

工作场所空气有毒物质测定肼类化合物 GBZ/T160.71-2004

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肼类化合物[包括肼(Hydrazine)、甲基肼(Monomethyl hydrazine)、偏二甲基肼(1,1-Dimethyl hydrazine)等]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 16221-1996附录A、GB 16222-1996附录A、GB 16223-1996附录A、GB/T 17065-1997。

本标准首次发布于1996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:航空航天工业部第七设计研究院、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

本标准主要起草人:黄雪祥等。

GBZ/T 160.71-2004

工作场所空气中 肼类化合物的测定方法

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中肼类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中肼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 肼、甲基肼和偏二甲基肼溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的肼、甲基肼和偏二甲基肼用酸性硅胶管采集,解吸、衍生和萃取后,经色谱柱分离,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。

3.2 仪器

3.2.1 酸性硅胶管:溶剂解吸型,内装200mg/100mg酸性硅胶。

3.2.2 空气采样器,流量0~3L/min。

3.2.3 溶剂解吸瓶,5ml。

- 3.2.4 具塞试管, 5ml。
- 3.2.5 微量注射器, 10ml。
- 3.2.6 气相色谱仪, 氢焰离子化检测器。

仪器操作条件

色 谱 柱: 2m×4mm, 0V-17:Gas Chrom Q=1:100;
柱 温: 120℃;
汽化室温度: 250℃;
检测室温度: 200℃;
载气(氮气)流量: 71ml/min。

3.3 试剂

实验用水为重蒸馏水。

- 3.3.1 硫酸, $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$ 。
- 3.3.2 酸性硅胶: 多孔微球硅胶(20~40目)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)至总量为125g;盖好瓶塞,振摇1h,使硫酸均匀涂布在硅胶上。
- 3.3.3 硫酸溶液: 0.2mol/L: 取1.12ml硫酸慢慢注入水中,稀释至100ml。
- 3.3.4 氢氧化钠溶液: 13.5g/L。
- 3.3.5 2,4-戊二酮。
- 3.3.6 肼,纯度>98.5%。
- 3.3.7 乙酸乙酯,若有杂质干扰色谱峰,应重蒸馏。
- 3.3.8 乙酸钠溶液,0.5mol/L: 称取8.2g无水乙酸钠,溶于水中,并稀释至200ml。
- 3.3.9 衍生剂: 用乙酸钠溶液稀释1ml糠醛(经重蒸馏)至25ml。临用前配制。
- 3.3.10 0V-17: 色谱固定液。
- 3.3.11 Gas Chrom Q, 色谱担体,80~100目。
- 3.3.12 标准溶液:
 - 3.3.12.1 肼标准溶液: 准确称取0.0407g硫酸肼,溶于硫酸溶液,定量转移至100ml容量瓶中,并稀释至刻度,此溶液为0.1mg/ml标准贮备液。临用前,用硫酸溶液稀释成5.0mg/ml肼标准溶液。
 - 3.3.12.2 甲基肼或偏二甲基肼标准溶液: 于10ml容量瓶中加入约5ml硫酸溶液,准确称量后,加入一定量的甲基肼或偏二甲基肼,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,再用硫酸溶液稀释成300.0mg/ml偏二甲基肼标准溶液或10.0mg/ml甲基肼标准溶液。

3.4 样品的采集、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,打开酸性硅胶管两端,以1L/min流量采集15min空气样品。
- 3.4.2 长时间采样: 在采样点,打开酸性硅胶管两端,以50ml/min流量采集1~4h空气样品。
- 3.4.3 个体采样: 在采样点,打开酸性硅胶管两端,佩戴在采样对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以50ml/min流量采集1~4h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。在室温下可保存7d。

3.5 分析步骤

- 3.5.1 对照试验: 将酸性硅胶管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。
- 3.5.2 样品处理:
 - 3.5.2.1 肼和偏二甲基肼样品: 将采过样的前后段硅胶分别放入溶剂解吸瓶中,各加入2.0ml硫酸溶液,解吸30min,解吸液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用硫酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
 - 3.5.2.2 甲基肼样品: 将采过样的前后两段硅胶分别放入溶剂解吸瓶中,各加入2.0ml氢氧化钠溶液,解吸30min,解吸液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用氢氧化钠溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 3.5.3 标准曲线的绘制:

