· 监测与检验 ·

工作场所空气中乙醇胺的离子色谱测定方法

Ion chromatographic method for determination of monoethanolamine in workplace air

张健，李冠妍，吕光，韩承，赵淑岚

（天津市疾病预防控制中心职业病预防控制所实验室，天津　300011）

摘要：以 10 mmol/L 甲磺酸作为吸收液，用多孔玻板吸收管采集工作场所空气中的乙醇胺，经阳离子分离柱分离，电导检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。结果显示，乙醇胺在 2.5~30.0 μg/ml 范围内呈二次线性关系，相关系数为 0.998；方法的检出限为 0.09 μg/ml，定量下限为 0.30 μg/ml。在采样体积为 7.5 L 时，工作场所空气中乙醇胺的最低检出浓度为 0.12 mg/m^3，最低定量浓度 0.40 mg/m^3。不同浓度的乙醇胺相对标准偏差为 1.64%~3.79%，加标回收率为 99.8%~101.6%。该方法检出限低，精密度高，适用于工作场所空气中乙醇胺的测定。

关键词：工作场所；乙醇胺；离子色谱法

中图分类号：R134.4　　**文献标识码**：B

文章编号：1002-221X(2017)05-0382-02

DOI：10.13631/j.cnki.zggyyx.2017.05.023

乙醇胺（monoethanolamine，ETA 或 MEA，CAS No.：141-43-5）是一种伯胺有机化合物，又称 2-氨基乙醇、2-羟基乙胺或一乙醇胺，分子式为 C_2H_7NO，相对分子质量 61.10，在室温下为无色透明的粘稠液体[1]，与水混溶，溶于微热的苯，微溶于乙醚和四氯化碳等。乙醇胺广泛用于化学试剂、农药、医药、溶剂、染料中间体、橡胶促进剂、腐蚀抑制剂及表面活性剂、乳化剂、增塑剂、印染增白剂、织物防蛀剂等的生产。对眼、鼻及皮肤黏膜有刺激作用。我国职业卫生标准规定，工作场所空气中乙醇胺时间加权平均容许浓度（PC-TWA）为 8 mg/m^3，短时间接触容许浓度（PC-STEL）为 15 mg/m^3。目前我国工作场所空气中乙醇胺浓度测定方法采用气相色谱法[2]，检验效果很不理想。国内外也有研究[3,4]采用离子色谱法测定工作场所空气中的乙醇胺，但方法中流动相使用了乙腈，乙腈属于剧毒物，对实验室人员身体有严重的危害，因此按照我国《职业卫生标准制订指南 第 4 部分：工作场所空气中化学物质测定方法》（GBZ/T210.4—2008）的要求，本研究优化了离子色谱仪器检测条件，探讨和制定工作场所空气中乙醇胺的离子色谱测定法。

1　材料与方法

1.1　原理

工作场所空气中乙醇胺用 10 mmol/L 甲磺酸采集，经色谱柱分离，电导检测器检测，保留时间定性，峰面积定量。

1.2　仪器与试剂

DX-2500 离子色谱仪、工作站、Ionpac CS 12 阳离子分离柱、Ionpac CG 12 阳离子保护柱、抑制器（CSRS_ 4mm）、全自动进样装置 AS-DV（均由戴安中国有限公司生产）、大气采样器（流速 0.5~1.5 L/min，FCC-1500D，盐城天悦仪器仪表有限公司），容量瓶（25 ml），具塞比色管（10 ml）。甲磺酸 1 mol/L（进口试剂，批号：BCBJ8284V，Sigma-aldrich 美国），吸收液（淋洗液）为 10 mmol/L 甲磺酸，乙醇胺（色谱纯，天津市光复精细化工研究所）。

1.3　乙醇胺标准贮备液配制

称取 0.0686 g 乙醇胺（色标）溶于吸收液中，并用吸收液定容至 25 ml 容量瓶中，配制成 2 744 μg/ml 乙醇胺标准贮备液。临用前用吸收液稀释至 100.0 μg/ml 的乙醇胺标准应用液。

1.4　采样

在工作现场用装有 10.0 ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以 0.5 L/min 流量采集空气样品 15 min。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。样品空白：将多孔玻板吸收管带至采样地点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空气对照。

1.5　分析步骤

1.5.1　样品处理　用吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次，取 5.0 ml 样液于进样管中，经滤膜过滤后进样测定。

1.5.2　标准曲线的绘制　取 6 只具塞刻度试管，分别加入 0.0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00 ml 乙醇胺标准应用溶液，各加吸收液至 10.0 ml，配成 0.0、2.5、5.0、10.0、20.0、30.0 μg/ml 乙醇胺标准系列。按照仪器操作条件，将离子色谱仪调节至最佳测定条件（流速 1.00 ml/min，电流 50 mA），进样 25 μl，分别测定标准系列，每个浓度平行测定 3 次，以峰面积均值对相应的乙醇胺浓度（μg/ml）绘制标准曲线。

1.5.3　样品测定　用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白对照溶液。测得的样品峰面积值减去样品空白对照峰面积值后，由标准曲线得乙醇胺的浓度（μg/ml）。

