

**TCVN 10736-39:2023**

**ISO 16000-39:2019**

Xuất bản lần 1

**KHÔNG KHÍ TRONG NHÀ –**

**PHẦN 39: XÁC ĐỊNH CÁC AMIN – PHÂN TÍCH CÁC AMIN  
BẰNG SẮC KÝ LỎNG (SIÊU) HIỆU NĂNG CAO KẾT HỢP  
VỚI PHÉP ĐO KHỐI PHỔ ĐỘ PHÂN GIẢI CAO HOẶC  
HAI LẦN KHỐI PHỔ**

*Indoor air –*

*Part 39: Determination of amines – Analysis of amines by (ultra-) high-performance  
liquid chromatography coupled to high resolution or tandem mass spectrometry*

**HÀ NỘI – 2023**

## Lời nói đầu

**TCVN 10736-39:2023** hoàn toàn tương đương ISO 16000-39:2019.

**TCVN 10736-39:2023** do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 146 *Chất lượng không khí* biên soạn, Viện Tiêu chuẩn Chất lượng Việt Nam đề nghị, Tổng Cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 10736 (ISO 16000) *Không khí trong nhà* gồm các phần sau:

- TCVN 10736-1: 2015 (ISO 16000-1:2004) *Phần 1: Các khía cạnh chung của kế hoạch lấy mẫu;*
- TCVN 10736-2:2015 (ISO 16000-2:2004) *Phần 2: Kế hoạch lấy mẫu formaldehyt;*
- TCVN 10736-3:2015 (ISO 16000-3:2011) *Phần 3: Xác định formaldehyt và hợp chất cacbonyl khác trong không khí trong nhà và không khí trong buồng thử – Phương pháp lấy mẫu chủ động;*
- TCVN 10736-4:2015 (ISO 16000-4:2011) *Phần 4: Xác định formaldehyt – Phương pháp lấy mẫu khuếch tán;*
- TCVN 10736-5:2015 (ISO 16000-5:2007) *Phần 5: Kế hoạch lấy mẫu đối với hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC);*
- TCVN 10736-6:2023 (ISO 16000-6:2021) *Phần 6: Xác định hợp chất hữu cơ (VVOC, VOC, SVOC) trong không khí trong nhà và trong buồng thử bằng cách lấy mẫu chủ động trên ống hấp phụ, giải hấp nhiệt và sắc ký khí sử dụng MS hoặc MS-FID;*
- TCVN 10736-7:2016 (ISO 16000-7:2007) *Phần 7: Chiến lược lấy mẫu để xác định nồng độ sợi amiăng truyền trong không khí;*
- TCVN 10736-8:2016 (ISO 16000-8:2007) *Phần 8: Xác định thời gian lưu trung bình tại chỗ của không khí trong các tòa nhà để xác định đặc tính các điều kiện thông gió;*
- TCVN 10736-9:2023 (ISO/FDIS 16000-9:2023) *Phần 9: Xác định phát thải của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi từ các sản phẩm xây dựng và đồ nội thất – Phương pháp buồng thử phát thải;*
- TCVN 10736-10:2016 (ISO 16000-10:2006) *Phần 10: Xác định phát thải của hợp chất hữu cơ bay hơi từ các sản phẩm xây dựng và đồ nội thất – Phương pháp ngăn thử phát thải;*
- TCVN 10736-11:2023 (ISO/FDIS 16000-11:2023) *Phần 11: Xác định phát thải của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi từ các sản phẩm xây dựng và đồ nội thất – Lấy mẫu, bảo quản mẫu và chuẩn bị mẫu thử;*
- TCVN 10736-12:2016 (ISO 16000-12:2008) *Phần 12: Chiến lược lấy mẫu đối với polycloro biphenyl (PCB), polycloro dibenzo-p-dioxin (PCDD), polycloro dibenzofuran (PCDF) và hydrocacbon thơm đa vòng (PAH);*
- TCVN 10736-13:2016 (ISO 16000-13:2008) *Phần 13: Xác định tổng (pha khí và pha hạt) polycloro biphenyl giống dioxin (PCB) và polycloro dibenzo-p-dioxin/polycloro dibenzofuran (PCDD/PCDF) – Thu thập mẫu trên cái lọc được hỗ trợ bằng chất hấp phụ;*

