

工作场所空气有毒物质测定

对硝基苯胺

陈卿卿

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 空气中的蒸气态对硝基苯胺用硅胶采集, 甲醇解吸后进样, 经 C18 液相色谱柱分离, 紫外检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

关键词: 对硝基苯胺; 有毒物质测定

1 检测方法

依据国家标准: 工作场所空气有毒物质测定 第 143 部分: 对硝基苯胺 (GBZ/T 300.143-2017)

2 试剂和材料

- 2.1 甲醇 (CH₃OH): 液相色谱纯。
- 2.2 对硝基苯胺标准品: 纯度≥98.8%

3 仪器和装置

- 3.1 高效液相色谱仪: 福立 LC5090 高效液相色谱仪, 配备 LC5090 在线脱气机、LC5090 二元高压输液泵、LC5090 自动进样器、LC5090 柱温箱、LC5090 双波长-紫外检测器。
- 3.2 色谱柱: Sunniest C18 色谱柱, 4.60 mm * 250 mm, 粒径为 5.0 μm。
- 3.3 一次性注射器。
- 3.4 针头过滤器: 0.45 μm 有机滤膜。
- 3.5 抽滤瓶。
- 3.6 真空泵。
- 3.7 微孔滤膜 0.45 μm。
- 3.8 空气采样器: 采样流量 0.1 L/min~1.0 L/min。
- 3.9 硅胶管, 溶剂解吸型, 内装 200mg/100mg 硅胶。
- 3.10 溶剂解吸瓶, 5mL。
- 3.11 10 uL、100 uL 微量注射器。

3.12 50 mL、10 mL 容量瓶若干。

4 实验

4.1 标准系列配置

4.1.1 标准贮备液：准确称取 0.1586 g 对硝基苯胺，溶于甲醇，定量转移入 50 mL 容量瓶中，并稀释至刻度，配成浓度为 3272 ug/mL 的标准贮备液。临用前，用甲醇稀释成 20.0 ug/mL 对硝基苯胺溶液。或用国家认可的标准溶液 配制。

4.1.2 标准系列溶液：

4.1.2.1 第一级标准溶液：准确移取标准贮备液（4.1.1）67 uL 于 10mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容，摇匀，配成浓度为 21.25 ug/mL 的一级标准溶液，过 0.45 um 滤膜，待进样。

4.1.2.2 第二级标准溶液：准确移取第一级标准溶液（4.1.2.1）5 mL 于 10mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容，摇匀，配成浓度为 10.62 ug/mL 的一级标准溶液，过 0.45 um 滤膜，待进样。

4.1.2.3 第三级标准溶液：准确移取第二级标准溶液（4.1.2.2）5 mL 于 10mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容，摇匀，配成浓度为 5.31 ug/mL 的一级标准溶液，过 0.45 um 滤膜，待进样。

4.1.2.4 第四级标准溶液：准确移取第三级标准溶液（4.1.2.3）4mL 于 10mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容，摇匀，配成浓度为 2.12 ug/mL 的一级标准溶液，过 0.45 um 滤膜，待进样。

4.1.2.5 第五级标准溶液：准确移取第四级标准溶液（4.1.2.4）5 mL 于 10mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容，摇匀，配成浓度为 1.06 ug/mL 的一级标准溶液，过 0.45 um 滤膜，待进样。

4.2 样品制备

4.2.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.2.2 短时间采样：在采样点，用硅胶管以 200mL/min 流量采集 15 min 空气样品。

