

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.72—2004

工作场所空气有毒物质测定 芳香族胺类化合物

Methods for determination of aromatic amines
in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

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芳香族胺类化合物[包括苯胺(Aniline)、N-甲基苯胺(N-methyl aniline)、N,N-二甲基苯胺(N,N-Dimethyl aniline)、对硝基苯胺(p-Nitroaniline)、三氯苯胺(Trichloroaniline)、苄基氰(Benzyl cyanide)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WS/T 142—1999、GB/T 17088—1997、GB/T 17089—1997、GB 16242—1996、GB/T 17072—1997、GB/T 17071—1997、WS/T 170—1999、WS/T 148—1999、WS/T 159—1999、GB/T 16100—1995。

本标准首次发布于1995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:深圳市宝安区疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、广东省职业病防治院、湖北省疾病预防控制中心、天津市疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:吴礼康、徐以盛、董玉香、陈利平、叶能权、黄淑莲、梁禄、张国祥、李志华和刘黛莉等。

工作场所空气有毒物质测定

芳香族胺类化合物

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 工作场所空气中有毒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,10 μ l。

3.2.6 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱:2m \times 4mm,FFAP:Chromosorb WAW DMCS=10:100;

柱温:170 $^{\circ}$ C;

汽化室温度:230 $^{\circ}$ C;

检测室温度:260 $^{\circ}$ C;

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(色谱纯),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,此溶液为标准贮备液。临用前,再用解吸液稀释成 500.0 μ g/ml 苯胺、N-甲基苯胺或 N,N-二甲基苯胺标准溶液,或 200.0 μ g/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。
- 3.4.4 样品空白: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。

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 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。
- 3.5.2 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 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 苯胺、N-甲基苯胺或 N,N-二甲基苯胺标准系列,0、50、100 和 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 苄基氰标准系列。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 1.0 μl ,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($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。
- 3.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸液,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得待测物的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

3.6 计算

- 3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

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

式中:

- V_0 ——标准采样体积,L;
 V ——采样体积,L;
 t ——采样点的温度, $^{\circ}\text{C}$;
 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-二甲基苯胺或苄基氰的浓度:

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

式中:

- C ——空气中待测物的浓度, mg/m^3 ;
 c_1, c_2 ——测得前后段硅胶或活性炭解吸液中待测物的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;
 v ——解吸液的体积,ml;
 V_0 ——标准采样体积,L;

- 3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

- 3.7.1 本法的检出限:苯胺为 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$,N-甲基苯胺为 0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$,N,N-二甲基苯胺为 0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$,苄基氰为 0.44 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度:苯胺为 0.3 mg/m^3 ,N-甲基苯胺为 0.04 mg/m^3 ,N,N-二甲基苯胺为 0.03 mg/m^3 ,苄基氰为 1.3 mg/m^3 (以采集 3L 空气样品计)。测定范围:苯胺为 1.0~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$,N-甲基苯胺为 0.12~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$,N,N-二甲基苯胺为 0.8~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$,苄基氰为 0.44~200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。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 样品测定方法:先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定,测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

3.7.5 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 0~500ml/min。

4.2.3 溶剂解吸瓶,5ml。

4.2.4 微量注射器,10 μ L。

4.2.5 高效液相色谱仪,紫外光检测器。

仪器操作参考条件

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 200 μ g/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(色谱纯),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 100 μ g/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。

4.4.4 样品空白: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。

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 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。

4.5.2 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 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 苯胺标准系列;0.0、1.0、3.0、7.0、10.0 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 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 5.0 μl ,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($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸液,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得待测物的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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)计算空气中苯胺或对硝基苯胺的浓度:

$$C = \frac{2(c_1 + c_2)}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中苯胺或对硝基苯胺的浓度, mg/m^3 ;

2——解吸液的体积, ml ;

c_1, c_2 ——测得前后管解吸液中苯胺或对硝基苯胺的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_0 ——标准采样体积, L ;

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限:苯胺为 1.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$,对硝基苯胺为 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度:苯胺为 1.2 mg/m^3 ,对硝基苯胺为 0.7 mg/m^3 (以采集 3L 空气样品计)。测定范围:苯胺为 1.8~200 $\mu\text{g}/\text{ml}$,对硝基苯胺为 1~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差 $<5\%$ 。

4.7.2 200 mg 硅胶的穿透容量:苯胺为 10 mg 、对硝基苯胺为 22.2 mg 。本法的平均解吸效率 $>95\%$ 。每批硅胶管应测定解吸效率。

4.7.3 样品测定方法:先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定,如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时,后段可以不用解吸和测定;当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时,再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定,测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。

5 三氯苯胺的吸收液采集—气相色谱法

5.1 原理

空气中的三氯苯胺用环己烷吸收采集,直接进样,经色谱柱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

5.2 仪器

5.2.1 冲击式吸收管。

5.2.2 空气采样器,流量 0~5 L/min 。

5.2.3 微量注射器,10 μl 。

5.2.4 气相色谱仪,电子捕获检测器。

仪器操作参考条件

色谱柱:2 $\text{m} \times 3\text{mm}$,OV-17:OV-210:Chromosorb WAW DMCS=2:5:100;

柱温:200 $^{\circ}\text{C}$;

汽化室温度:250 $^{\circ}\text{C}$;

