

· 监测技术 ·

doi: 10.3969/j.issn.1674-6732.2012.01.007

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中的苯胺及联苯胺

顾海东,尹燕敏,秦宏兵

(苏州市环境监测中心站,江苏 苏州 215004)

摘要: 将含有苯胺及联苯胺的水样过滤后加入乙腈(水样中乙腈比例为20%)直接进样,使用超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定。通过选择离子反应监测,可实现定性和外标法定量分析。该法测定生活饮用水及其水源水中苯胺和联苯胺的最低检测浓度分别为2和0.2 ng/mL,对实际样品的加标回收率为苯胺:112%~115%,联苯胺:84.5%~86.5%,该方法绿色环保、简单、具有较高的灵敏度和较低的检出限。

关键词: 苯胺;联苯胺;同时测定;超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪

中图分类号: X131.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-01-0024-03

Determination of Aniline and Benzidine in Water by Ultra Performance Liquid Chromatography Coupled with Triple Quadrupole Mass Spectrometry

GU Hai-dong, YIN Yan-min, QIN Hong-bing

(Suzhou Environmental Monitoring Central Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

ABSTRACT: Water samples containing aniline and benzidine were filtered, added 20% CH₃CN, then directly injected and finally detected by Ultra Performance Liquid Chromatography Coupled With Triple Quadrupole Mass Spectrometry. Identification was achieved by electrospray ionization in positive mode using multiple reaction monitoring. The limits of determination for aniline and benzidine were 2 ng/mL and 0.2 ng/mL. The recovery of real samples was 112%~115% for aniline and 84.5%~86.5% for benzidine. This method was environment friendly, simple and sensitive.

KEY WORDS: aniline; benzidine; ultra performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry; simultaneous determination

苯胺是一种具有芳香气味的无色油状液体,也是重要的有机化工原料。环境中的苯胺主要来源于橡胶、印染、制药、塑料等行业。苯胺及其衍生物可通过吸入、食入或透过皮肤吸收而导致人体中毒,能通过形成高铁血红蛋白造成人体血液循环系统损害,可直接作用于肝细胞,引起神经系统的损害。环境中苯胺的残余量已引起人们的极大关注,早已将其列入优先监测污染物。环境中苯胺的监测方法包括萘乙二胺偶氮光度法、流动注射光度法、动力学光度法、荧光法、电化学方法、气相色谱法、液相色谱法、气相色谱质谱法等^[1,2]。

联苯胺是4,4'-二氨基联苯的俗称,为联苯的一种衍生物。联苯胺及其盐类都是有毒且致癌的物质,国际癌症研究机构(IARC)将其列为第一类致癌物。环境中联苯胺的监测方法有流动注射安培法、气相色谱法、液相色谱法等。

《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.8—2006)及《水和废水监测分析方法》第四版中苯胺的测定分别采用固相萃取-气相色谱法和液液萃取-高效液相色谱法,前处理复杂,操作繁琐,时间较长,且操作过程中使用的有机溶剂不仅污染环境,且对操作人员的健康危害较大^[3]。本方法将水样中的苯胺及联苯胺经过滤后加入乙腈(水样中乙腈比例为20%)直接进样,使用超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定,通过选择离子反应监测,实现定性和外标法定量分析。与传统的方法相比,本法具有减少前处理中有机溶剂的消耗量、操作方便快捷、节省时间等优点。

收稿日期: 2011-06-27; 修订日期: 2011-08-25

作者简介: 顾海东(1973—),男,高级工程师,硕士,从事环境有机污染物监测和研究工作。

1 实验部分

1.1 仪器

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪(UPLC-XEVO-TQMS, 美国沃特斯公司); 大体积氮气发生器(英国 Peak 公司); 色谱柱(BEH C18, 1.7 μm, 21 mm × 50 mm, 美国沃特斯公司); 分析天平(Sartorius BT224 S); Milli-Q 纯水机(美国密理博公司)。

1.2 试剂

苯胺标准(9001, 中国计量科学院); 联苯胺(XA10536000AL, Dr. Eh); 乙腈(HPLC 级, 德国默克公司); 甲酸(色谱纯, 美国天地公司); 乙酸铵(分析纯, 国药集团); 20% 乙腈溶液(取 20 mL 乙腈用纯水定容至 100 mL)。

1.3 水样采集和处理

1.3.1 水样的采集和保存

用 125 mL 的磨口棕色玻璃瓶采样。采样前, 将瓶子用蒸馏水洗净后于 150℃ 下烘 1 h, 用铝箔和棉线扎紧瓶塞密封。取样时应使水样沿瓶壁缓慢注入瓶中, 并用铝箔和棉线扎紧瓶塞密封。样品采集后应置于冷藏箱运输, 在 4℃ 冰箱中保存, 最长保存时间为 24 h, 应尽快分析。

1.3.2 水样的处理

将水样经 0.2 μm 滤膜过滤后, 取 2 mL 乙腈用水样定容至 10 mL, 直接进样测定。

1.4 测定

1.4.1 色谱条件

柱温: 30℃; 流动相: 乙腈与乙酸铵缓冲溶液(pH = 3.5) 以体积比 8: 92 混合; 流速: 0.3 mL/min。

1.4.2 质谱条件

电离源为点喷雾电离源(ESI), 检测方式为选择离子反应监测(SRM)模式, 去溶剂气和锥孔反吹气均为氮气, 碰撞气为氩气^[4]。正离子检测, 选择反应监测母离子、子离子、碰撞能量和质谱调谐等具体质谱条件见表 1。

