

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.140—2017

代替 GBZ/T 160.71—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 140 部分：肼、甲基肼和偏二甲基肼

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 140: Hydrazine, methyl hydrazine and 1,1-dimethylhydrazine

2017-11-09 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300的第140部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.71—2004《工作场所空气有毒物质测定 肼类化合物》。

本部分与GBZ/T 160.71—2004相比，主要修改如下：

- 修改了标准名称；
- 删除了分光光度法；
- 增加了待测物的基本信息；
- 改进了空气采样和标准系列浓度的表达；
- 补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

——肼、甲基肼和偏二甲基肼的溶剂解吸-气相色谱法

主要起草单位：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、航空航天工业部第七设计研究院。

主要起草人：杭世平、黄雪祥、王新超。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 16221—1996 附录A；
- GB 16222—1996 附录A；
- GB 16223—1996 附录A；
- GB 17065—1997 附录A；
- GBZ/T 160.71—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 140 部分：胍、甲基胍和偏二甲基胍

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中胍、甲基胍和偏二甲基胍的溶剂解吸-气相色谱法。本部分适用于工作场所空气中蒸气态胍、甲基胍和偏二甲基胍浓度的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 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的测定方法

3 胍、甲基胍和偏二甲基胍的基本信息

胍、甲基胍和偏二甲基胍的基本信息见表1。

表1 胍、甲基胍和偏二甲基胍的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
胍 (联氨, Hydrazine)	302-01-2	NH_2NH_2	32.05
甲基胍 (Methyl hydrazine)	60-34-4	CH_3NHNH_2	46.07
偏二甲基胍 (1,1-二甲基胍1, 1-Dimethylhydrazine)	57-14-7	$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	60.10

4 胍和偏二甲基胍的溶剂解吸-气相色谱法

4.1 原理

空气中的蒸气态胍和偏二甲基胍用酸性硅胶采集，硫酸溶液解吸，经衍生和萃取后进样，气相色谱柱分离，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。

4.2 仪器

4.2.1 酸性硅胶管，溶剂解吸型，内装 200mg/100mg 酸性硅胶（4.3.2）。

4.2.2 空气采样器，流量范围为 0L/min~0.2L/min 和 0L/min~2L/min。

4.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。

4.2.4 具塞试管，5mL。

4.2.5 微量注射器。

4.2.6 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

a) 色谱柱：2m×4mm，OV-17:Gas Chrom Q=1:100；

b) 柱温：120℃；

c) 气化室温度：250℃；

d) 检测室温度：250℃；

e) 载气(氮)流量：71mL/min。

4.3 试剂

4.3.1 实验用水为双蒸馏水，酸为高纯，试剂为分析纯。

4.3.2 酸性硅胶：20目~40目多孔微球硅胶用 6mol/L 盐酸溶液煮沸 3h，水洗至中性，于 110℃干燥，350℃活化 3h。称取 100g 此硅胶，放入 250mL 磨口锥形瓶中，边摇边滴加硫酸（ $\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$ ）边称量，至总量为 125g；盖好瓶塞，振摇 1h，使硫酸均匀涂布在硅胶上。

4.3.3 硫酸溶液，0.2mol/L。

4.3.4 乙酸乙酯，色谱鉴定无干扰峰，若有，应重蒸馏后再鉴定。

4.3.5 衍生剂：临用前，用 0.5mol/L 乙酸钠溶液稀释 4mL 糠醛（经重蒸馏）至 100mL。

4.3.6 OV-17，色谱固定液。

4.3.7 Gas Chrom Q，色谱担体，80目~100目。

4.3.8 标准溶液：容量瓶中加入硫酸溶液，准确称量后，分别加入一定量的硫酸胍和/或偏二甲基胍，再准确称量，加硫酸溶液至刻度；根据称量之差计算溶液的浓度，此溶液为标准贮备液。临用前，用硫酸溶液稀释成 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 胍标准溶液或 300.0 $\mu\text{g/mL}$ 偏二甲基胍标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.4 样品的采集、运输和保存

4.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.2 短时间采样：在采样点，用酸性硅胶管以 1.0L/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.3 长时间采样：在采样点，用酸性硅胶管以 50mL/min 流量采集 1h~4h 空气样品。

4.4.4 采样后，立即封闭酸性硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

4.4.5 样品空白：在采样点，打开酸性硅胶管两端，并立即封闭，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理：将前后段硅胶分别放入两支溶剂解吸瓶中，各加入 2.0mL 硫酸溶液，解吸 30min，不时振摇。

4.5.2 标准曲线的制备：取 4支~7支具塞试管，分别加入 0.0mL~0.50mL 胍和/或偏二甲基胍标准溶液，各加硫酸溶液至 2.0mL，配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~1.25 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的胍标准系列，0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~75.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的偏二甲基胍标准系列；各加 2mL 衍生剂，放置反应 1h，用 0.50mL 乙酸乙酯萃取 1min，萃取液供测定。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 μL 萃取液，分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的胍和/或偏二甲基胍浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999 。

4.5.3 样品测定：用测定标准系列的操作，萃取和测定样品溶液和样品空白溶液，测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中胂和/或偏二甲基胂的浓度($\mu\text{g/mL}$)。样品溶液供测定。若样品溶液中待测物的浓度超过测定范围，用硫酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式(1)计算空气中胂和/或偏二甲基胂的浓度：

$$C = \frac{2(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中胂和/或偏二甲基胂的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

2 ——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中胂和/或偏二甲基胂的浓度(减去样品空白)，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)；