## TCVN 10736-39:2023

- TCVN 10736-14:2016 (ISO 16000-14:2009) *Phần 14: Xác định tổng (pha khí và pha hạt) polyclo ro biphenyl giống dioxin (PCB) và polyclo ro dibenzo-p-dioxin/polyclo ro dibenzofuran (PCDD/PCDF) – Chiết, làm sạch và phân tích bằng sắc ký khí phân giải cao và khối phổ.*
- TCVN 10736-15:2017 (ISO 16000-15:2008) *Phần 15: Cách thức lấy mẫu nitơ dioxit (NO<sub>2</sub>).*
- TCVN 10736-16:2017 (ISO 16000-16:2008) *Phần 16: Phát hiện và đếm nấm mốc – Lấy mẫu bằng cách lọc.*
- TCVN 10736-17:2017 (ISO 16000-17:2008) *Phần 17: Phát hiện và đếm nấm mốc – Phương pháp nuôi cấy.*
- TCVN 10736-18:2017 (ISO 16000-18:2011) *Phần 18: Phát hiện và đếm nấm mốc – Lấy mẫu bằng phương pháp va đập.*
- TCVN 10736-19:2017 (ISO 16000-19:2012) *Phần 19: Cách thức lấy mẫu nấm mốc.*
- TCVN 10736-20:2017 (ISO 16000-20:2014) *Phần 20: Phát hiện và đếm nấm mốc – Xác định số đếm bào tử tổng số.*
- TCVN 10736-21:2017 (ISO 16000-21:2013) *Phần 21: Phát hiện và đếm nấm mốc – Lấy mẫu từ vật liệu.*
- TCVN 10736-23:2017 (ISO 16000-23:2009) *Phần 23: Thử tính năng để đánh giá sự giảm nồng độ formaldehyt do vật liệu xây dựng hấp thu.*
- TCVN 10736-24:2017 (ISO 16000-24:2009) *Phần 24: Thử tính năng để đánh giá sự giảm nồng độ hợp chất hữu cơ bay hơi (trừ fomaldehyt) do vật liệu xây dựng hấp thu.*
- TCVN 10736-25:2017 (ISO 16000-25:2011) *Phần 25: Xác định phát thải của hợp chất hữu cơ bán bay hơi từ các sản phẩm xây dựng – Phương pháp buồng thử nhỏ.*
- TCVN 10736-26:2017 (ISO 16000-26:2012) *Phần 26: Cách thức lấy mẫu cacbon dioxit (CO<sub>2</sub>)*
- TCVN 10736-27:2017 (ISO 16000-27:2014) *Phần 27: Xác định bụi sợi lắng đọng trên bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (phương pháp trực tiếp)*
- TCVN 10736-28:2023 (ISO 16000-28:2020) *Phần 28: Xác định phát thải mùi từ các sản phẩm xây dựng sử dụng buồng thử.*
- TCVN 10736-29:2017 (ISO 16000-29:2014) *Phần 29: Phương pháp thử dùng cho các thiết bị đo hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC).*
- TCVN 10736-30:2017 (ISO 16000-30:2014) *Phần 30: Thử nghiệm cảm quan của không khí trong nhà.*
- TCVN 10736-31:2017 (ISO 16000-31:2014) *Phần 31: Đo chất chống cháy và chất tạo dẻo trên nền hợp chất phospho hữu cơ-este axit phosphoric.*
- TCVN 10736-32:2017 (ISO 16000-32:2014) *Phần 32: Khảo sát tòa nhà để xác định sự xuất hiện của các chất ô nhiễm.*
- TCVN 10736-33:2017 (ISO 16000-33:2017) *Phần 33: Xác định phtalat bằng sắc ký khí/khối phổ (GC/MS).*
- TCVN 10736-34:2023 (ISO 16000-34:2018) *Phần 34: Các chiến lược đo bụi trong không khí*

- TCVN 10736-36:2023 (ISO 16000-36:2018) *Phần 36: Phương pháp chuẩn sử dụng buồng thử nghiệm để đánh giá tốc độ giảm vi khuẩn trong không khí có thể nuôi cấy bằng máy lọc không khí*
- TCVN 10736-37:2023 (ISO 16000-37:2019) *Phần 37: Đo nồng độ khối lượng bụi PM<sub>2.5</sub>*
- TCVN 10736-38:2023 (ISO 16000-38:2019) *Phần 38: Xác định các amin trong không khí trong nhà và trong buồng thử nghiệm – Lấy mẫu chủ động trên các bộ lấy mẫu có chứa phin lọc tẩm axit phosphoric*
- TCVN 10736-39:2023 (ISO 16000-39:2019) *Phần 39: Xác định các amin – Phân tích các amin bằng sắc ký lỏng (siêu) hiệu năng cao kết hợp với phép đo khối phổ độ phân giải cao hoặc hai lần khối phổ*
- TCVN 10736-40:2023 (ISO 16000-40:2019) *Phần 40: Hệ thống quản lý chất lượng không khí trong nhà.*

Bộ ISO 16000 *Indoor air* còn có các phần sau:

- ISO 16000-41:2023 *Indoor air – Part 41: Assessment and classification*
- ISO 16000-42:2023 *Indoor air – Part 42: Measurement of the particle number concentration by condensation particle counters*
- ISO 16000-44:2023 *Indoor air – Part 44: Test method for measuring perceived indoor air quality for use in testing the performance of gas phase air cleaners.*

## **Lời giới thiệu**

TCVN 10736 (ISO 16000) (tất cả các phần) đưa ra các yêu cầu chung liên quan đến phép đo các chất gây ô nhiễm không khí trong nhà và các điều kiện quan trọng cần tuân thủ trước hoặc trong khi lấy mẫu từng chất ô nhiễm hoặc các nhóm chất ô nhiễm, cũng như các quy trình đo.

Định nghĩa về môi trường trong nhà được nêu trong TCVN 10736-1 (ISO 16000-1). Nhà ở [phòng khách, phòng ngủ, phòng tự làm (DIY), phòng thể thao và hầm rượu, nhà bếp và phòng tắm], phòng làm việc hoặc nơi làm việc trong các tòa nhà không phải chịu sự kiểm tra về sức khỏe và an toàn đối với các chất gây ô nhiễm không khí (ví dụ: văn phòng, phòng bán hàng), các tòa nhà công cộng (ví dụ: nhà hàng, rạp hát, rạp chiếu phim và các phòng họp khác) và cabin hành khách của xe cơ giới và phương tiện giao thông công cộng là một trong những loại môi trường trong nhà quan trọng nhất.