4.2.3 采样后，立即封闭硅胶管两端，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

4.2.4 样品空白：在采样点，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。

4.2.5 试样的制备：将前后段硅胶分别倒入两支溶剂解吸瓶中，各加入 2.0mL 甲醇，解吸 30min。不时 振摇，样品溶液经针头式过滤器过滤后供测定。

4.3 加标样品制备

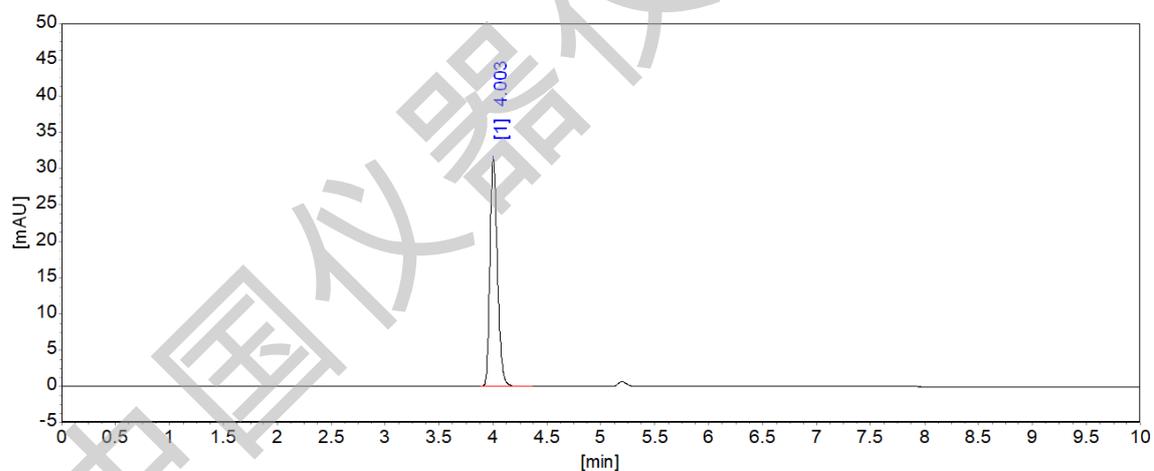
用微量注射器分别移取标准贮备液（5.1.1）1 uL、5uL、9 uL 注射到硅胶管 200 mg 填料处，然后用硅胶管以 200mL/min 流量采集 15 min 空气样品后，将前后段硅胶分别倒入两支溶剂解吸瓶中，各加入 2.0mL 甲醇，解吸 30min。不时 振摇，样品溶液经 0.45 um 针头式过滤器过滤，待进样。

4.4 仪器条件

- a) 色谱柱：Sunniest C18，柱长 250 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm
- b) 流动相：甲醇
- c) 流速：0.7 mL/min
- d) 检测器：250 nm
- e) 柱温：30 °C
- f) 进样量：5 μL

4.5 分析结果

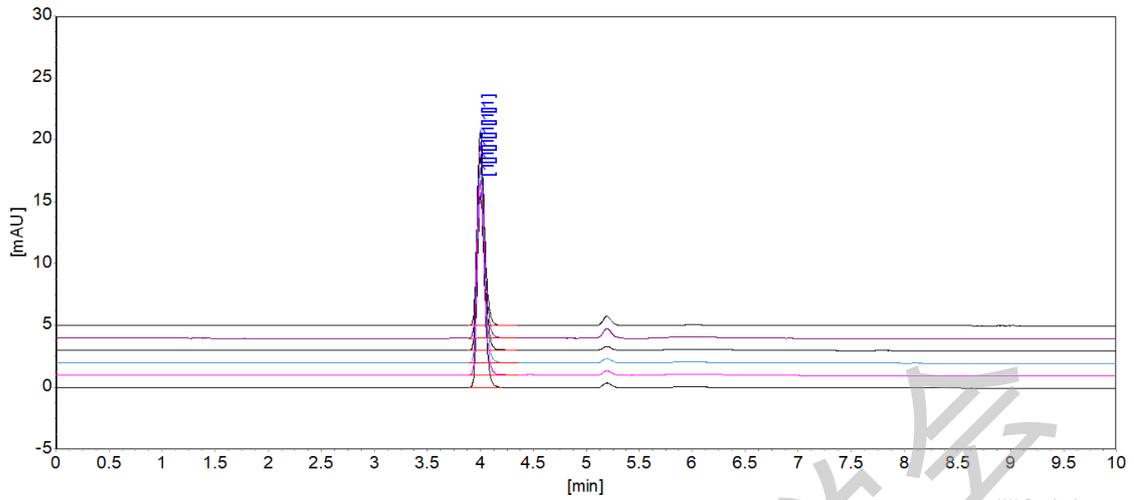
4.5.1 第一级标准溶液典型谱图及结果



1、对硝基苯胺

序号	组分名	保留时间/min	峰高/uAU	峰面积/uAU*s	理论塔板数	拖尾因子
1	对硝基苯胺	4.003	31322.9	151426.7	16282	1.245