D ——解吸效率，%。

4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度、最低定量浓度(以采集 15L 空气样品计)、平均相对标准偏差、穿透容量(200mg 硅胶)和平均解吸效率等方法性能指标见表 2。应测定每批硅胶管的解吸效率。

表2 方法的性能指标

性能指标	化学物质	
	胂	偏二甲基胂
检出限/ ($\mu\text{g/mL}$)	0.05	0.05
定量下限/ ($\mu\text{g/mL}$)	0.16	0.16
定量测定范围/ ($\mu\text{g/mL}$)	0.16~1.25	0.16~75
最低检出浓度/ (mg/m^3)	0.007	0.007
最低定量浓度/ (mg/m^3)	0.02	0.02
平均相对标准偏差/%	3.7	9.3
穿透容量/mg	>4.8	>4.8
平均解吸效率/%	>90	>90

4.7.2 糠醛和乙酸乙酯的纯度影响胂的衍生效果。

4.7.3 本法也可使用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。

5 甲基胂的溶剂解吸-气相色谱法

5.1 原理

空气中的蒸气态甲基胂用酸性硅胶采集，氢氧化钠溶液解吸，经衍生和萃取后进样，气相色谱柱分

离，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。

5.2 仪器

5.2.1 酸性硅胶管，溶剂解吸型，内装 200mg/100mg 酸性硅胶（5.3.2）。

5.2.2 空气采样器，流量范围为 0L/min~2L/min。

5.2.3 溶剂解吸瓶，5mL。

5.2.4 具塞试管，5mL。

5.2.5 微量注射器。

5.2.6 气相色谱仪，具氢焰离子化检测器，仪器操作参考条件：

a) 色谱柱：2m×4mm，OV-17:Gas Chrom Q=1:100；

b) 柱温：120℃；

c) 气化室温度：250℃；

d) 检测室温度：250℃；

e) 载气(氮)流量：70mL/min。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为双蒸馏水，试剂为分析纯。

5.3.2 酸性硅胶：20目~40目多孔微球硅胶用 6mol/L 盐酸溶液煮沸 3h，水洗至中性，于 110℃干燥，350℃活化 3h。称取 100g 活化好的硅胶，放入 250mL 磨口锥形瓶中，边摇边滴加硫酸（高纯， $\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$ ）至总量为 125g；盖好瓶塞，振摇 1h，使硫酸均匀涂布在硅胶上。

5.3.3 硫酸溶液，0.2mol/L。

5.3.4 氢氧化钠溶液，13.5g/L。

5.3.5 肼。

5.3.6 2,4-戊二酮。

5.3.7 乙酸乙酯，色谱鉴定无干扰峰，若有，应重蒸馏后再鉴定。

5.3.8 OV-17，色谱固定液。

5.3.9 Gas Chrom Q，色谱担体，80目~100目。

5.3.10 标准溶液：容量瓶中加入硫酸溶液，准确称量后，加入一定量的甲基肼，再准确称量，加硫酸溶液至刻度；根据两次称量之差计算溶液的浓度，此溶液为标准贮备液。临用前，用硫酸溶液稀释成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 甲基肼标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

5.4 样品的采集、运输和保存

5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.2 短时间采样：在采样点，用酸性硅胶管以 1.0L/min 流量采集 $\leq 15\text{min}$ 空气样品。采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

5.4.3 样品空白：在采样点，打开酸性硅胶管两端，并立即封闭，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理：将前后段硅胶分别放入两支溶剂解吸瓶中，各加入 2.0mL 氢氧化钠溶液，解吸 30min，不时振摇。样品溶液供测定。

5.5.2 工作曲线的制备：取 4 支~7 支具塞试管，各加入 200mg 酸性硅胶、2mL 氢氧化钠溶液和 200 μg 肼，分别加入 0.0 μL ~25.0 μL 甲基肼标准溶液，配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~0.125 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的甲基肼标准系

列。加入 2 μ L 2,4-戊二酮, 摇匀, 调节 pH=9.0, 塞紧管塞, 不时振摇, 反应 60min。用 0.50mL 乙酸乙酯萃取 30min, 萃取液供测定。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 萃取液, 分别测定标准系列各浓度的峰高或峰面积。以测得的峰高或峰面积对相应的甲基肼浓度(μ g/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应 \geq 0.999。

5.5.3 样品测定: 用测定工作系列操作条件萃取、测定样品溶液和样品空白溶液, 测得的峰高或峰面积值由标准曲线或回归方程得样品溶液中甲基肼的浓度(μ g/mL)。若样品溶液中甲基肼的浓度超过测定范围, 用氢氧化钠溶液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式(2)计算空气中甲基肼的浓度:

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

式中:

C ——空气中甲基肼的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);

2 ——样品溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

c_1 、 c_2 ——测得的前后段样品溶液中甲基肼的浓度(减去样品空白), 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 ——标准采样体积, 单位为升 (L);

D ——解吸效率, %。

5.7 说明

5.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限为 0.01 μ g/mL, 定量下限为 0.033 μ g/mL, 定量测定范围为 0.033 μ g/mL~0.125 μ g/mL; 以采集 15L 空气样品计, 最低检出浓度为 0.001 mg/m^3 , 最低定量浓度为 0.004 mg/m^3 ; 相对标准偏差为 $<$ 3%, 穿透容量(200mg 硅胶) $>$ 4.8mg, 平均解吸效率 $>$ 90%。应测定每批硅胶管的解吸效率。

5.7.2 乙酸乙酯的纯度影响甲基肼的衍生效果。

5.7.3 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。根据测定需要可以选用恒温测定或程序升温测定。