## Không khí trong nhà –

### **Phần 39: Xác định các amin – Phân tích các amin bằng sắc ký lỏng (siêu) hiệu năng cao kết hợp với phép đo khối phổ độ phân giải cao hoặc hai lần khối phổ**

*Indoor air –*

*Part 39: Determination of amines – Analysis of amines by (ultra-) high-performance liquid chromatography coupled to high resolution or tandem mass spectrometry*

#### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này cùng với tiêu chuẩn TCVN 10736-38 (ISO 16000-38) quy định phương pháp đo để xác định nồng độ khối lượng của các amin thơm và amin béo bậc một, bậc hai và bậc ba trong không khí trong nhà bằng cách sử dụng phương pháp lấy mẫu tích lũy và sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) kết hợp với đo khối phổ hai lần (MS-MS) hoặc khối phổ có độ phân giải cao (HRMS). Quy trình phân tích nêu trong tiêu chuẩn này, quy trình lấy mẫu và chế tạo bộ lấy mẫu được nêu trong TCVN 10736-38 (ISO 16000-38).

Tiêu chuẩn này đưa ra các thông số kỹ thuật đối với đo sắc ký và khối phổ cho các amin. Kết quả đo được biểu thị bằng  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Mặc dù phương pháp này chủ yếu để đo các amin được liệt kê trong Bảng A.1 và A.2, nhưng cũng có thể được sử dụng để đo các amin khác trong không khí trong nhà. Tiêu chuẩn này đưa ra các hướng dẫn và mô tả các quy trình bổ sung đối với các amin khác.

Phạm vi áp dụng của tiêu chuẩn này liên quan đến các nồng độ của các amin trong không khí trong nhà phụ thuộc vào dải tuyến tính của đường chuẩn và do đó phụ thuộc vào thể tích mẫu khí (trong trường hợp này từ 5 L đến 100 L), thể tích rửa giải (từ 1 mL lên đến 5 mL), thể tích bơm (từ 1  $\mu\text{L}$  đến 10  $\mu\text{L}$ ) và độ nhạy của thiết bị phân tích (ví dụ: dải tuyến tính từ 2 pg đến 2 ng amin). Phạm vi áp dụng có thể dự kiến từ khoảng 0,002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (100 L mẫu) lên đến 2 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (5 L mẫu) đối với thiết bị phân tích thông thường (ví dụ: Waters "TQD") đối với phần lớn các amin được liệt kê trong Bảng A.1 và A.2. Việc phân tích các dẫn xuất của etanolamin thường nhạy hơn khoảng 10 lần và phép phân tích các amin béo chuỗi

ngắn thường kém nhạy hơn khoảng 10 lần so với phép phân tích amin trung bình.

Dữ liệu hiệu năng của phương pháp phân tích được đưa ra trong Phụ lục B, cụ thể là trong Bảng B.1 và Bảng B.2.

Tiêu chuẩn này cũng có thể được sử dụng để xác định các amin trong nước nếu giới hạn phát hiện đủ lớn.

Tiêu chuẩn này không đề cập đến việc xác định các isoxyanat trong không khí trong nhà (cũng như trong các mẫu nước) dưới dạng các amin tương ứng [trong TCVN13665-1 (ISO 17734-1) và TCVN13665-2 (ISO 17734-2)].

## **2 Tài liệu viện dẫn**

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 10736-38 (ISO 16000-38), *Không khí trong nhà – Phần 38: Xác định các amin trong không khí trong nhà và trong buồng thử nghiệm – Lấy mẫu chủ động trên các bộ lấy mẫu có chứa phin lọc tấm axit phosphoric*

## **3 Thuật ngữ và định nghĩa**

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

### **3.1**

**Amin (amines)**

Các hợp chất chứa nitơ có áp suất hơi đủ lớn ( $>10^{-3}$  Pa) và một cặp electron tự do ở nguyên tử nitơ có thể bị proton hóa

## **4 Amin trong không khí trong nhà**

### **4.1 Tính chất của amin**

Amin là chất bazơ và phân cực.

Có các amin bậc một, bậc hai, bậc ba và bậc bốn.

Các amin bậc bốn không được bao gồm trong tiêu chuẩn này vì chúng không có cặp electron tự do và do đó có các tính chất rất khác. Trong tiêu chuẩn này, thuật ngữ "amin" chỉ bao gồm các amin bậc một, bậc hai và bậc ba.

Các amin không proton hóa rất nhạy với oxy hóa.

Phản ứng của các amin với axit tạo ra muối amoni của các amin. Các muối amoni không nhạy với oxy hóa.

## 4.2 Nguồn gốc và sự xuất hiện của các amin

Các amin được tạo ra bởi các quá trình chế biến hóa học kỹ thuật và ngoài ra còn bằng quá trình phân hủy sinh học hoặc phi sinh học các hợp chất nitơ. Bên cạnh các nguồn có nguồn gốc sinh học, các nguồn amin trong không khí trong nhà còn có thể là, ví dụ: các sản phẩm có chứa polyuretan, đặc biệt là các chất tạo bọt như ghế xe, nệm, gối và đồ nội thất bọc hoặc làm vật liệu cách nhiệt hoặc hấp thụ âm thanh. Một số amin, đặc biệt là các amin thơm, được gọi là hợp chất có hại. Ngoài ra, hầu hết các amin có mùi khó chịu kèm theo ngưỡng mùi thấp.

Các nguồn khác, ví dụ như thực phẩm, như cá (các amin béo) và khói thuốc lá (các amin thơm).

## 5 Quy trình phân tích

### 5.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu

Trong TCVN 10736-38 (ISO 16000-38) mô tả quy trình thu được dung dịch rửa giải chứa các muối amoni của các amin được lấy mẫu. Dung dịch mẫu (đã chứa khoảng 0,02  $\mu\text{mol}/\mu\text{L}$  đến 0,1  $\mu\text{mol}/\mu\text{L}$  axit phosphoric) có thể được sử dụng để bơm vào hệ thống HPLC mà không cần xử lý thêm.

