室内部环境的污染状况以及分析人员的操作水平和经验等都会影响空白试验值。一个实验室在严格的操作条件下, 对某个分析方法的空白值通常在很小的范围内波动。

1.1.2 空白试验测定方法和评价 ①方法确认空白试验: 空白试验应与样品测定同时进行, 每次测定 2 个平行样, 连续测定

【作者简介】 杨凤华 (1965-), 女, 学士, 副主任技师; 研究方向: 理化检验; E-mail: yfh0617@126.com

【作者单位】 浙江省湖州市疾病预防控制中心, 浙江 湖州 313000