4.5.2 第二级标准溶液六针重复性谱图及结果

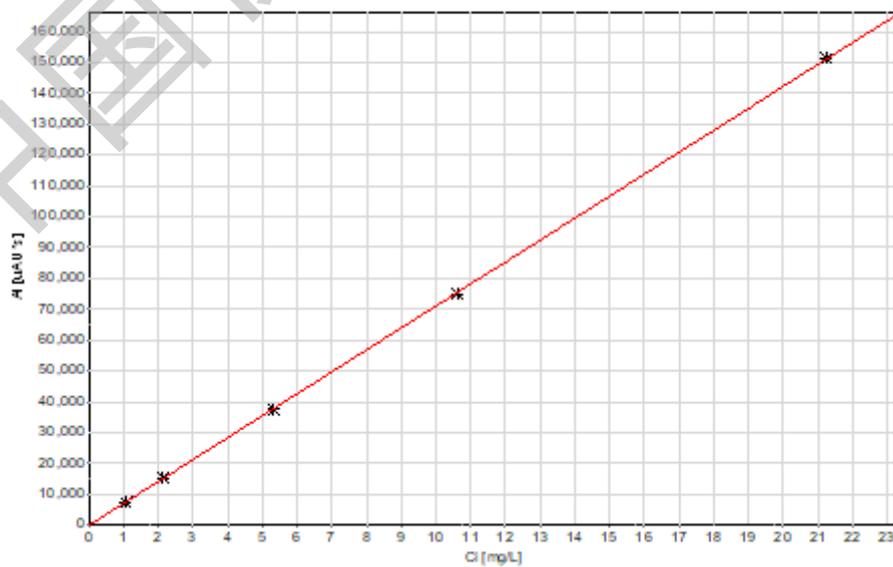


序号	组分名	平均保留时间/min	保留时间 RSD/%	平均峰面积 /uAU*s	峰面积 RSD/%	平均峰高 /uAU	峰高 RSD/%
1	对硝基苯胺	4.002	0.013	75281.8	0.185	15577.9	0.193

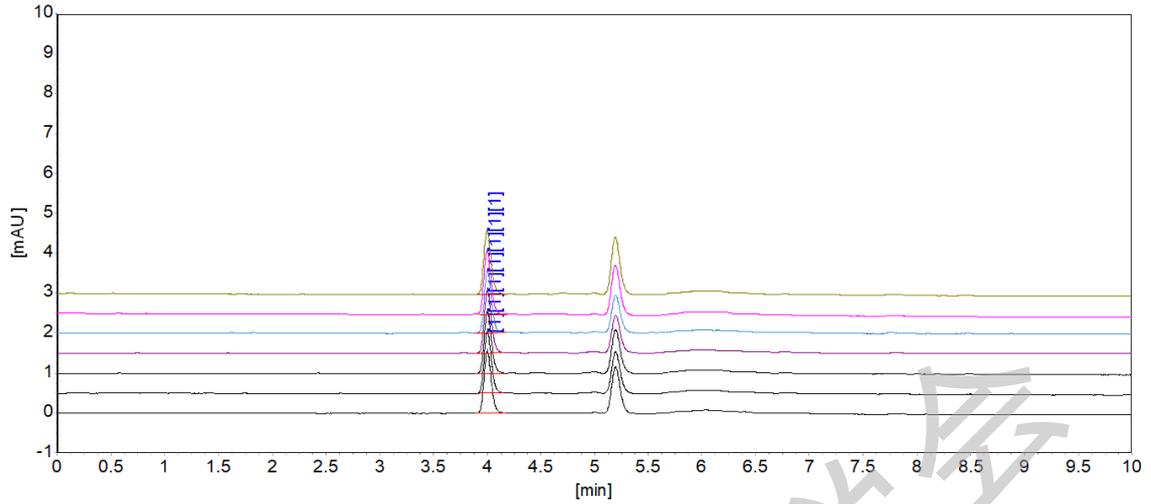
4.5.3 标准曲线

标准曲线的绘制：分别进样浓度为 0 $\mu\text{g/ml}$ 、1.06 $\mu\text{g/ml}$ 、2.12 $\mu\text{g/ml}$ 、5.31 $\mu\text{g/ml}$ 、10.62 $\mu\text{g/ml}$ 和 21.25 $\mu\text{g/ml}$ 的标准系列溶液各 5 μL ，进行 HPLC 分析。然后以峰面积为纵坐标，以目标物的含量为横坐标，绘制标准曲线。

