《工作场所空气有毒物质测定 乙醇胺的离子色谱法》编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

本项目来源于《北京预防医学会 2023 年团体标准立项计划》，于 2023 年 3 月 27 日经北京预防医学会立项审查通过。

（二）起草单位

北京市疾病预防控制中心为第一起草单位，北京市通州区疾病预防控制中心、北京市丰台区疾病预防控制中心为验证单位。

（三）主要工作过程

本标准于 2023 年 3 月 27 日经北京预防医学会审议立项。2023 年 4 月，北京市疾病预防控制中心职业卫生所成立了团体标准研制小组。在前期工作基础上，经实验设计、条件优化、实验室验证、数据汇总等过程，2023 年 11 月完成征求意见稿，并征求全国专家意见。

（四）主要起草人及其承担的工作（表 1）

表 1 主要起草人及其承担的工作

姓　名	专　业	单　位	承担工作内容
刘浏	职业卫生	北京市疾控中心职卫所	项目负责人
胡晓宇	职业卫生	北京市疾控中心职卫所	项目方案设计指导、方案实施中的质量控制
王姿欢	职业卫生	北京市疾控中心职卫所	资料整理、现场监测
傅佳	职业卫生	北京市疾控中心职卫所	方法建立、数据处理及资料整理
钟磊	职业卫生	北京市疾控中心职卫所	方法建立、数据处理及资料整理
王建国	卫生检验	通州区疾病预防控制中心	方法验证
雷凯	卫生检验	通州区疾病预防控制中心	方法验证
王玉江	卫生检验	丰台区疾病预防控制中心	方法验证

张来颖	卫生检验	丰台区疾病预防控制中心	方法验证
马晓曼	卫生检验	丰台区疾病预防控制中心	方法验证

二、标准编制的必要性和预期效果

乙醇胺是一种重要的精细有机化工原料，是环氧乙烷重要的衍生物之一，也是氨基醇中最有实用价值的产品。从乙醇胺的结构来看，既有 N 原子，也有—OH 基团，兼具胺和醇的化学性质，因而乙醇胺应用非常广泛，包括纺织、日化、清洗、医药、农药、橡胶、聚氨酯等等，乙醇胺类也是第一代具有抗组胺性质的药物。乙醇胺主要对皮肤、眼睛具有刺激性，短时间大量乙醇胺暴露会对动物机体产生严重的损伤，甚至致其死亡。在作业场所空气中，例如金属加工切削过程中，由于摩擦升温，切削液中的乙醇胺快速挥发，会造成工人呼吸道、皮肤和眼部的刺激反应，甚至出现肝脏和肾脏的病化等症状。

因此，我国和其他多国都制定了作业场所空气中乙醇胺的职业接触限值。我国乙醇胺的工作场所职业接触限值：时间加权平均容许浓度（PC-TWA）为 8mg/m^3；短时间接触容许浓度（PC-STEL）为 15mg/m^3。

表 2 我国的职业接触限值

名称	GB（mg/m^3）		
单位 mg/m^3	MAC	PC-TWA	PC-STEL
乙醇胺	-	8	15

乙醇胺的国外职业接触限值，美国 OSHA 的 (PEL) 为 6 mg/m^3 TWA；ACGIH 的 (TLV): 8 mg/m^3 TWA； 15 mg/m^3 STEL； NIOSH 的 (REL): 8 mg/m^3 TWA； 15 mg/m^3 STEL。

表 3 国外的职业接触限值

名称	ACGIH		NIOSH		OSHA
单位 mg/m^3	TWA	STEL	TWA	STEL	TWA
乙醇胺	8	15	8	15	6

与之相配套的检测方法国家标准为 GBZ/T 300.139-2017《工作场所空气有毒物质测定 第 139 部分：乙醇胺》，其中工作场所空气中乙醇胺用大气泡吸收管

硫酸溶液采集、直接进样气相色谱柱分离，氮磷检测器检测。该法采样效率较高，但是直接进样硫酸水溶液，色谱柱流失严重，严重影响色谱柱的分辨率，酸及水对色谱柱及 NPD 的损伤很大，减少色谱柱和 NPD 的使用寿命；并且由于醇胺类物质的极性较大，在实际操作过程中，使用气相色谱分析时拖尾严重，峰形较差，出峰时间接近死时间，影响定量分析的准确性。所以急需建立新的更灵敏、简便的检测方法满足职业卫生限值的需要,补充和完善目前国标方法存在的问题。