### 5.2 Điều kiện của sắc ký lỏng hiệu năng cao

- Pha tĩnh của cột tách: pentafluorophenyl;
- Kích thước cột thông thường: dài 150 mm, đường kính trong: 2,1 mm;
- Kích thước hạt phổ biến: 3  $\mu\text{m}$  (HPLC), 1,7  $\mu\text{m}$  [Sắc ký lỏng siêu hiệu năng (UHPLC)];
- Nhiệt độ cột: 40 °C;
- Thể tích bơm: 1  $\mu\text{L}$  đến 10  $\mu\text{L}$ ;
- Pha động: axetonitril và nước với từng loại với axit formic 0,02 % (500  $\mu\text{L}$  axit formic trong 2,5 L axetonitril hoặc 2,5 L nước, tương ứng);
- Thành phần pha động: 28 % axetonitril/72 % nước, đẳng dòng.

### 5.3 Điều kiện đo hai lần khối phổ

- Ion hóa: ion hóa phun điện tử, chế độ dương (ESI<sup>+</sup>);
- Nhiệt độ nguồn: 120 °C;
- Khí khử solvat: nitơ, 900 L/h;
- Nhiệt độ khử solvat: 420 °C;
- Khí cone: nitơ, 50 L/h;
- Tiền chất ion: M + 1;
- Khí va chạm: argon;
- Hiệu chuẩn: ngoại chuẩn và bổ sung với Pyridine-d5 làm chất chuẩn nội.



#### 5.4 Điều kiện đo khối phổ độ phân giải cao

- Ion hóa: ion hóa phun điện, chế độ dương (ESI<sup>+</sup>).

#### 5.5 Trình tự mẫu và hiệu chuẩn ngoại chuẩn

- Hiệu chuẩn ngoại chuẩn: phân tích các chuẩn hiệu chuẩn ít nhất ở đầu và cuối của dãy mẫu;
- Cứ sau 25 mẫu hoặc ít hơn và ở đầu và cuối dãy mẫu, phân tích mẫu trắng hiệu chuẩn và dung dịch kiểm tra hiệu chuẩn của một nguồn độc lập;
- Cứ 50 mẫu (ví dụ) và khi kết thúc phân tích mẫu, phân tích dung dịch kiểm tra nhiều (ICS).

### 6 Kiểm tra tính phù hợp của thiết bị và phân tích công cụ

#### 6.1 Yêu cầu chung

Trong Bảng A.3, một số amin được liệt kê có thể cản trở một amin khác trong phân tích công cụ. Để kiểm tra xác nhận sự phù hợp của hệ thống và quy trình đã chọn, các vấn đề sau phải được kiểm tra.

#### 6.2 Sắc ký lỏng hiệu năng cao hoặc siêu hiệu năng (HPLC hoặc UHPLC)

Việc phân tách sắc ký của các hợp chất sau phải được kiểm tra và xác nhận:

- a) Diethylamin (11) và N,N-Dimethyletylamin (24);
- b) Isobutylamin (2) và n-Butylamin (10);
- c) 2-(Dimethylamino)etanol (8) và 2-(Etylamino)etanol (25);
- d) Diisobutylamin (14) và Di-n-butylamin (16).

Thông thường 4-Ethylmorpholin (4) và 2-(Diethylamino)etanol (3) cũng như Morpholin (13) và 2-(Dimethylamino)etanol (8) không thể tách đủ trên các pha tĩnh kết thúc bằng pentafluorophenyl. Các hợp chất này phải được nhận diện bằng phép đo khối phổ có độ phân giải cao hoặc hai lần khối phổ.

Việc tách sắc ký của Diethylamin (11) và N,N-Dimethyletylamin (24) không phải lúc nào cũng có thể thực hiện được (phụ thuộc chủ yếu vào cột). Nếu phép đo hai lần khối phổ được sử dụng để phát hiện thì tỷ lệ của các ion sản phẩm (46 và 29 u/e; 6.3) có thể được sử dụng để nhận diện.

#### 6.3 Đo hai lần khối phổ (MS-MS)

Độ chọn lọc của phép đo hai lần phổ khối phải được kiểm tra và khẳng định về các amin hoặc ion sản phẩm có khả năng gây nhiễu tương ứng sau đây:

	Các ion sản phẩm có liên quan
a) Diethylamin (11) và N,N-Dimethyletylamin (24):	tỷ lệ 46 và 29 u/e
b) 2-(Dimethylamino)etanol (8) và Morpholin (13):	tỷ lệ 72, 70, 45 và 44 u/e
c) 2-(Etylamino)etanol (25) và Morpholin (13):	tỷ lệ 72, 70, 45 và 44 u/e

d) 4-Etylmorpholin (4) và 2-(Diethylamino)etanol (3): tỷ lệ 100, 72, 45 và 44 u/e

Xem Phụ lục A để biết thêm thông tin (Bảng A.3 và A.4).

#### 6.4 Đo khối phổ độ phân giải cao (HRMS)

Phải kiểm tra và loại trừ khả năng gây nhiễu do mất H<sub>2</sub> trong quá trình ion hóa đối với các hợp chất sau:

- a) Morpholin (13) do 2-(Dimethylamino)etanol (8);
- b) Morpholin (13) do 2-(Etylamino)etanol (25);
- c) 4-Etylmorpholin (4) do 2-(Diethylamino)etanol (3).