3.5.3.1 肼和偏二甲基肼：于6只具塞试管中，分别加入0.0、0.10、0.20、0.30、0.40和0.50ml 肼标准溶液或偏二甲基肼标准溶液，各加硫酸溶液至2.0ml，配成0.0、0.25、0.50、0.75、1.0和1.25mg/ml 肼标准系列，0.0、15.0、30.0、45.0、60.0和75.0mg/ml 偏二甲基肼标准系列；各加2ml 衍生剂，放置反应1h，用0.5ml 乙酸乙酯萃取1min，萃取液供测定。

3.5.3.2 甲基肼：在6只具塞试管中，各加入200mg 酸性硅胶、2ml 氢氧化钠溶液和200μg 肼；分别加入0.0、5.0、10.0、15.0、20.0和25.0ml 甲基肼标准溶液，摇匀，配成0.0、0.025、0.050、0.075、0.10和0.125mg/ml 甲基肼标准系列；加入2ml 2,4-戊二酮，摇匀，调节pH=9.0，塞紧管塞，不时振摇，反应60min。用0.5ml 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，取2.0ml 萃取液进样，分别测定各标准系列。每个浓度重复测定3次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的待测物浓度(mg/ml)绘制标准曲线。

3.5.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照萃取液，测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后，由标准曲线得待测物的浓度(mg/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：

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

式中：V₀ — 标准采样体积，L；

V — 采样体积，L；

t — 采样点的温度，℃；

P — 采样点的大气压，kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中肼、甲基肼或偏二甲基肼的浓度：

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

式中：C — 空气中肼、甲基肼或偏二甲基肼的浓度，mg/m³；

2 — 解吸液的体积，ml；

c₁, c₂ — 测得前后段解吸液中肼、甲基肼或偏二甲基肼的浓度，mg/ml；

D — 解吸效率，%；

V₀ — 标准采样体积，L。

3.6.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限：肼为0.05μg/ml，甲基肼为0.01μg/ml，偏二甲基肼为1μg/ml；最低检出浓度：肼为0.007mg/m³，甲基肼为0.001mg/m³，偏二甲基肼为0.13mg/m³（以采集15L空气样品计）。测定范围：肼为0.05~0.25μg/ml，甲基肼为0.01~0.125μg/ml，偏二甲基肼为1~75μg/ml。相对标准偏差：肼为3.7%，偏二甲基肼为<3%。

3.7.2 200mg 硅胶的穿透容量>4.8mg；平均解吸效率>90%。每批硅胶管应作解吸效率。

3.7.3 糠醛和乙酸乙酯的纯度影响肼、甲基肼和偏二甲基肼的衍生效果。

3.7.4 本法可分离测定肼、甲基肼和偏二甲基肼。

3.7.5 本法可使用相应的毛细管色谱柱。

3.7.6 甲基肼也可采用肼和偏二甲基肼的样品处理方法，即用硫酸溶液解吸、糠醛衍生，但灵敏度低。

4 肼和甲基肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法

4.1 原理

空气中肼和甲基肼用酸性硅胶采集，硫酸溶液解吸后，与对二甲氨基苯甲醛反应生成黄色的连氮化合物，测量吸光度，进行定量。

4.2 仪器

- 11.1 酸性硅胶管，溶剂解吸型，内装 200mg/100mg 酸性硅胶。
- 11.2 空气采样器，流量 0~500ml/min 和 0~3L/min。
- 11.3 溶剂解吸瓶，10ml。
- 11.4 具塞刻度试管，10ml。
- 11.5 分光光度计。