近年来离子色谱的快速发展为乙醇胺的分析提供了简便、快速和高灵敏度的方法。该法将乙醇胺转变为离子形式，经色谱柱分离，电导检测器检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。我们将参考国内外文献资料，按照我国《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测定方法》的要求，建立用采样管采集空气中的乙醇胺，用解吸液解吸后，通过自动进样器直接进样，经阳离子色谱柱分离、电导检测器检测的灵敏和快速的分析方法，实现乙醇胺分析的灵敏、快速、操作简便、绿色环保。

三、标准编制原则和依据

（一）标准的编写原则

1. 本标准按照 GB/T1.1-2020 的要求起草。
2. 本标准按照 GBZ/T210.4-2008 的要求确定标准各项技术指标内容。
3. 起草本标准遵循的原则为：方法灵敏、定量准确、操作快捷、环境友好，可在职业卫生检测机构推广使用。

（二） 提出本标准的依据

目前国内外测定空气中乙醇胺的常用方法有气相色谱法、液相色谱法和离子色谱法，我国规定测定乙醇胺的国家标准职业分析方法主要采用气相色谱法（GC）。

表 4 国内外监测方法一览表

名称	GB		OSHA		NIOSH	
乙醇胺	300.139-2017	气相色谱法	PV2111	液相色谱法	2007	气相色谱法
	-	-	-	-	3509	离子色谱法

国标 GBZ/T 300.139-2017 规定的工作场所空气测定方法为气相色谱法，该法将空气中的蒸气态乙醇胺用两支装有 5.0mL0.01mol/L 硫酸溶液的大气泡吸收管串联以 500mL/min 流量采集≥15min 空气样品，树脂键合相-聚乙二醇丁二酸的玻璃填充柱分离，直接进样气相色谱，氮磷检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量绘制标准曲线，测得空气中乙醇胺含量（μg/mL）。检出限 0.003μg/mL，定量测定范围为 0.01μg/mL～0.1μg/mL，相对标准偏差 5.9%~6.7%，平均采样效率为 99%。该法采样效率较高，但是直接进样硫酸水溶液，气相色谱分析时拖尾严重，峰形较差，出峰时间接近死时间，影响定量分析的准确性，色谱柱流失严重，严重影响色谱柱的分辨率，减少色谱柱和 NPD 的使用寿命。

NIOSH 方法 2007 气相色谱法测定空气中乙醇胺。采用气相色谱配火焰离子化检测仪，采用按一定尺寸制备的带塑料帽的火焰密封端、含有两段 45/60 目色谱级硅胶并用硅烷化玻璃棉塞隔开的玻璃管采样。用 2mL 4:1(v/v)甲醇:水作洗脱液解吸，用 1.8m·2-mm ID 硅烷化玻璃和 10% Carbowax 20M+2% KOH 80/100 目 Chromosorb WAW 作色谱柱，气相色谱进样测量峰面积，计算分析物浓度。另外，通过使用光电离或氮选择性检测器，提高灵敏度。解吸效率为 0.97，检测限：0.005mg/样品，总精度达 0.056。该法精度较好，分析物样品稳定，回收率高且色谱柱等受损害较小，但检出限较高，程序操作较为繁琐。

NIOSH 方法 3509 离子色谱法测定空气中乙醇胺。采用含有 15mL2mM 己磺酸(HSA)的小型填充撞击器采样，用 2mM 己磺酸(HSA)作洗脱液解吸（1mL/min 或 2mMHSA/0.5%v/v 乙腈也可用于缩短运行时间），用离子对保护和阳离子分离器、Dionex MPIC-NG1、MPIC-NS1 和阳离子抑制剂作色谱柱分离，测量峰高计算分析物浓度。检出限 7~20μg/样品。该法使用撞击器进行样本收集，更适合区域抽样，检出限较低，但受干扰因素多，且系统成本高，设备较复杂，推广性小。

OSHA PV2111 液相色谱法测定空气中乙醇胺。采用高效液相色谱分离紫外检测器检测，通过含有按重量计涂有 10% 1-萘基异硫氰酸酯(NITC)的 XAD-2 树脂的采样管吸入已知体积的空气来收集样品，样品用二甲基甲酰胺解吸，胺衍生物通过高效液相色谱法(HPLC)使用 254 或 280nm 紫外检测器进行分析。检测限为 0.06ppm。该法取样程序方便，重复性好，灵敏度高，便于进行样品的再分析和多样品同时分析，但采样管需自行制备且制备难度不低，整体操作较繁琐。