组分[对硝基苯胺]：曲线方程： $C_i = -0.000140582 * A_i$
校正因子：f0=0, f1=0.000140582 相关系数： $r^2 = 0.99997$



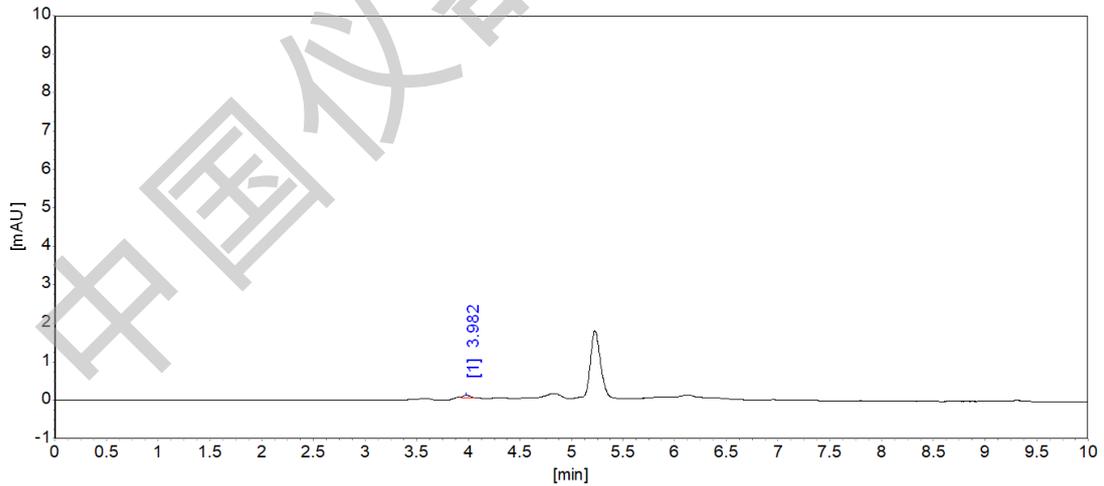
4.5.4 检出限



峰序	平行测定	1/ μg/mL	2/ μg/mL	3/ μg/mL	4/ μg/mL	5/ μg/mL	6/ μg/mL	7/ μg/mL	检出限/ mg/m ³	标准要求 检出限/ mg/m ³
1	对硝基苯胺	1.0532	1.0633	1.0374	1.0374	1.0301	1.0205	1.0386	0.009	0.7

按采样体积 3L，定容体积 2mL 计。

4.5.5 样品典型谱图及结果



1、对硝基苯胺

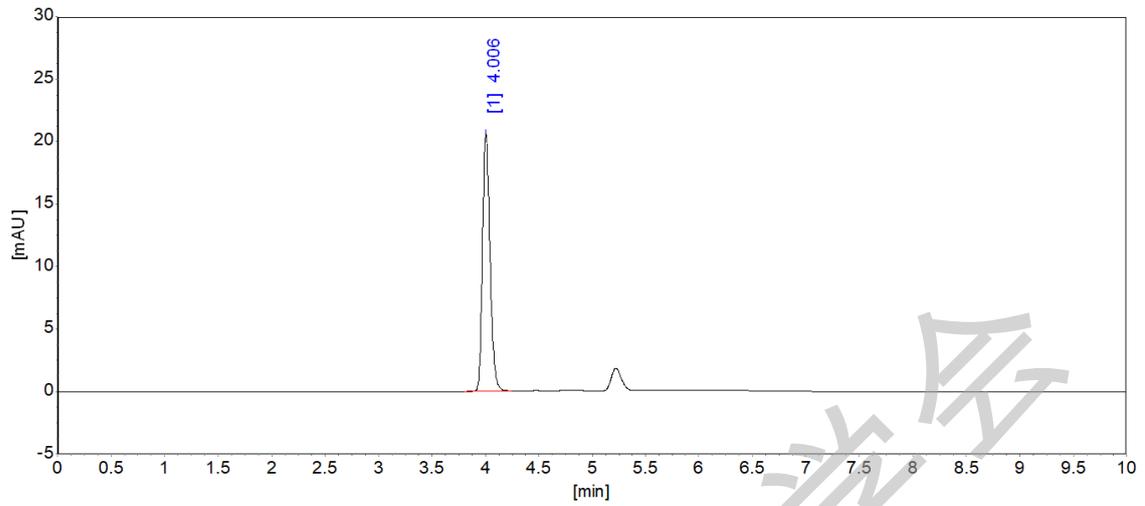
序号	组分名	保留时间 /min	峰面积 /uAU*s	峰高 /uAU	含量 /mg/m ³	平均含量/ mg/m ³
1	对硝基苯	3.982	236.8	49.0	0.0222	0.0203