### 7 Yêu cầu báo cáo

- Viện dẫn tiêu chuẩn này, TCVN 10736-39 (ISO 16000-39);
- Lý do của phép đo (ví dụ: mùi đặc biệt, thử nghiệm chất lượng sản phẩm, kiểm soát quá trình);
- Nhận biết mẫu (số lượng mẫu riêng biệt);
- Mô tả mẫu (nguồn gốc, ví dụ: lấy mẫu không khí chủ động theo TCVN 10736-38 (ISO 16000-38) trong văn phòng, buồng thử nghiệm, ô tô hoặc nhà máy sản xuất và rửa giải tiếp bằng nước);
- Khi thích hợp, bộ lấy mẫu nên tham chiếu đến TCVN 10736-38 (ISO 16000-38), hoặc mô tả chi tiết về bộ lấy mẫu và quy trình lấy mẫu;
- Ngày và thời gian lấy mẫu;
- Mô tả ngắn về vị trí lấy mẫu;
- Điều kiện lấy mẫu: độ ẩm tương đối, nhiệt độ và áp suất;
- Thể tích không khí được lấy mẫu (tính bằng lít);
- Nếu thích hợp: mô tả việc vận chuyển và bảo quản bộ lấy mẫu đã lấy;
- Thể tích dịch rửa giải được áp dụng (rửa giải các amin và axit photphoric ra khỏi bộ lấy mẫu nêu trong TCVN 10736-38 (ISO 16000-38));
- Nếu thích hợp: mô tả (tiếp theo) chuẩn bị mẫu (ví dụ: pha loãng tiếp theo);
- Mô tả ngắn gọn về thiết bị phân tích (ví dụ: MS/MS hoặc HRMS);
- Chất phân tích đích với số CAS;
- Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trong dung dịch được phân tích tính bằng µg/L và trong mẫu không khí tính bằng µg/m<sup>3</sup> đối với tất cả các chất cần phân tích;
- Nồng độ khối lượng của tất cả các chất cần phân tích trong dung dịch được phân tích tính bằng µg/L với 3 chữ số có nghĩa, khi cần nêu rõ "thấp hơn giới hạn định lượng";

## **TCVN 10736-39:2023**

- Nồng độ khối lượng của tất cả các chất cần phân tích trong mẫu không khí tính bằng  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  với 2 chữ số có nghĩa;
- Độ không đảm bảo đo;
- Nếu thích hợp, nêu rõ các quy định kỹ thuật và thông tin cần thiết khác.

## Phụ lục A

(Tham khảo)

## Danh mục các amin

Bảng A.1 – Danh mục các amin có liên quan đến độc tính

Số thứ tự	Số CAS	Amin	GHS 06	GHS 08
1	62-53-3	Aniline	X	X
2	78-81-9	Isobutylamine	X	—
3	100-37-8	2-(Diethylamino)ethanol	X	—
4	100-74-3	4-Ethylmorpholine	X	—
5	100-97-0	Hexamethylenetetramine <sup>a</sup>	—	—
6	103-83-3	N,N-Dimethylbenzylamine	X	—
7	106-49-0	p-Toluidine	X	X
8	108-01-0	2-(Dimethylamino)ethanol	X	—
9	108-91-8	Cyclohexylamine	X	X
10	109-73-9	n-Butylamine	X	—
11	109-89-7	Diethylamine	X	—
12	110-89-4	Piperidine	X	—
13	110-91-8	Morpholine	X	—
14	110-96-3	Diisobutylamine	X	—
15	111-42-2	Diethanolamine	—	X
16	111-92-2	Di-n-butylamine	X	—
17	121-44-8	Triethylamine	X	—
18	616-47-7	1-Methylimidazole	X	—
19	872-50-4	1-Methyl-2-pyrrolidinone	—	X
20	2687-91-4	1-Ethyl-2-pyrrolidinone	—	X
21	3033-62-3	[Bis(2-dimethylamino)ethyl]ether	X	—
22	280-57-9	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane <sup>b</sup>		

<sup>a</sup> Hexamethylenetetramine là một nguồn formaldehyd.

<sup>b</sup> Được dùng để thử mẫu.

Bảng A.2 – Danh mục các amin bổ sung

Số thứ tự	Số CAS	Amin	GHS 06	GHS 08	Mục đích (lý do)
23	7291-22-7	Pyridine-d5	—	—	chuẩn nội
24	598-56-1	N,N-Dimethylethylamine	—	—	nhieu 11
25	110-73-6	2-(Ethylamino)ethanol	—	—	nhieu 8 và 13

Bảng A.3 – Danh mục các amin gây nhiễu

Số thứ tự	Số CAS	Amin	GHS06	GHS08	Nhóm gây nhiễu	Chuyển khối
24	598-56-1	N,N-Dimethylethylamin	—	—	a1	74 > 46 (29)
11	109-89-7	Diethylamin	X	—	a1	74 > 29 (46)
2	78-81-9	Isobutylamin	X	—	a2	74 > 57
10	109-73-9	n-Butylamin	X	—	a2	74 > 57
8	108-01-0	2-(Dimethylamino)ethanol	X	—	b	90 > 72 (45)
25	110-73-6	2-(Ethylamino)ethanol	—	—	b	90 > 72 (45)
13	110-91-8	Morpholine	X	—	b	88 > 70 <sup>a</sup> (44) <sup>a</sup>
3	100-37-8	2-(Diethylamino)ethanol	X	—	c	118 > 100 <sup>a</sup> (45)
4	100-74-3	4-Ethylmorpholin	X	—	c	116 > 72 (44)
14	110-96-3	Diisobutylamin	X	—	d	130 > 57 (74)
16	111-92-2	Di-n-butylamin	X	—	d	130 > 74 (57)
<sup>a</sup> Hợp chất/chuyển khối này có thể đo được mà không có nhiễu.						