本项目是对国标方法 GBZ/T 300.139-2017《工作场所空气有毒物质测定第139 部分：乙醇胺》进行补充，新增离子色谱法，主要根据其理化性质（碱性）和在工作场所空气中存在的状态（蒸气态），选用合适的采样方法对空气中的乙醇胺进行采集，合适的前处理的方法解吸，将解吸液进行离子色谱分析。优化前处理条件和分析条件，按照 GBZ/T 210.4-2008 标准研制的要求考察建立的方法是否符合要求。

（三）制定本标准的基础

项目组主要成员作为主要起草人参与编制国家标准《工作场所空气有毒物质测定—铯及其化合物》（GBZ/T 300.8-2017）、中国卫生监督协会 2019 年团体标准《工作场所空气有毒物质测定-甲酸、乙酸、丙烯酸和氯乙酸的离子色谱法》（T/WSJD 18.7-2021）、2021 年团体标准《工作场所空气有毒物质测定氨、一甲胺、二甲胺和三甲胺的离子色谱法》；本单位实验室被评为国家级实验室，参与过多项国家标准方法的验证、制定和修订，具备建立标准方法的能力。

四、主要技术内容的论据

(一) 理化性质

乙醇胺的理化特性见表 5。

表 5 目标化合物的理化特性

中文名	英文名	CAS 号	分子式	分子量	熔点	沸点	Log Kow	饱和蒸汽压 kPa	pKa	密度
乙醇胺	Ethanolamine	141-43-5	C_2H_7NO	61.08	10℃	170.05 ℃		0.2666 (20℃)	9.5	1.02

(二) 生产、使用情况

乙醇胺既可用作合成树脂和橡胶的增塑剂、硫化剂、促进剂和发泡剂、以及农药、医药和染料的中间体，也是合成洗涤剂、化妆品的乳化剂等的原料，在纺织工业中既可以作为印染增白剂、抗静电剂、清净剂，也可用作二氧化碳吸收剂、油墨助剂。下列是一些应用举例。

1.表面活性剂

乙醇胺可合成烷醇酰胺、十二烷基苯磺酰三乙醇胺等，用于洗涤剂，化工等

多个领域。

2.合成医药以及医药中间体原料

以乙醇胺为原料可以合成多种基本药物，如抗感染药呋喃唑酮、吗啉双胍、酮康唑，抗寄生虫类药物四咪唑，心血管疾病用药潘生丁和重要营养强化剂牛磺酸等。

3.金属加工

由于乙醇胺有优良的乳化性和较小的腐蚀性，使得乙醇胺在金属清洗中得到广泛应用。同时乙醇胺也用于金属加工液配方中，以稳定 pH 值并防止腐蚀，也作为杀菌剂用于抑制金属加工液储层中的细菌和真菌生长。（在金属加工液中有亚硝胺，超敏反应性肺炎（HP）可能对暴露于微生物污染的水基金属加工液的工人产生危害。）

4.气体净化

乙醇胺在气体净化中可以用作脱硫剂，特别是在合成氨时从气流中洗涤酸性气体（H_2S，CO_2）。目前，国内外多家石油炼制以及合成氨装置使用乙醇胺脱硫工艺。

5.纺织工业

目前中国已成为世界最大的合成纤维生产国，每年需要大量的纺织助剂。乙醇胺在纺织行业中用作织物整理剂、柔软剂和乳化剂。

(三) 采用本法理由

目前，国标 GBZ/T 300.139-2017 方法直接进样硫酸水溶液，酸及水对色谱柱及 NPD 的损伤很大，使用气相色谱分析时拖尾严重，峰形较差，出峰时间接近死时间，影响定量分析的准确性。本标准拟建立用采样管采集空气中的乙醇胺，用洗脱液洗脱后，通过自动进样器和在线超滤单元直接进样，经阳离子色谱柱分离、电导检测器检测的灵敏、快速的分析方法。与当前国标相比，采样方法更为安全便捷，方法灵敏度高，选择性强，实现乙醇胺分析的灵敏、快速、操作简便、绿色环保。