4.3 试剂

实验用水为蒸馏水。

- 4.3.1 硫酸， $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$ 。
- 4.3.2 酸性硅胶：多孔微球硅胶（20~40 目）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）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—乙醇溶液：向 200ml 无水乙醇加入 36ml 6mol/L 硫酸溶液，再加无水乙醇至 250ml。
- 4.3.4 硫酸溶液，0.15mol/L：0.84ml 硫酸慢慢注入水中，稀释至 100ml。
- 4.3.5 对二甲氨基苯甲醛溶液：称取 10.0g 对二甲氨基苯甲醛，溶于 500ml 乙醇，加 20ml 硫酸，混匀。室温下可保存 14d。
- 4.3.6 标准溶液：
 - 4.3.6.1 肼标准溶液：准确称取 0.0407g 硫酸肼，溶于硫酸溶液，定量转移至 100ml 容量瓶中，并稀释至刻度，此溶液为 0.1mg/ml 标准贮备液。临用前，用硫酸溶液稀释成 1.0mg/ml 肼标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。
 - 4.3.6.2 甲基肼标准溶液：于 10ml 容量瓶中加入约 5ml 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 10.0mg/ml 甲基肼标准溶液。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

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 4.4.1 短时间采样：在采样点，打开酸性硅胶管两端，以 1L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.2 长时间采样：在采样点，打开酸性硅胶管两端，以 50ml/min 流量采集 1~4h 空气样品。
- 4.4.3 个体采样：在采样点，打开酸性硅胶管两端，佩戴在采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以 50ml/min 流量采集 1~4h 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。在室温下可保存 7d。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 对照试验：将酸性硅胶管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。
- 4.5.2 样品处理：将采过样的硅胶移入溶剂解吸瓶中，加 10.0ml 硫酸溶液，不时振摇，解吸 10min。取出 5.0ml 解吸液，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用硫酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。
- 4.5.3 标准曲线的绘制：在 6 只具塞刻度试管中，分别加入 0.0、0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50ml 肼标准溶液或 0.0、0.10、0.20、0.30、0.40 和 0.50ml 甲基肼标准溶液，各加硫酸溶液至 5.0ml；配成 0.0、0.10、0.20、0.30、0.40 和 0.50g/ml 肼标准系列或 0.0、0.20、0.40、0.60、0.80 和 1.0g/ml 甲基肼标准系列。向各管加 5ml 二甲氨基苯甲醛溶液，摇匀；室温下放置 30min。于 460nm 波长下测量肼络合物的吸光度，于 470nm 波长下测量甲基肼络合物的吸光度；每个浓度重复测定 3 次，以测得的吸光度均值对肼或甲基肼浓度 (g/ml) 绘制标准曲线。

4.5.4 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品溶液和空白对照解吸液，测得的样品吸光度值减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得胂或甲基胂的浓度($\mu\text{g/ml}$)。

4.6 计算

4.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式(3)计算空气中胂和甲基胂的浓度：

$$C = \frac{10(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots (3)$$

式中：C — 空气中胂和甲基胂的浓度， mg/m^3 ；

10 — 解吸液的体积，ml；

c_1, c_2 — 测得解吸液中胂或甲基胂的浓度， mg/ml ；

V_0 — 标准采样体积，L；

D — 解吸效率，%。

4.6.3 时间加权平均容许浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限：胂为 0.07g/ml ，甲基胂为 0.1g/ml 。最低检出浓度：胂为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ ，甲基胂为 $0.06\text{mg}/\text{m}^3$ （以采集 15L 空气样品计）。测定范围：胂为 $0.07\sim 0.5\text{g/ml}$ ，甲基胂为 $0.1\sim 1\text{g/ml}$ ；平均相对标准偏差：胂为 7.4%，甲基胂为 3.6%。

4.7.2 空气中的氨、偏二甲基胂、二氧化氮、二氧化硫、硫化氢不干扰测定；氯、偏二甲基胂的氧化物干扰测定。

4.7.3 胂和甲基胂共存时不能分别测定。

4.7.4 环境温度对显色及颜色稳定时间有影响。样品吸光度随温度升高而降低。温度同显色时间的关系见表 1。

表 1 环境温度与显色时间的关系

温度， $^{\circ}\text{C}$	10	20	30	40
显色时间，min	30~60	20~60	20~50	15~35

5 偏二甲基胂的氨基亚铁氰化钠分光光度法

5.1 原理

空气中偏二甲基胂用酸性硅胶采集，解吸后，在弱酸性溶液中，与氨基亚铁氰化钠反应生成红色络合物，比色定量。

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。

5.2.2 空气采样器，流量 $0\sim 500\text{ml}/\text{min}$ 和 $0\sim 3\text{L}/\text{min}$ 。

5.2.3 具塞刻度试管，10ml。

5.2.4 微量注射器，10ml。

5.2.5 酸度计。

5.2.6 分光光度计。

5.3 试剂 实验用水为蒸馏水。

5.3.1 酸性硅胶：多孔微球硅胶（20~40目）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）至总量为125g；盖好瓶塞，振摇1h，使硫酸均匀涂布在硅胶上。