Nhóm gây nhiễu a

Các amin của nhóm a1 thường dễ dàng tách ra khỏi các amin của nhóm a2 bằng sắc ký.

Nhóm gây nhiễu a1

Việc phân tách sắc ký của N,N-Dimethylethylamin (24) và Diethylamin (11) là một thách thức. Nếu sử dụng hai lần MS thì tỷ lệ diện tích pic của các chuyển khối 74 > 29 và 74 > 46 có thể được sử dụng bổ sung để phân biệt giữa amin 24 và 11.

Nhóm gây nhiễu a2

Việc phân tách sắc ký của Isobutylamin (2) và n-Butylamin (10) là một thách thức. Sử dụng hai lần MS không phân biệt được giữa amin 2 và 10, do đó cần phải tách đủ pic sắc ký.

Nhóm gây nhiễu b

Trong nhóm cản trở b Morpholin (13) có thể được phân biệt với 2-(Dimethylamino)ethanol (8) và 2-(Ethylamino)ethanol (25) bằng phép đo khối phổ. Sử dụng MS hai lần không phân biệt được giữa 8 và 25, do đó cần phải tách đủ pic trong sắc ký.

Nhóm gây nhiễu c

Dữ liệu thực nghiệm cho thấy 2-(Diethylamino)ethanol (3) và 4-Ethylmorpholin (4) thường không thể phân tách bằng cột được kết thúc pentafluorophenyl, do đó chúng phải được phân biệt bằng phép đo khối phổ.

2-(Diethylamino)ethanol (3) có thể được phát hiện mà không có cản trở từ 4-Ethylmorpholin (4).

Nồng độ 4-Ethylmorpholin (4) sau đó phải được điều chỉnh.

**Nhóm gây nhiễu d**

Diisobutylamin (14) và Di-n-butylamin (16) thường có thể dễ dàng phân tách bằng sắc ký.

**Bảng A.4 – Danh mục các amin có dữ liệu chuyển khối**

Số thứ tự	Số CAS	Amin	M1 = M+H <sup>+</sup>	M2	M3	Nhóm gây nhiễu <sup>a</sup>
24	598-56-1	N,N-Dimethylethylamine	74	46	29	a1
11	109-89-7	Diethylamine	74	29	46	a1
2	78-81-9	Isobutylamine	74	57	—	a2
10	109-73-9	n-Butylamine	74	57	—	a2
18	616-47-7	1-Methylimidazole	83	56	28	—
22	7291-22-7	Pyridine-d5	85	58	—	—
12	110-89-4	Piperidine	86	30	69	—
13	110-91-8	Morpholine	88	70	44	b
8	108-01-0	2-(Dimethylamino)ethanol	90	72	45	b
25	110-73-6	2-(Ethylamino)ethanol	90	72	45	b
1	62-53-3	Aniline	94	77	—	—
19	872-50-4	1-Methyl-2-pyrrolidinone	100	69	58	—
9	108-91-8	Cyclohexylamine	100	83	55	—
17	121-44-8	Triethylamine	102	74	—	—
15	111-42-2	Diethanolamine	106	88	45	—
7	106-49-0	p-Toluidine	108	91	93	—
23	280-57-9	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane	113	84	56	—
20	2687-91-4	1-Ethyl-2-pyrrolidinone	116	85	69	—
4	100-74-3	4-Ethylmorpholine	116	72	44	c
3	100-37-8	2-(Diethylamino)ethanol	118	100	45	c
14	110-96-3	Diisobutylamine	130	57	74	d
16	111-92-2	Di-n-butylamine	130	74	57	d
6	103-83-3	N,N-Dimethylbenzylamine	136	91	—	—
5	100-97-0	Hexamethylenetetramine <sup>#</sup>	141	112	42	—
21	3033-62-3	[Bis(2-dimethylamino)ethyl]ether	161	72	116	—

<sup>a</sup> nhóm gây nhiễu (Bảng A.3).

## Phụ lục B

(Tham khảo)

## Dữ liệu tính năng của phương pháp phân tích

Độ nhạy của phương pháp phân tích phụ thuộc vào thể tích mẫu khí  $V_{\text{mẫu khí}}$  (từ 5 L đến 100 L), thể tích rửa giải  $V_{\text{rửa giải}}$  (từ 1 mL đến 5 mL), thể tích bơm  $V_{\text{bơm}}$  (từ 1  $\mu\text{L}$  đến 10  $\mu\text{L}$ ) và độ nhạy của thiết bị phân tích.

Có thể tính khối lượng được khối lượng bơm  $m_{\text{bơm}}$  [pg] của một amin từ nồng độ  $C_{\text{không khí}}$  [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] trong mẫu không khí theo Công thức (B.1):

$$m_{\text{bơm}}[\text{pg}] = C_{\text{không khí}} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] \cdot \frac{V_{\text{mẫu khí}}[\text{L}]}{V_{\text{rửa giải}}[\text{mL}]} \cdot V_{\text{bơm}}[\mu\text{L}] \quad (\text{B.1})$$

Theo Công thức (B.1) nồng độ 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  tương ứng với 1 000 pg khối lượng được bơm vào đối với thể tích mẫu khí cao nhất 100 L, thể tích dịch rửa giải nhỏ nhất là 1 mL và thể tích bơm lớn nhất là 10  $\mu\text{L}$ :

$$m_{\text{bơm}}[\text{pg}] = 1 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \cdot \frac{100 \text{ L}}{1 \text{ mL}} \cdot 10 \mu\text{L} = 1\,000 \text{ pg}$$

Do đó, độ nhạy của thiết bị phân tích tối thiểu phải là 1 000 pg đối với giới hạn định lượng (LOQ).