(四) 分析参数优化

1.色谱条件的选择（淋洗液浓度的选择）

乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺均为氨与环氧乙烷反应产物，在阳离子色谱柱上的行为相似，易相互干扰。为达到理想分离效果本文考察了淋洗液中甲磺酸的浓度对胺类化合物之间的分离和保留时间的影响，结果见图 1，淋洗液甲磺酸的浓度对分离度的影响见表 6。

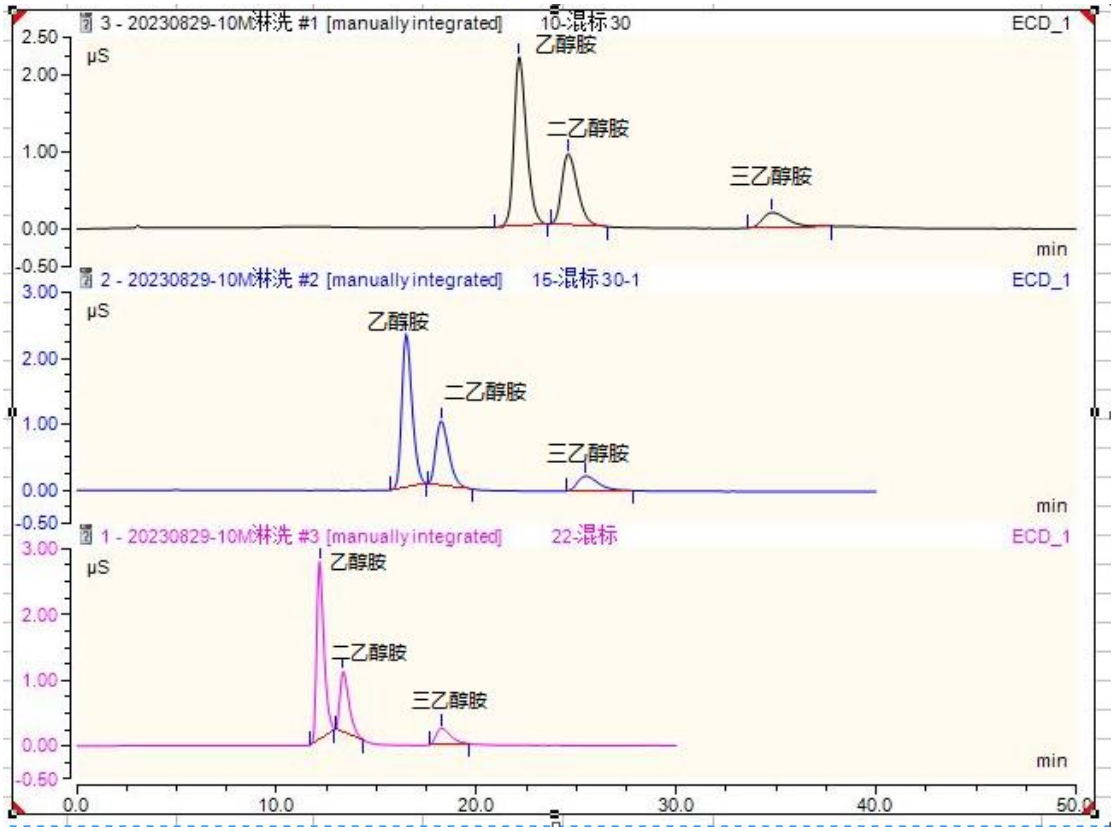

图 1：淋洗液中甲磺酸浓度对乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺分离的影响

表 6 淋洗液中甲磺酸浓度对乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺分离度的影响

甲磺酸浓度 mmol/L	乙醇胺与二乙醇	二乙醇胺与三乙醇
10.0	1.65	4.70
15.0	1.41	3.97
22.0	1.38	3.90

综合考虑甲磺酸浓度对保留时间和色谱峰形及干扰离子的影响，选择 10.0mmol/L 甲磺酸溶液作为淋洗液。

2.解吸液的选择

选择 H_2O、0.01mol/L 硫酸、10mmol/L 甲磺酸作为解吸液，考察不同解吸液对解吸效率的影响，结果见表 7。考虑到实验操作的简便，选择 10mmol/L 甲磺酸作为解吸液。