表 1 测定苯胺、联苯胺的质谱条件

Source	ESI +
Capillary(kV)	3.00
Cone(V)	35.00
Source temperature(℃)	150

续表

Source	ESI +
Desolvation temperature(℃)	450
Cone gas flow(L/h)	50
Desolvation gas flow(L/h)	1 000
Collision gas flow(mL/min)	0.15
parent	94, 185
daughter	77, 151.1, 168.0
LM 1 resolution	2.5
HM 1 resolution	14.7
Ion energy 1	0.5
LM 2 resolution	2.5
HM 2 resolution	14.9
Ion energy 2	0.5

2 结果与讨论

2.1 定量

2.1.1 标准溶液的配制

用前将 100 μg/mL 的苯胺、联苯胺储备液用 20% 的乙腈溶液分别稀释至苯胺 10, 20, 50, 80, 100, 200, 500, 800, 1 000 ng/mL; 联苯胺 1, 2, 5, 8, 10, 20, 50, 80, 100 ng/mL。以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。苯胺及联苯胺在此范围内呈良好线性(表 2、表 3)。

表 2 苯胺的工作曲线

苯胺(保留时间 0.90 min)	
标准溶液浓度/(ng · mL ⁻¹)	10 20 50 80 100 200 500 800 1 000
曲线	$Y = 15.56x - 71.64$
相关系数(r)	0.997 1

表 3 联苯胺的工作曲线

联苯胺(保留时间 1.28 min)	
标准溶液浓度/(ng · mL ⁻¹)	1 2 5 8 10 20 50 80 100
曲线	$Y = 224.72x + 21.56$
相关系数(r)	0.998 8

2.1.2 标准样品的色谱图

标准样品的色谱图见图 1。

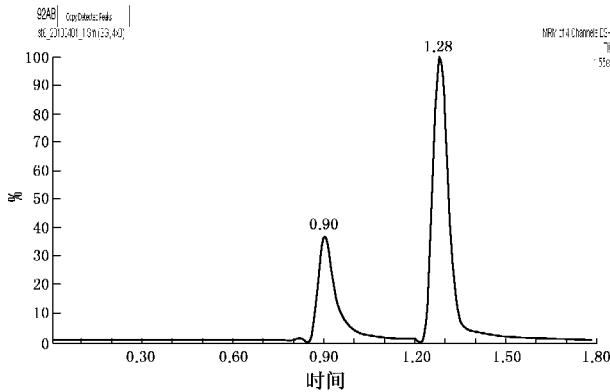


图1 苯胺及联苯胺标准溶液的色谱图
(苯胺 20 ng/mL, 联苯胺 2 ng/mL)

2.2 方法检出限和精密度的测定

以2~5倍基线噪音响应对应的浓度进行空白加标, 计算7个测定结果的标准偏差, 以3.143倍标准偏差作为检出限(表4), 苯胺和联苯胺的检出限分别为2和0.2 ng/mL, 精密度分别为4.1%和2.8%。

表4 苯胺、联苯胺的检出限及精密度

2~5倍信噪比对应的浓度			
	平行号	苯胺	联苯胺
测定结果/ (ng · mL ⁻¹)	1	11.54	1.06
	2	11.77	1.06
	3	11.87	1.01
	4	10.69	1.02
	5	11.82	1.01
	6	11.30	1.02
	7	12.14	0.98
平均值/ (ng · mL ⁻¹)	11.59	1.02	
标准偏差/ (ng · mL ⁻¹)	0.48	0.03	
相对标准偏差 (RSD)/%	4.1	2.8	
检出限/ (ng · mL ⁻¹)	2	0.2	

2.3 准确度测定

准确度以测定空白加标和实际饮用水源地水样的加标回收率(%)表示(表5), 苯胺实际样品的加标回收率为112%~115%, 联苯胺的加标回收率为84.5%~86.5%。

表5 苯胺、联苯胺空白及实际样品加标回收率

类别	苯胺		联苯胺		
	一	二	一	二	
空白加标	加标后浓度/ (ng · mL ⁻¹)	10	10	2	2
	回收浓度/ (ng · mL ⁻¹)	10.7	12.1	1.84	1.83
	回收率/%	107	121	91.5	92.0
样品加标	样品浓度/ (ng · mL ⁻¹)	未检出	未检出	未检出	未检出
	加标后浓度/ (ng · mL ⁻¹)	10	10	2	2
	回收浓度/ (ng · mL ⁻¹)	11.2	11.5	1.73	1.69
	回收率/%	112	115	86.5	84.5

3 结论

采用超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法对生活饮用水源水中苯胺和联苯胺直接测定, 苯胺和联苯胺的检出限分别为2和0.2 ng/mL, 精密度分别为4.1%和2.8%; 苯胺、联苯胺实际样品的加标回收率分别为112%~115%和84.5%~86.5%。该方法样品的前处理操作简便, 过程简单、快速, 具有较高的灵敏度和较低的检出限, 精密度和准确度均满足要求, 对于水体中痕量苯胺及联苯胺的准确测定有很好的实用性。

[参考文献]

[1] 黄进, 张新申, 谢永红. 苯胺测定方法研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2007, 17(5): 35-41.
 [2] 迟燕华, 庄稼, 孙峰. 水中微量有机毒物苯胺的光度测定法研究[J]. 理化检验-化学分册, 2004, 40(11): 674-675.
 [3] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
 [4] 张磊, 杨光冠, 张占恩. 吹扫-捕集/气相色谱-质谱测定废水中苯胺类化合物的研究[J]. 苏州科技学院学报: 工程技术版, 2008, 21(2): 39-41.

(本栏目编辑 黄珊)