检测室温度:250℃;

载气(氮气)流量:40ml/min。

5.3 试剂

5.3.1 吸收液:环己烷。

5.3.2 OV-17 和 OV-210, 色谱固定液。

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

5.3.4 标准溶液: 准确称取 0.0500g 三氯苯胺(色谱纯), 溶于吸收液中, 定量转移入 50ml 容量瓶中, 并稀释至刻度, 为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前, 用吸收液稀释成 10.0 μ g/ml 三氯苯胺标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

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 样品采集: 在采样点, 将一只装有 10.0ml 吸收液的冲击式吸收管, 放置冰浴中, 以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.2 样品空白: 将装有吸收液的冲击式吸收管带至采样点, 除不连接采样器采集空气样品外, 其余操作同样品。

采样后, 封闭吸收管的进出气口, 直立置于清洁容器内运输和保存, 尽快测定。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理: 用采过样的吸收液洗涤进气管内壁 3 次, 摇匀后供测定。若样品液中待测物浓度超过测定范围, 用吸收液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制: 用吸收液稀释标准溶液成 0.0、0.50、2.0、5.0 和 10.0 μ g/ml 三氯苯胺标准系列。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 1.0 μ l, 分别测定标准系列, 每个浓度重复测定 3 次, 以峰高或峰面积均值对三氯苯胺浓度(μ g/ml)绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定: 用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白吸收液, 测得的峰高或峰面积值后, 由标准曲线得三氯苯胺的浓度(μ 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)计算空气中三氯苯胺的浓度:

$$C = \frac{10c}{V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中三氯苯胺的浓度, mg/m³;

10——吸收液的体积, ml;

c——测得样品中三氯苯胺的浓度(减去样品空白), μ g/ml;

V₀——标准采样体积, L。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.01 μ g/ml; 最低检出浓度为 0.002mg/m³(以采集 45L 空气样品计)。测定范围为 0.01~10 μ g/ml; 相对标准偏差为 3.7%~4.3%。

5.7.2 本法的平均采样效率为 99.8%。

5.7.3 若采样点气温较高, 有吸收液蒸发, 采样后应补充至 10ml。

5.7.4 若工作场所空气中三氯苯胺以气溶胶态存在时, 可用玻璃纤维滤纸采样, 环己烷洗脱后测定。

5.7.5 本法可用相应的毛细管色谱柱。

6 对硝基苯胺的紫外分光光度法

6.1 原理

空气中的蒸气态对硝基苯胺用硅胶管采集,乙醇解吸后,于 372nm 波长下测定吸光度,进行定量。

6.2 仪器

6.2.1 硅胶管,溶剂解吸型,内装 200mg/100mg 硅胶。

6.2.2 空气采样器,流量 0~500ml/min。

6.2.3 具塞试管,5ml。

6.2.4 紫外分光光度计,石英比色杯。

6.3 试剂

6.3.1 乙醇,95%。

6.3.2 标准溶液:准确称取 0.1000g 对硝基苯胺(色谱纯),溶于乙醇,定量转移入 25ml 容量瓶中,加乙醇至刻度,此溶液为 4.0mg/ml 标准贮备液。临用前再稀释成 10.0 μ g/ml 对硝基苯胺标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.1 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。

6.4.2 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。

6.4.3 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。

6.4.4 样品空白: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。

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。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理:将采过样的前后段硅胶分别倒入具塞试管中,各加入 4.0ml 乙醇,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。

6.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞比色管,分别加入 0.0、0.20、1.0、2.0、3.0 和 4.0ml 标准溶液,各加乙醇至 4.0ml,配成 0.0、0.50、2.50、5.00、7.50 和 10.0 μ g/ml 对硝基苯胺标准系列。摇匀后,于 372nm 波长下测定各标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以测得的吸光度均值对对硝基苯胺浓度(μ g/ml)绘制标准曲线。

6.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸液;测得吸光度值后,由标准曲线得对硝基苯胺的浓度(μ g/ml)。

6.6 计算

6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式(5)计算空气中对硝基苯胺的浓度:

$$C = \frac{4(c_1 + c_2)}{V_0 D} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

C——空气中对硝基苯胺的浓度,mg/m³;

c₁, c₂——测得前后段硅胶解吸液中对硝基苯胺的浓度(减去样品空白), μ g/ml;

4——解吸液的体积,ml;

V₀——标准采样体积,L;

D——解吸效率,%。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限为 $0.17\mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度为 $0.23\text{mg}/\text{m}^3$ （以采集 3L 空气样品计）。测定范围为 $0.17\sim 10\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差为 $1.9\%\sim 3.5\%$ 。

6.7.2 200mg 硅胶的穿透容量为 22.2mg。本法的解吸效率为 $92.7\%\sim 102.4\%$ ；每批硅胶管应测定解吸效率。

6.7.3 苯胺、对硝基氯苯、二甲基苯胺不干扰测定。

6.7.4 样品测定方法：先将溶剂吸附剂管的前段倒入解吸瓶中解吸并测定，如果测定结果显示未超出吸附剂的穿透容量时，后段可以不用解吸和测定；当测定结果显示超出吸附剂的穿透容量时，再将后段吸附剂倒入解吸瓶中解吸并测定，测定结果计算时将前后段的结果相加后作相应处理。