表 7 不同解吸液对解吸效率的影响

	H_2O	0.01mol/L 硫酸	10mmol/L 甲磺酸
解吸效率%	87.34	99.63	101.32

3.前处理

取 18 支硅胶管，分为 3 组，每组 6 支，将低、中、高（3.00μg/ml、16.00μg/ml、28.00μg/ml）三个浓度的乙醇胺分别加入到硅胶管中，静置过夜。第二天使用室温下超声 10min 进行解吸，解吸液用 0.45μm 水系滤膜过滤后测定过滤后测定其中乙醇胺浓度，并计算平均解吸效率为 98.7%~101.5%，结果见表 8。

表 8 乙醇胺的解吸效率试验测定结果（n=6）

	低浓度（μg/mL）	解吸效率（%）	中浓度（μg/mL）	解吸效率（%）	高浓度（μg/mL）	解吸效率（%）
1	2.88	98.9	15.73	99.2	27.47	97.0
2	3.04	104.3	16.01	101.0	28.20	99.6
3	2.95	101.1	15.84	99.9	27.65	97.6
4	2.99	102.6	15.99	100.8	27.23	96.2
5	2.93	100.5	15.96	100.6	28.67	101.2
6	2.96	101.7	15.61	98.5	28.43	100.4
平均解吸效率（%）		101.5		100.0		98.7
RSD（%）		1.80		1.00		2.05

五、主要试验的分析

1.方法的线性范围,检出限及最低检出浓度

用 10mmol/L 甲磺酸淋洗液配制乙醇胺标准系列，分别取 25μL 进样，测定保留时间和峰面积，每个浓度重复测定 3 次，以测得的峰面积均值对应的化合物浓度绘制标准曲线，结果见表 9。测量基线的噪声，检出限为三倍噪声所对应的乙醇胺浓度；10 倍噪声对应的乙醇胺浓度为定量下限（进样量 25μL），以采样

体积为 4.5L 计算该方法的最低检出浓度和最低定量浓度，结果见表 10。

表 9 方法的线性范围、检出限及最低检出浓度

化合物	线性范围 μg/mL	回归方程	相关系数
乙醇胺	0.5-30	y = 0.0546x+0.003	0.9994

表 10 方法检出限、定量下限、最低检出浓度和最低定量浓度

化合物	检出限（μg/mL）	定量下限（μg/mL）	最低检出浓度(mg/m³)	最低定量浓度(mg/m³)
乙醇胺	0.010	0.033	0.022	0.073

2.精密度试验

取空白硅胶管，分为 3 组，每组 6 支，分别加入含量范围在 0.5μg/ml 到 30μg/ml 之间，低、中、高三个浓度的乙醇胺标准溶液，计算相对标准偏差，结果如下表所示，本法的日内精密度范围分别为 0.06%~1.69%；日间精密度范围分别为 0.14%~1.91%。

表 11　方法的日内精密度试验结果

化合物	浓度水平（μg/mL）	测定值（μg/mL） 1	2	3	4	5	6	均数（$\bar{x}$）	标准偏差（s）	RSD (%)
乙醇胺	2.0	1.92	1.96	1.99	1.98	2.01	2.00	1.98	0.033	1.69
	16.0	15.72	15.82	15.83	15.92	15.89	15.89	15.84	0.071	0.45
	28.0	27.90	27.88	27.89	27.90	27.86	27.87	27.88	0.017	0.06

表 12　方法的日间精密度试验结果

化合物	浓度水平（μg/mL）	测定值（μg/mL） 1	2	3	4	5	6	均数（$\bar{x}$）	标准偏差（s）	RSD (%)
乙醇胺	2.0	1.88	1.93	1.94	1.90	1.95	1.99	1.93	0.039	1.83
	16.0	15.98	15.88	15.80	15.73	15.76	16.00	15.86	0.114	0.72
	28.0	27.87	27.82	27.61	27.79	27.63	27.90	27.77	0.123	0.44

3. 准确度实验

本实验采用样品加标回收法来评价所建立方法的准确度。取空白硅胶管，分为 3 组，每组 6 支，分别加入低、中、高(3.30μg/ml、16.50μg/ml、29.50μg/ml)三

个浓度的乙醇胺标准溶液，分别进行测定，计算平均回收率，结果如下表 13 所示，方法加标回收率为 99.4%~100.7%。

表 13　方法的准确度试验测定结果（n=6）

	低浓度（μg/mL）	回收率（%）	中浓度（μg/mL）	回收率（%）	高浓度（μg/mL）	回收率（%）
1	3.24	97.3	16.95	102.4	29.25	100.1
2	3.22	96.6	16.80	101.5	29.10	99.6
3	3.40	102.0	16.51	99.7	29.41	100.7
4	3.41	102.4	16.39	99.0	29.19	99.9
5	3.30	98.9	16.62	100.4	29.14	99.8
6	3.32	99.5	16.77	101.3	29.25	100.2
平均回收率（%）		99.4		100.7		100.1

