

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 022-2023

工作场所空气中甲基苯胺类化合物的溶剂 洗脱-高效液相色谱法

Determination of methylaniline compounds in workplace air by Solvent elution-
high-performance liquid chromatography

2023-08-22 发布

2023-08-22 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院，参与制定单位有广州市职业病防治院、东莞市职业病防治中心、佛山市职业病防治所、惠州市职业病防治院和佛山市南海区疾病预防控制中心。

本技术指南主要起草人：蒙瑞波、袁静、胡嘉雯、何嘉恒、郭嘉明、陈纠、周常侠、蔡小璇、陈冠林、游慧圆、刘云富、兰红军、吴邦华、戎伟丰。

工作场所空气中甲基苯胺类化合物的溶剂洗脱-高效液相色谱法

1 范围

本技术指南规定了工作场所空气中甲基苯胺类化合物（N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺）的溶剂洗脱-高效液相色谱法。

本技术指南适用于工作场所空气中蒸气态和气溶胶态甲基苯胺类化合物（N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺）浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南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技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 原理

空气中蒸气态和气溶胶态的甲基苯胺类化合物（N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺）用GDH-1空气采样管采集，溶剂洗脱后进样，经色谱柱分离，二极管阵列检测器检测，以保留时间定性，测定峰面积，由外标标准曲线法进行定量。

4 仪器设备与材料

4.1 GDH-1 空气采样管，内装直径 11 mm、孔径 0.8 μm 超细玻璃纤维滤膜和前后 2 段 20~40 目硅胶（前后段填装量分别为 300mg 和 150mg）。

4.2 空气采样器，满足 1.0 L/min 的流量。

4.3 螺纹口样品瓶，8mL，瓶盖垫片内衬为聚四氟乙烯材质。

4.4 精密微量注射器，10 μL ~500 μL 。

4.5 分析天平，感量 0.01mg。

4.6 针式过滤器（有机相），孔径 0.45 μm 。

4.7 高效液相色谱仪，配备二极管阵列检测器。

5 试剂

5.1 去离子水（ $\rho \geq 18.2 \text{ M}\Omega$ ）。

5.2 N-甲基苯胺（ $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ）、邻甲基苯胺（ $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ）、间甲基苯胺（ $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ）和对甲基苯胺（ $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ），均为色谱纯。

5.3 乙腈（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ），色谱纯。

5.4 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，分析纯。

5.5 甲酸 (CH_2O_2)，分析纯。

5.6 乙酸铵 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$)，分析纯。

5.7 洗脱液：含 1%氨水 (V/V) 的甲醇溶液。

5.8 标准贮备溶液：容量瓶中加入少量乙腈，准确称量后，加入一定量的 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺，再准确称量，用乙腈定容至刻度，由称量之差计算溶液的浓度。或用精密微量注射器吸取一定量的 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺 (20 °C 时，1 mL N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的质量分别为 0.989 g、1.006 g、0.999 g 和 1.05 g) 至容量瓶，用乙腈定容至刻度。或用国家认可的标准溶液配制。

5.9 标准应用溶液：容量瓶中加入少量乙腈，准确吸取一定量的混合标准贮备溶液至容量瓶，用乙腈定容至刻度，配制成浓度约为 1000.00 $\mu\text{g/mL}$ 的 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺混合标准应用溶液。

6 样品的采集、运输和保存

6.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.2 样品采集

短时间采样时，用 GDH-1 空气采样管，以 1.0 L/min 流量，采集 15min 空气样品。长时间采样时，用 GDH-1 空气采样管，以 1.0 L/min 流量，采集 2h~8h 空气样品。

6.3 样品空白

打开 GDH-1 空气采样管两端，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。

6.4 样品运输和保存

采样后，立即密封 GDH-1 空气采样管两端，与样品空白一起置清洁容器中运输和保存。样品在室温下至少可稳定保存 7d。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

ap) 色谱柱：4.6 mm×250.0 mm×5.0 μm ， C_{18} 色谱柱；

aq) 检测波长：254 nm；

ar) 柱温：40°C；

as) 流速：0.8 mL/min；

at) 进样体积：10 μL ；

au) 流动相：A 为 5mmol/L 的乙酸铵+0.1% (V/V) 甲酸溶液 (用氨水调 PH=4)，流动相 B 为乙腈，梯度洗脱条件为：0min~10min：流动相 B 的体积分数为 10%；10min~15min：流动相 B 的体积分数由 10%升至 30%；15min~20 min：流动相 B 的体积分数保持 30%；20~21min：流动相 B 的体积分数由 30%升至 90%；21min~22min：流动相 B 的体积分数由 90%降至 10%。

7.2 标准系列溶液的配制与测定

取不少于 6 只容量瓶，分别加入少量乙腈，再分别准确吸取一定体积的 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺混合标准应用溶液至容量瓶，用乙腈定容配制成 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺浓度分别为 0 $\mu\text{g/mL}$ ~197.00 $\mu\text{g/mL}$ 、0

$\mu\text{g/mL}$ ~75.00 $\mu\text{g/mL}$ 、0 $\mu\text{g/mL}$ ~199.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 0 $\mu\text{g/mL}$ ~253.00 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准系列溶液。标准系列溶液测定范围根据样品溶液中 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的含量确定。

参照仪器操作条件，将液相色谱仪调节至最佳测定状态，由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，以测得的峰面积值对相应的 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 计算回归方程。

