

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 020-2023

工作场所空气中二苯胺的 溶剂解吸-高效液相色谱法

Determination of diphenylamine in workplace air by solvent desorption-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、深圳市职业病防治院和惠州市职业病防治院。

本技术指南主要起草人：何嘉恒、袁静、胡嘉雯、丘静静、周丽屏、郭嘉明、周常侠、庄小舟、陈冠林、李添娣、游慧圆、刘云富、吴邦华、戎伟丰。

工作场所空气中二苯胺的溶剂解吸-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二苯胺的溶剂解吸-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二苯胺浓度的测定。

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

空气中蒸气态的二苯胺用硅胶管采集，甲醇解吸后进样，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 硅胶管，溶剂解吸型，内装 200mg/100mg 硅胶。
- 4.2 空气采样器，满足 0.05L/min~0.1L/min 的流量。
- 4.3 样品瓶，2mL，瓶盖垫片内衬为聚四氟乙烯材质。
- 4.4 精密微量注射器，10 μ L~500 μ L。
- 4.5 分析天平，感量 0.01mg。
- 4.6 高效液相色谱仪，具二极管阵列检测器。

5 试剂

- 5.1 二苯胺(C₁₂H₁₁N)，色谱纯。
- 5.2 甲醇(CH₃OH)，色谱纯。
- 5.3 标准贮备溶液：容量瓶中加入少量甲醇，准确称量后，加入一定量的二苯胺，再准确称量，用甲醇定容至刻度，由称量之差计算溶液的浓度。或用国家认可的标准溶液配制。
- 5.4 标准应用溶液：容量瓶中加入少量甲醇，准确吸取一定量的二苯胺标准贮备溶液至容量瓶，用甲醇定容至刻度，配制成浓度为 6150.00 μ g/mL 的二苯胺标准应用溶液。

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，用硅胶管，以 0.1L/min 流量，采集 15min 空气样品。长时间采样时，用硅胶管，以 0.05L/min 流量，采集 1h~4h 空气样品。

6.3 样品空白

打开硅胶管两端，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。

6.4 样品运输和保存

采样后，立即封闭硅胶管两端，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 14d。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

- ac) 色谱柱：3.0mm×100mm×2.7μm，C₁₈ 色谱柱；
- ad) 波长：285nm；
- ae) 柱温：30℃；
- af) 流动相：水/甲醇=20/80；
- ag) 流量：0.3mL/min；
- ah) 进样量：5.0μL。

7.2 标准系列溶液的配制与测定

取不少于 6 只容量瓶，分别加入少量甲醇，再分别准确吸取一定体积的二苯胺标准应用溶液至容量瓶，用甲醇定容配制成浓度为 0μg/mL~184.50μg/mL 的标准系列溶液，标准系列溶液测定范围根据样品溶液中二苯胺的含量确定。

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，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二苯胺浓度（μg/mL）计算回归方程。

7.3 样品处理与测定

将样品的前、后段硅胶分别倒入样品瓶中，各加入 1.00mL 甲醇，封闭后不时振摇，解吸 30min。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，测得的峰面积值由回归方程计算出二苯胺的浓度（μg/mL）。

若样品溶液中二苯胺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（℃）；
- P —样品采集时的空气大气压，单位为千帕（kPa）。

8.2 按式（2）计算空气中二苯胺的浓度：

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

式中：

ρ —空气中二苯胺的浓度，单位为毫克每立方米（ mg/m^3 ）；

ρ_1, ρ_2 —测得样品前、后段硅胶解吸液中二苯胺的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

v —样品解吸液的体积，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、后段硅胶中二苯胺剂量相当的解吸效率。

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

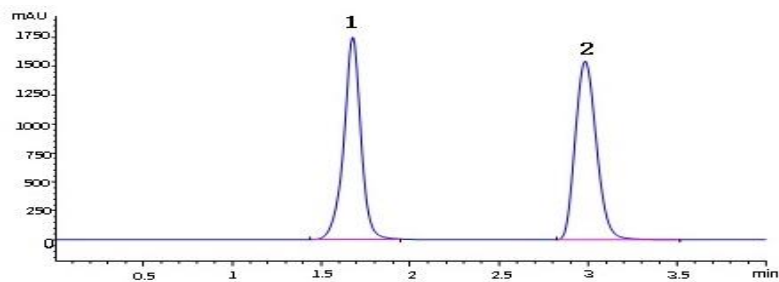
9.1 本技术指南的检出限为 $0.07\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限为 $0.23\mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.23\mu\text{g}/\text{mL}$ ~ $184.50\mu\text{g}/\text{mL}$ ；最低检出浓度为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $0.16\text{mg}/\text{m}^3$ （均以采集 1.5L 空气样品计）；相对标准偏差为 0.4% ~ 3.6% ，吸附容量（ 200mg 硅胶）大于 1.56mg ，采样效率为 92.3% ~ 100.0% ，解吸效率为 97.7% ~ 99.6% 。应测定每批硅胶管的空白和解吸效率。

9.2 当测定前段硅胶中二苯胺含量小于吸附容量时，可不用测定后段硅胶。

9.3 实验中使用的试剂和标准物质为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，现场空气中可能共存的苯胺等化学物质不干扰测定。二苯胺与共存物的色谱分离图见图 1。



说明：

1—苯胺，1.691min；

2—二苯胺，2.995min。

图 1 二苯胺与共存物的色谱分离图