4.样品稳定性试验

取空白硅胶管，分为 4 组，每组 6 支，分别加入低、中、高三个浓度的乙醇胺标准溶液，然后分别于第 1 天、第 3 天、第 5 天、第 7 天，每种浓度各取 6 管进行分析，计算存放不同时间的样品下降率。

表14 硅胶管中乙醇胺的稳定性实验(n=6)

放置天数	低 平均浓度（μg/ml）	下降率 %	中 平均浓度（μg/ml）	下降率 %	高 平均浓度（μg/ml）	下降率 %
0	2.96	-	15.86	-	27.94	-
1	2.88	2.9	15.69	1.1	27.75	0.7
3	2.83	4.6	14.77	6.8	26.74	4.2
5	2.72	8.1	14.56	8.2	26.37	5.5
7	2.71	8.4	14.45	8.9	26.10	6.5

放置 7 天内乙醇胺的下降率范围分别为为 0.7%～8.9%。

5.采样效率

在大型气泡吸收管中加入一定浓度乙醇胺，用抽蒸汽法配制试验用气。将硅胶采样管（200mg/100mg）连接在气泡管的出气口，短时间采样以 0.2L/min 采样 15min，长时间采样以 0.05L/min 采样 120min。分别测定前管和后管中乙醇胺的含量，计算采样效率。前管硅胶管对乙醇胺的采样效率均＞90％。测试数据见表 15。

表 15　采样效率

次数	浓度（mg）			
	0.2L/min(15min)		0.05L/min(120min)	
	前管	后管	前管	后管
1	0.169	0.002	0.46	0
2	0.166	0	0.43	0
3	0.134	0	0.34	0
采样效率	＞90％		100％	

6.穿透容量

按采样方法，在气泡吸收管中加入适量的乙醇胺，在相对湿度大于 80％的条件下进行采样，用抽蒸汽法配制试验用气，蒸汽浓度在 30mg/m^3 以上，以 0.05L/min 分别采样 120min、180 min，分别测定前、后两段硅胶中乙醇胺含量，漏出率乙醇胺分别为 0.3％、4.8％。因此乙醇胺的穿透容量定为 2.6 mg。测试数据见表 8。

表 16 穿透容量

次数	前段测得量（mg）	后段测得量（mg）	漏出率（％）
1	1.80	0.007	0.3
2	2.65	0.126	4.8

(五) 方法验证

本标准方法按 GBZ/T 210.5-2008 的要求，经（1）北京市通州区疾病预防控中心、（2）北京市丰台区疾病预防控制中心二家单位方法验证，验证结果见表 17、18，验证结果与本标准负责起草单位方法一致，各项性能指标均符合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测定方法中相关要求。方法的检出限、精密度、准确度等技术参数均与标准方法报批稿一致，具体结果见验证报告。

表 17 检出限和检出浓度

化合物	单位	检出限（μg/mL）	定量下限（μg/mL）	最低检出浓度（mg/m^3）	最低定量浓度（mg/m^3）
乙醇胺	北京市疾控	0.010	0.033	0.022	0.073

通州疾控	0.008	0.028	0.018	0.062
丰台疾控	0.005	0.017	0.011	0.038

表 18 精密度和准确度

单位	精密度	准确度	解吸效率
北京市疾控	0.14%~1.91%	99.4%~100.7%	98.7%~101.5%
通州疾控	0.96%~2.38%	96.2%~99.4%	100.1%~102.5%
丰台疾控	0.85%~1.00%	94.0%~97.4%	98.6%~102.6%

六、采用国际标准的程度与水平的简要说明

无

七、标准涉及的专利及相关知识产权说明

无

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无

九、其他应予说明的事项

1. 本法中针对乙醇胺采取的测定模式为推荐应用，在实际工作中，可根据所使用仪器的特点选择合适的测定模式。
2. 本法中的淋洗液类型及其浓度均为推荐应用，在实际工作中，可根据所使用仪器的特点选择合适的淋洗液类型及浓度。