1.6　计算方法

$$C = 10\ c/V_0$$

式中：C—空气中乙醇胺的浓度，mg/m^3；

10—吸收液的体积，ml；

c—测得样品溶液中乙醇胺的浓度，μg/ml；

V_0—标准采样体积，L。

其中 $V_0 = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{p}{101.3}$

收稿日期：2016-11-01；**修回日期**：2017-02-24

作者简介：张健（1974—），女，副主任技师，主要从事职业卫生理化检验研究。

式中：V—采样体积，L；

t—采样点的温度，℃；

p—采样点的大气压，kPa。

2　结果

2.1　标准曲线与检出限

用吸收液配制 0.0、2.5、5.0、10.0、20.0、30.0 μg/ml 乙醇胺标准系列，按上述色谱条件进行操作，绘制标准曲线。乙醇胺浓度在 2.5~30.0 μg/ml 的范围内呈二次线性关系，线性回归方程为 $y=-0.0005x^2+0.0831x+0.0029$，相关系数 $r=0.998$。配制接近于样品空白浓度的乙醇胺溶液，将仪器调节至最佳测定状态，连续进样 10 次，由测定值计算标准偏差，方法的检出限等于 3 倍标准偏差，方法的定量下限等于 10 倍标准偏差，计算得出乙醇胺的方法检出限为 0.09 μg/ml，定量下限为 0.30 μg/ml。在采样体积为 7.5 L 时，工作场所空气中乙醇胺的最低检出浓度为 0.12 mg/m^3，最低定量浓度为 0.40 mg/m^3。本方法的测定范围为 0.30~30.0 μg/ml 。

2.2　精密度实验

分别取低、中、高 3 个浓度的乙醇胺溶液（2.7、12.0、28.0 μg/ml），按照分析步骤，每种浓度平行测定 6 次，结果经统计，批内精密度（*RSD*）为 0.39%~2.53%。连续 3 d 重复上述实验，批间精密度为 1.64%~3.79%，结果见表 1。

表 1　乙醇胺测定的精密度实验结果（$n=6$）

样品浓度（μg/ml）	批内		批间	
	测定值（$\bar{x}\pm s$，μg/ml）	*RSD*（%）	测定值（$\bar{x}\pm s$，μg/ml）	*RSD*（%）
2.7	2.69±0.068	2.53	2.64±0.10	3.79
12.0	11.95±0.20	1.67	12.09±0.24	1.99
28.0	27.92±0.11	0.39	27.98±0.46	1.64

2.3　准确度实验

采用加标回收法，向样品（0.40 μg/ml）中分别加入低、中、高 3 个浓度的标准贮备液，然后测定加标样品，各测定 3 次，计算平均回收率。乙醇胺的加标回收率分别为 101.6%、99.8%、100.6%，结果见表 2。

表 2　乙醇胺测定的准确度实验结果（$n=3$）

样品浓度（μg/ml）	加标浓度（μg/ml）	测定值（$\bar{x}\pm s$，μg/ml）	加标回收率（%）
0.40	2.5	2.94±0.11	101.6
0.40	10.0	10.38±0.21	99.8
0.40	25.0	25.56±0.49	100.6

2.4　采样效率实验

配制高浓度（32.2~34.8 mg/m^3）、低浓度（7.2~7.6 mg/m^3）的实验气，串联 2 支多孔玻板吸收管，分别以 0.5 L/min 流量采样 15 min，平均采样效率为 100%，结果见表 3。

表 3　乙醇胺测定的采样效率实验结果（$n=3$）

前管测定浓度（μg/ml）	测定浓度（mg/m^3）	采样效率（%）
26.10	34.8	100.0
24.56	32.8	100.0
24.17	32.2	100.0
5.70	7.6	100.0
5.58	7.4	100.0
5.42	7.2	100.0

注：后管测定浓度均为 0 μg/ml。

2.5　稳定性实验

配制浓度为 9.0 μg/ml 乙醇胺样品溶液，置于 4℃ 冰箱内保存。分别于当天及第 1、3、5 天进行测定，每天测定 6 次，观察样品的稳定性。结果可见，第 5 天测得的乙醇胺损失率<10%。故 10 mmol/L 甲磺酸作为吸收液采集乙醇胺后 4℃ 冰箱内至少可保存 5 d，结果见表 4。

表 4　乙醇胺测定的稳定性实验结果（$n=6$）

放置天数	平均浓度值（μg/ml）	下降率（%）
0	8.748	0
1	8.719	0.33
3	8.687	0.7
5	8.626	1.39

2.6　现场实验

采用该方法对某企业使用乙醇胺的工作场所进行短时间采样，机加工区清洗操作位测定结果为 1.42、0.30、0.95、1.23、2.46、1.66 mg/m^3；清洗大系统加液操作位测定结果为 0.54、1.16、0.92、0.41、0.69、1.17 mg/m^3，符合现场情况。

3　小结

以 10 mmol/L 甲磺酸作为吸收液，多孔玻板吸收管采集乙醇胺，经 Ionpac CS14 阳离子分离柱分离，用离子色谱法分析工作场所空气中乙醇胺的浓度。结果表明，该方法采样便捷，样品前处理步骤简易，准确度好，精密度高，加标回收率高。各项指标符合《职业卫生标准制订指南 第 4 部分：工作场所空气中化学物质测定方法》（GBZ/T210.4—2008）的要求，适合于工作场所空气中乙醇胺的分析测定。

参考文献：

[1] 美国国立职业安全卫生研究所．危险化学品使用手册［M］．北京：中国科学技术出版社，2005：290-291.

[2] GBZ/T160.70—2004，工作场所空气中醇胺类化合物的测定方法［S］.

[3] NOISH Manual of Analytical Methods（NMAM）［S］. Alcohols Ⅱ：Method 3509，Issue 2，dated 15 August 1994.

[4] 龚文杰，韩小江，赵立达．非抑制电导阳离子色谱法测定空气中的乙醇胺和三甲胺［J］．中国卫生检验杂志，2011，21（10）：2397-2398.