7.3 样品处理与测定

将采过样的前段硅胶（包含超细玻璃纤维滤膜）和后段硅胶分别倒入螺纹口样品瓶中，各加入 3.0 mL 含 1% 氨水 (V/V) 的甲醇溶液，封闭后不时振摇，解吸和洗脱 30 min。样品溶液供测定。用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液，以保留时间定性，测得样品峰面积值后，由标准曲线回归方程计算出 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。

若样品溶液中待测物浓度超过标准系列溶液测定范围，可用甲醇稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

8 计算

8.1 按 GBZ 159 的方法和要求将样品的采样体积换算成样品的标准采样体积 (V_{20}):

$$V_{20} = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- V_{20} —样品的标准采样体积，单位为升 (L)；
- V —样品的采样体积，单位为升 (L)；
- t —样品采集时的空气温度，单位为摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$)；
- P —样品采集时的空气大气压，单位为千帕 (kPa)。

8.2 按式 (2) 计算空气中 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的浓度:

$$\rho = \frac{\rho_1 v}{D_1 V_{20}} + \frac{\rho_2 v}{D_2 V_{20}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ρ —空气中 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；
- ρ_1, ρ_2 —测得前段硅胶（包含超细玻璃纤维滤膜）和后段硅胶样品洗脱液中 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
- v —样品洗脱液的体积，单位为毫升 (mL)；
- V_{20} —标准采样体积，单位为升 (L)；
- D_1, D_2 —与样品前段硅胶（包含超细玻璃纤维滤膜）、后段硅胶中 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺剂量相当的洗脱效率。

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

9 说明

9.1 本技术指南的检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度和最低定量浓度（均以采集 15.0 L 空气样品计）、相对标准偏差、吸附容量（300 mg 硅胶和直径 11mm 超细玻璃

纤维滤膜)、洗脱效率和采样效率等方法性能指标见表1。应测定每批GDH-1空气采样管的空白和洗脱效率。

表 1 方法性能指标

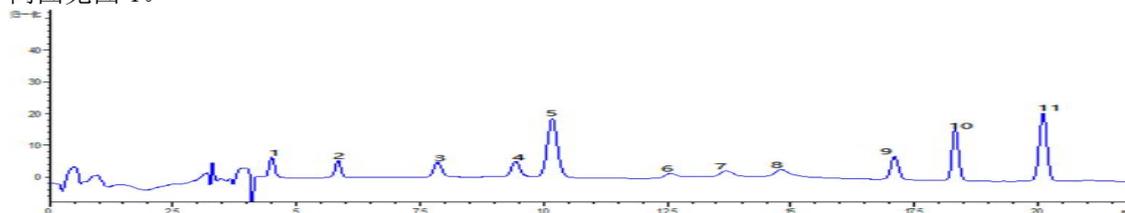
性能指标	化学物质			
	N-甲基苯胺	邻甲基苯胺	间甲基苯胺	对甲基苯胺
检出限 (µg/mL)	0.08	0.06	0.08	0.16
定量下限 (µg/mL)	0.26	0.19	0.27	0.54
定量测定范围 (µg/mL)	0.26~197	0.19~74	0.27~199	0.54~253
最低检出浓度 (mg/m ³)	0.02	0.02	0.02	0.04
最低定量浓度 (mg/m ³)	0.06	0.04	0.06	0.11
批内精密度 (%)	0.67~6.10	0.69~9.71	0.57~5.96	1.28~5.98
批间精密度 (%)	2.50~6.31	4.34~8.36	2.03~4.35	2.87~5.28
吸附容量 (mg)	>2.8	>2.7	>3.1	>2.6
洗脱效率 (%)	94.3~103.8	99.1~104.3	99.2~103.4	99.2~102.0
采样效率 (%)	99.6~100.0	100.0	99.8~100.0	99.6~100.0

9.2 当测定前段硅胶(包含超细玻璃纤维滤膜)中待测物含量小于吸附容量时,可不用测定后段硅胶。

9.3 实验中使用的 N-甲基苯胺属于高毒物品、邻甲基苯胺会对人体致癌,其他试剂和标准物质是易挥发或具有刺激性的有毒化学物质,操作过程应在通风柜中进行,并按定要求佩戴防护用品,避免吸入呼吸道及接触皮肤和衣物。

9.4 本技术指南也可使用等效的其他高效液相色谱柱测定,并根据实际情况调整仪器操作参考条件。

9.5 在本技术指南的仪器操作参考条件下,现场可能共存的苯、甲苯、二甲苯(全部异构体)、邻-甲氧基苯胺、对-甲氧基苯胺、N-异丙基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺等不干扰测定(其中苯、甲苯、二甲苯(全部异构体)在本技术指南的仪器操作参考条件下不出峰)。N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺与共存物的色谱分离图见图 1。



说明:

1—邻-甲氧基苯胺和对-甲氧基苯胺, 4.522min;

2—苯胺, 5.931min;

3—邻甲基苯胺, 7.914min;

4—N-甲基苯胺, 9.477min;

5—间甲基苯胺, 10.201min;

6—对甲基苯胺, 12.502min;

7—N-异丙基苯胺, 13.701min;

8—N,N-二甲基苯胺, 14.837min;

9—2,3-二甲基苯胺, 17.191min;

10—3,5-二甲基苯胺, 18.438min;

11—2,5-二甲基苯胺, 20.225min。

图 1 N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺与共存物的色谱分离图