5.3.2 缓冲溶液：用柠檬酸溶液（0.1mol/L）和磷酸氢二钠溶液（0.2mol/L）按表2配制成pH=5.4和pH=6.2的缓冲溶液。

表2 缓冲溶液配制

溶液 pH 值	柠檬酸溶液, ml	磷酸氢二钠溶液, ml
5.4	1	1.23
6.2	1	1.85

5.3.3 硫酸—乙醇溶液：向200ml无水乙醇（优级纯）加入36ml硫酸溶液（6mol/L），再加无水乙醇至250ml。

5.3.4 氨基亚铁氰化钠显色剂，2g/L：称取0.1g氨基亚铁氰化钠，溶于约25ml水中，转移入50ml棕色容量瓶中，用水稀释至刻度。临用前配制。

5.3.5 标准溶液：在100ml容量瓶中，加入50ml pH=5.4缓冲溶液和5ml 6mol/L硫酸溶液，摇匀；准确称量后，加入一定量的偏二甲基胂，再准确称量，摇匀，20min后，用pH=5.4的缓冲溶液稀释至刻度，摇匀。由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，再用pH=5.4的缓冲溶液稀释成50.0g/ml偏二甲基胂标准溶液。

5.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

5.4.1 短时间采样：在采样点，打开酸性硅胶管两端，以1L/min流量采集15min空气样品。

5.4.2 长时间采样：在采样点，打开酸性硅胶管两端，以50ml/min流量采集1~4h空气样品。

5.4.3 个体采样：在采样点，打开酸性硅胶管两端，佩戴在采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以50ml/min流量采集1~4h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。在室温下可保存7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 对照试验：将酸性硅胶管带至采样点，除不连接采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

5.5.2 样品处理：将采过样的硅胶移入具塞刻度试管中，加10.0ml pH=6.2的缓冲溶液，不时振摇，解吸20min。取出5.0ml解吸液于另一具塞刻度试管中，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用pH=6.2的缓冲溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.5.3 标准曲线的绘制：在6只具塞刻度试管中，分别加入0.0、0.50、1.00、1.50、2.00和2.50ml偏二甲基胂标准溶液，各加pH=5.4缓冲溶液至5.0ml，配制成0.0、5.0、10.0、15.0、20.0和25.0g/ml标准系列。向各管加入1ml氨基亚铁氰化钠溶液和4ml pH=6.2的缓冲溶液，将管颠倒5次，摇匀；室温下暗处放置50min。于500nm波长下测量吸光度；每个浓度重复测定3次，以测得的吸光度均值对偏二甲基胂浓度（g/ml）绘制标准曲线。

5.5.4 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品溶液和空白对照解吸液，测得的样品吸光度值减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得偏二甲基胂的浓度（g/ml）。

5.6 计算

5.6.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式（4）计算空气中偏二甲基胂的浓度：

$$C = \frac{10(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots (4)$$

式中：C — 空气中偏二甲基胂的浓度，mg/m³；

10 — 解吸液的体积，ml；

c₁, c₂ — 测得前后段解吸液中偏二甲基胂的浓度，mg/ml；

V₀ — 标准采样体积，L；

D — 解吸效率，%。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.18g/ml。最低检出浓度为 0.12mg/m³（以采集 15L 空气样品计）。测定范围为 0.18~25g/ml；平均相对标准偏差为 5%。

5.7.2 空气中的氨、二氧化氮、二氧化硫、硫化氢和氯不干扰测定；肼<0.3mg/m³，甲基肼<0.5mg/m³，也不干扰测定。

5.7.3 环境温度对显色及成色稳定时间有影响。样品吸光度随温度升高而降低。可按表 3 选择显色时间。

表 3 显色时间的选择

温度，℃	10	15	20	25	30	35	40
显色时间，min	60	55	50	45	20	10	7.5