Bảng B.1 đưa ra giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn nhận biết (LOI) và giới hạn định lượng (LOQ) tính bằng pg cùng với phương pháp hồi quy lý tưởng và được chấp nhận đối với các amin trong Bảng A.1. Trong ví dụ (Bảng B.1) độ nhạy của thiết bị phân tích dao động từ 80,3 pg (LOQ) đối với n-Butylamin xuống 4,3 pg (LOQ) đối với 4-Ethylmorpholin.

Nồng độ  $c_{\text{air}}$  [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] trong mẫu không khí có thể được tính từ khối lượng phát hiện  $m_{\text{phát hiện}}$  [pg] theo Công thức (B.2):

$$C_{\text{không khí}} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = \frac{m_{\text{phát hiện}}[\text{pg}]}{V_{\text{bơm}}[\mu\text{L}]} \cdot \frac{V_{\text{rửa giải}}[\text{mL}]}{V_{\text{mẫu khí}}[\text{L}]} \quad (\text{B.2})$$

Theo Công thức (B.2) khối lượng phát hiện được là 80 pg tương ứng với nồng độ 0,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  trong mẫu không khí đối với thể tích mẫu khí là 50 L, thể tích rửa giải là 1 mL và thể tích bơm là 5  $\mu\text{L}$ :

$$C_{\text{không khí}} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = \frac{80 \text{ pg}}{5 \mu\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{50 \text{ L}} = 0,32 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \quad (\text{B.3})$$

Bảng B.2 đưa ra giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn nhận biết (LOI) và giới hạn định lượng (LOQ) tính bằng [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] trong mẫu không khí đối với các amin của Bảng A.1 đối với thể tích mẫu khí là 50 L, thể tích rửa giải là 1 mL và thể tích bơm là 5  $\mu\text{L}$ . Trong ví dụ (Bảng B.2) độ nhạy của phương pháp phân tích dao động từ 0,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (LOQ) đối với n-Butylamin xuống 0,02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (LOQ) đối với 4-Ethylmorpholin.

**Bảng B.1 – Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn nhận dạng (LOI) và giới hạn định lượng (LOQ) của hệ thống phân tích mẫu tính bằng [pg] cộng với phương pháp hồi quy lý tưởng và chấp nhận được đối với các amin của Bảng A.1**

Số thứ tự	Amin	Hệ MS/MS-*	khối lượng bơm [pg]			Hồi quy lý tưởng: tuyến tính/ bậc hai	chấp nhận hồi quy tuyến tính?
			LOD	LOI	LOQ		
1	Aniline	TQD	3,1	6,1	9,3	tuyến tính	có
2	Isobutylamine	TQ-S	7,5	15,0	24,4	tuyến tính	có
3	2-(Diethylamino)ethanol	TQD	3,1	6,2	9,4	tuyến tính	có
4	4-Ethylmorpholine	TQD	1,3	2,7	4,3	tuyến tính	có
5	Hexamethylenetetramine	—	—	—	—	—	—
6	N,N-Dimethylbenzylamine	TQD	2,1	4,2	6,6	tuyến tính	có
7	p-Toluidine	—	—	—	—	—	—
8	2-(Dimethylamino)ethanol	TQD	3,9	7,8	11,9	tuyến tính	có
9	Cyclohexylamine	TQD	3,2	6,4	9,7	tuyến tính	có
10	n-Butylamine	TQD	22,8	45,6	80,3	bậc hai	có
11	Diethylamine	TQD	29,1	58,2	41,5	bậc hai	có
		TQ-S	7,8	15,5	25,1	tuyến tính	có
12	Piperidine	TQD	7,8	15,6	20,3	tuyến tính	có
13	Morpholine	TQD	9,8	19,5	21,0	bậc hai	có
14	Diisobutylamine	TQD	6,8	13,6	22,4	tuyến tính	có
15	Diethanolamine	—	—	—	—	—	—
16	Di-n-butylamine	TQD	2,8	5,7	8,8	tuyến tính	có
17	Triethylamine	TQD	11,4	22,7	28,1	bậc hai	có
18	1-Methylimidazole	TQD	5,0	10,0	13,9	tuyến tính	có
19	1-Methyl-2-pyrrolidinone	TQD	26,7	53,5	29,7	bậc hai	có
		TQ-S	3,0	6,1	10,9	tuyến tính	có
20	N-Ethyl-2-pyrrolidinone	TQD	2,6	5,2	7,9	tuyến tính	có
21	[Bis-(2-dimethyl-amino)ethyl]ether	TQD	5,4	10,8	14,8	tuyến tính	có
22	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octane	TQD	5,1	10,1	14,6	bậc hai	có
		TQ-S	3,9	7,7	13,4	tuyến tính	có

\* TQD: Waters® Xevo® TQD, TQ-S: Waters® Xevo® TQ-S

**Bảng B.2 – Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn nhận biết (LOI), giới hạn định lượng (LOQ) trong mẫu không khí tính bằng [µg/m³] đối với các amin ở Bảng A.1**

Số thứ tự	Amin	Hệ MS/MS-*	Nồng độ trong mẫu khí# [µg/m³]		
			LOD	LOI	LOQ
1	Aniline	TQ-D	0,01	0,02	0,04
2	Isobutylamine	TQ-S	0,03	0,06	0,10
3	2-(Diethylamino)ethanol	TQD	0,01	0,02	0,04
4	4-Ethylmorpholine	TQD	0,01	0,01	0,02
5	Hexamethylenetetramine	—	—	—	—