2	酚	3.987	209.2	42.3	0.0184	
---	---	-------	-------	------	--------	--

中国仪器仪表学会

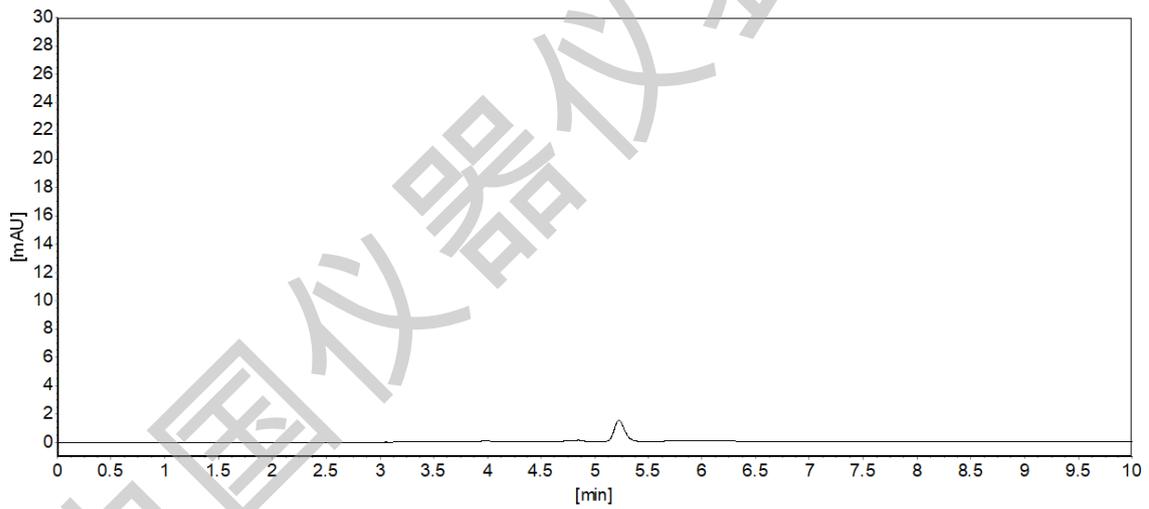
4.5.6 样品加标典型谱图（加标量 28.548ug）及回收率

200mg 硅胶端解析液典型谱图如下：



1.对硝基苯胺

100mg 硅胶端解析液典型谱图



未检出对硝基苯胺

组分名称	环境空气中的醛酮的量 (mg/m3)	加标量 (ug)	测量值 (mg/m3)	解析率 (%)	平均解析率范围 (%)
对硝基苯胺	0.0203	28.548	9.4211	98.79	98.79-101.69
			9.6581	101.28	
			9.6973	101.69	
		15.860	5.6660	106.79	100.62-106.79
			5.4789	103.25	

			5.3399	100.62	
		3.172	1.0776	100.00	100.00-101.08
			1.0890	101.08	
			1.0835	100.55	

5 实验结果

方法验证结论：对硝基苯胺的精密度、线性相关系数、检出限、回收率结果汇总如下：

方法评价					
组分名	保留时间 /min	检出限 (mg/m ³)	峰面积 RSD (%)	线性相关系数	解析率范围 (%)
对硝基苯胺	4.003	0.009	0.185	0.999	98.79-106.79

由以上实验结果可知，采用福立 LC5090 测定工作场所空气有毒物质 对硝基苯胺，方法稳定可靠，目标物线性范围良好，灵敏度较高，有很好的重现性，能够对样品进行准确定量。

中国仪器仪表网