

**工作场所空气中
芳香族胺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芳香族胺类化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中芳香族胺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 苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺和苄基氰的溶剂解吸-气相色谱法

3.1 原理

空气中的苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺用硅胶管采集，苄基氰用活性炭管采集，溶剂解吸后进样，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 硅胶管，溶剂解吸型，内装 200mg/100mg 硅胶（用于苯胺、N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺）。

3.2.2 活性炭管，溶剂解吸型，内装 100mg/50mg 活性炭（用于苄基氰）

3.2.3 空气采样器，流量 0~500ml/min。

3.2.4 溶剂解吸瓶，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，FFAP：Chromosorb WAW DMCS=10:100；

柱 温：170℃；

汽化室温度：230℃；

检测室温度：260℃；

载气（氮气）流量：40ml/min。

3.3 试剂

3.3.1 解吸液：无水乙醇（用于苯胺、N-甲基苯胺或 N,N-二甲基苯胺）；丙酮-二硫化碳（1+3，用于苄基氰）；色谱鉴定无杂质干扰峰。

3.3.2 FFAP，色谱固定液。

3.3.3 Chromosorb WAW DMCS，色谱担体，60~80 目。

3.3.4 标准溶液：于 10ml 容量瓶中，加约 5ml 解吸液，准确称量后，加入 1 滴新蒸馏的苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺或苄基氰，再准确称量，加解吸液至刻度；由 2 次称量之差计算溶液的浓度，此溶液为标准储备液。临用前，再用解吸液稀释成 500.0mg/ml 苯胺、N-甲基苯胺或 N,N-二甲基苯胺标准溶液，或 200.0mg/ml 苄基氰标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

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，打开硅胶管或活性炭管两端，以 200ml/min 流量采集 15min 空气样品。

3.4.2 长时间采样：在采样点，打开硅胶管或活性炭管两端，以 50ml/min 流量采集 1~4h（硅胶管）或 2~8h（活性炭管）空气样品。

3.4.3 个体采样：打开硅胶管或活性炭管两端，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（硅胶管）或 2~8h（活性炭管）空气样品。

采样后，封闭硅胶管或活性炭管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下至少可保存 7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 对照试验：将硅胶管或活性炭管带至采样点，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：将采过样的前后段硅胶或活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中，各加入 1.0ml 解吸液，封闭后，解吸 30min。摇匀，解吸液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用解吸液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

3.5.3 标准曲线的绘制：用解吸液分别稀释标准溶液成 0、10、50、100、200 和 500mg/ml 苯胺、N-甲基苯胺或 N,N-二甲苯胺标准系列，0、50、100 和 200mg/ml 苯基氰标准系列。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 1.0ml，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解吸液，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：

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

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) 计算空气中苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲苯胺或苯基氰的浓度：

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

式中：C — 空气中待测物的浓度，mg/m³；

c₁、c₂ — 测得前后段硅胶或活性炭解吸液中待测物的浓度，mg/ml；

v — 解吸液的体积，ml；

V₀ — 标准采样体积，L；

D — 解吸效率，%。

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：苯胺为 $1.0 \mu\text{g/ml}$ ，N - 甲基苯胺为 $0.12 \mu\text{g/ml}$ ，N, N - 二甲基苯胺为 $0.8 \mu\text{g/ml}$ ，苄基氰为 $0.44 \mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度：苯胺为 0.3mg/m^3 ，N - 甲基苯胺为 0.04mg/m^3 ，N, N - 二甲基苯胺为 0.03mg/m^3 ，苄基氰为 1.3mg/m^3 （以采集 3L 空气样品计）。测定范围：苯胺为 $1.0 \sim 500 \mu\text{g/ml}$ 、N-甲基苯胺为 $0.12 \sim 500 \mu\text{g/ml}$ ，N, N - 二甲基苯胺为 $0.8 \sim 500 \mu\text{g/ml}$ ，苄基氰为 $0.44 \sim 200 \mu\text{g/ml}$ 。相对标准偏差均 $<5\%$ 。

3.7.2 200mg 硅胶的穿透容量：苯胺为 10mg、N - 甲基苯胺为 1.2mg，N, N - 二甲基苯胺为 3.15mg。本法的平均解吸效率均 $>95\%$ 。每批硅胶管或活性炭管应测定解吸效率。

3.7.3 本法只适用于蒸气态的芳香族胺的测定；若空气中存在气溶胶态的芳香族胺时，应增加玻璃纤维滤纸采样，用解吸液洗脱后，同本法测定。

3.7.4 本法可使用相应的毛细管色谱柱。

4 苯胺和对硝基苯胺的高效液相色谱法

4.1 原理

空气中的苯胺和对硝基苯胺用硅胶管采集，甲醇解吸后进样，经色谱柱分离，紫外检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 硅胶管，溶剂解吸型，内装 200mg/100mg 硅胶。

4.2.2 空气采样器，流量 $0 \sim 500 \text{ml/min}$ 。

4.2.3 溶剂解吸瓶，5ml。

4.2.4 微量注射器，10 μL 。

4.2.5 高效液相色谱仪，紫外光检测器。

仪器操作条件

色谱柱：25cm \times 4.6mm ODS；

波 长：250nm；

柱 温：室温；

流动相：甲醇；

流 量：0.7ml/min。

4.3 试剂

4.3.1 甲醇，色谱鉴定无杂质干扰峰。

4.3.2 标准溶液

4.3.2.1 苯胺标准溶液：于 10ml 容量瓶中加入 2ml 正己烷，准确称量。加入 5 滴新蒸馏的苯胺，再准确称量，加正己烷至刻度。由 2 次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用甲醇稀释成 200mg/ml 苯胺标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.3.2.2 对硝基苯胺标准溶液：准确称取 0.1000g 对硝基苯胺，溶于甲醇，定量转移入 10ml 容量瓶中，并稀释至刻度，此溶液为 10.0mg/ml 标准贮备液。临用前，稀释成 100mg/ml 对硝基苯胺溶液。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，打开硅胶管两端，以 200ml/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 长时间采样：在采样点，打开硅胶管两端，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，封硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下至少可保存 7d。

4.5 分析步骤

4.5.1 对照试验：将硅胶管带至采样点，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：将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中，各加入 2.0ml 甲醇，封闭后，解吸 30min。摇匀，解吸液供测定。若样品液中待测物浓度超过测定范围，可用甲醇稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.5.3 标准曲线的绘制：用甲醇分别稀释标准溶液成 0.0、5.0、10、50、100 和 200mg/ml 苯胺标准系列；0.0、1.0、3.0、7.0、10.0 和 20.0mg/ml 对硝基苯胺标准系列。参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳测定状态，进样 5.0ml，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。

4.5.4 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解吸液，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)。

4.6 计算

4.6.1