\* TQD: Waters® Xevo® TQD, TQ-S: Waters® Xevo® TQ-S  
# Thể tích mẫu không khí: 50 L, thể tích rửa giải: 1 mL, thể tích bơm: 5 µL



Bảng B.2 (kết thúc)

Số thứ tự	Amin	Hệ MS/MS- *	Nồng độ trong mẫu không khí # [µg/m <sup>3</sup> ]		
			LOD	LOI	LOQ
6	N,N-Dimethylbenzylamine	TQD	0,01	0,02	0,03
7	p-Toluidine	—	—	—	—
8	2-(Dimethylamino)ethanol	TQD	0,02	0,03	0,05
9	Cyclohexylamine	TQD	0,01	0,03	0,04
10	n-Butylamine	TQD	0,09	0,18	0,32
11	Diethylamine	TQD	0,12	0,23	0,17
		TQ-S	0,03	0,06	0,10
12	Piperidine	TQD	0,03	0,06	0,08
13	Morpholine	TQD	0,04	0,08	0,08
14	Diisobutylamine	TQD	0,03	0,05	0,09
15	Diethanolamine	—	—	—	—
16	Di-n-butylamine	TQD	0,01	0,02	0,04
17	Triethylamine	TQD	0,05	0,09	0,11
18	1-Methylimidazole	TQD	0,02	0,04	0,06
19	1-Methyl-2-pyrrolidinone	TQD	0,11	0,21	0,12
		TQ-S	0,01	0,02	0,04
20	N-Ethyl-2-pyrrolidinone	TQD	0,01	0,02	0,03
21	[Bis-(2-dimethylamino)ethyl]ether	TQD	0,02	0,04	0,06
22	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane	TQD	0,02	0,04	0,06
		TQ-S	0,02	0,03	0,05

\* TQD: Waters® Xevo® TQD, TQ-S: Waters® Xevo® TQ-S

# thể tích không khí: 50 L, thể tích rửa giải: 1 mL, thể tích bơm: 5 µL

### Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 13665 (ISO 17734), *Xác định các hợp chất nitơ hữu cơ trong không khí bằng sắc ký lỏng và khối phổ*
- [2] VDI 2467 Part 2:1991, *Measurement of the Concentration of Primary and Secondary Aliphatic Amines by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)*
- [3] ISO 9702:1996, *Plastics – Amine epoxide hardeners – Determination of primary, secondary and tertiary amine group nitrogen content*
- [4] TCVN ISO/IEC 17025:2017, *Yêu cầu chung về năng lực đối với phòng thử nghiệm và phòng hiệu chuẩn*
- [5] TCVN 10736-28 (ISO 16000-28), *Không khí trong nhà – Phần 28: Xác định phát thải mùi từ các sản phẩm xây dựng và đồ nội thất sử dụng buồng thử*
- [6] ISO 12219-1, *Interior air of road vehicles – Part 1: Whole vehicle test chamber – Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors*
- [7] ISO 12219-4, *Interior air of road vehicles – Part 4: Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method*
- [8] Rampfl M., Mayer F., Breuer K., Niessner R., *Derivatization-free analysis of volatile aliphatic and aromatic primary, secondary and tertiary amines in indoor air by HPLC-ESI-MS; Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference on Indoor Air Quality and Climate: September 4-9, Beijing, China (2005) pp.2144-2148; ISBN: 7-89494-830-6 (CD-ROM)*
- [9] Rampfl M., Mayer F., Breuer K., Niessner R., *Derivatization-free analysis of volatile aliphatic and aromatic primary, secondary and tertiary amines in indoor air by HPLC-ESI-MS; Indoor Air 15/11 (2005) p.112; ISSN: 0905-6947 or 1600-0668*
- [10] Rampfl M., Breuer K., Nießner R., *Bestimmung von primären, sekundären und tertiären aliphatischen und aromatischen Aminen sowie Stickstoff-Heterocyclen und Alkanolaminen in Luft via HPLC-ESI-MS; Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft 65/7/8 (2005) pp.293-299; ISSN: 0039-0771 or 0949-8036*
- [11] Rampfl M., *Entwicklung und Validierung eines neuen analytischen Verfahrens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von gasförmigen Amin-Emissionen aus Materialien und Werkstoffen für den Innenraum; Dissertation; Berichte aus der Chemie; Shaker- Verlag (2008) 177 pages; ISBN: 3832277234 or 9783832277239*

- [12] Rampfl M., Mair S., Mayer F., Sedlbauer K., Breuer K., Niessner R., Determination of primary, secondary, and tertiary amines in air by direct or diffusion sampling followed by determination with liquid chromatography and tandem mass spectrometry; *Environmental science and technology* 42/14 (2008) pp. 5217-5222; ISSN: 0013-936X; EISSN: 1520-5851; DOI: 10.1021/es071755+
- [13] Rampfl M., Holtkamp D., Mayer F., Breuer K., Thermisch bedingte Geruchsbildung bei der Herstellung von Polyurethanwerkstoffen; *IBP-Mitteilung* 37/501 (2010) 2 pages; ISSN: 9990-1390
- [14] Rampfl M., Mayer F., Breuer K., Holtkamp D., "Odorous emissions of polyurethane raw materials and parts"; *Proceedings of International Conference on Indoor Air Quality and Climate in Austin/Texas*; Paper 993 (2011) 2 pp.
-