

环境水样中二甲胺和二乙胺的检测方法比较

马兴华^{1,2} 韩润平¹ 李捍东^{*2} 张宗阳^{1,2} 李霁² 何洁² 刘锋²

¹(郑州大学化学系, 郑州 450001)

²(中国环境科学研究院国家环境保护化学品生态效应与风险评估重点实验室, 北京 100012)

摘 要 采用气相色谱法 (GC) 和顶空气相色谱/质谱法 (HS-GC/MS) 测定环境水样中的二甲胺和二乙胺。优化的实验条件如下: 载气为高纯氮气, 流速为 1 mL/min, 柱温: 35 °C, 保持 15 min, 以 5 °C/min 速度升至 80 °C (GC); 顶空温度 80 °C, 平衡时间 30 min, 柱温 50 °C, 离子源温度 230 °C (HS-GC/MS)。将 10 mL 水样移入 20 mL 顶空瓶中, 将顶空瓶用铝盖密封。放入自动顶空进样系统中加热进行分析。在上述条件下, 二甲胺 (1.80 ~ 35.9 mg/L) 和二乙胺 (1.42 ~ 28.4 mg/L) 的线性良好。GC 和 HS-GC/MS 测定二甲胺的检出限分别为 8.6 和 10.1 mg/L, 测定二乙胺的检出限分别为 0.09 和 0.12 mg/L; 水样平均加标回收率分别为 52.6% ~ 56.2% 和 86.8% ~ 109.6%; 相对标准偏差分别为 2.0%, 5.8%, 5.5%, 2.0%。结果表明, 在分析挥发性的胺类物质时 HS-GC/MS 比 GC 具有较强优势。它可省略蒸馏浓缩预处理步骤, 直接进样, 是一种测定环境水中二甲胺和二乙胺的有效分析方法。

关键词 顶空气相色谱/质谱; 气相色谱; 二甲胺; 二乙胺

1 引言

大多数胺类化合物是由生物体中的蛋白质、氨基酸和其它含氮有机化合物通过生物降解而生成^[1]。其中脂肪胺中的二甲胺、二乙胺等在橡胶硫化促进剂、合成纤维和树脂、杀虫剂、有机染料、维生素强化饲料、植物生长调节剂及药物制剂生产中作为原料或中间产物^[2]。但该类化合物因其毒性大、反应活性高而在环境和食品安全检测中备受关注。快速准确地测定胺类化合物对环境化学、生物学、毒物学和临床医学具有重要意义。目前, 用于测定环境中胺类化合物的方法有分光光度法、电泳法、高效液相色谱法、离子色谱法和气相色谱法^[3~8]。由于气相色谱具有高效、高选择性等优点, 已成为测定有机胺的重要方法。梁忠明等^[9]对空气中的三甲胺、甲胺、乙胺进行气相色谱分离和定量测定; 朱丽波等^[10]在强碱性条件下加入电解质, 使水体中胺类进入气相, 顶空进样至气相色谱分析。本实验采用蒸馏-气相色谱法和顶空气相色谱/质谱法分析二甲胺和二乙胺, 并对结果的多种指标进行比较研究, 本方法适合分析水中含量低、挥发性的胺类物质。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

7890A 型气相色谱仪/氢火焰离子化检测器 (美国 Agilent 公司); 氨氮蒸馏装置 (北京晨曦科创科技有限公司); 7890A GC/5975 MSD 气质联用仪、G1888 型自动顶空进样器、20 mL 顶空进样瓶 (美国 Agilent 公司); KQ5200DE 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

33% 二甲胺水溶液, 二乙胺, 30% NaOH 溶液 (天津市福晨化学试剂厂); Milli-Q 高纯水 (美国 Millipore 公司)。配制 89.76 mg/L 二甲胺和 71 mg/L 二乙胺的混合标样。

2.2 气相色谱条件

色谱柱: Varian-Volamine 7448 毛细管色谱柱 (60 m × 0.32 mm × 0.5 μm); 载气: 高纯氮气; 柱流量: 1 mL/min; 氢气流量: 30 mL/min; 空气流量: 300 mL/min; 尾吹气流量: 26 mL/min; 进样口温度:

2009-08-18 收稿; 2009-12-09 接受

本文系国家高技术研究发展计划 (863) (No. SQ2008AA02Z44776722) 资助项目

* E-mail: li_han_dong@163.com

200 ; 柱温: 35 保持 15 min, 以 5 /min 速度升至 80 ; 检测器温度: 250 ; 不设分流比, 进样量: 1 μ L。

2.3 实验方法

取 100 mL 标样至 250 mL 蒸馏烧瓶中, 同时加入几颗玻璃珠, 连接好蒸馏装置, 打开冷却水, 加入 20 mL 蒸馏水于吸收瓶中, 封住馏出液出口导管。然后打开蒸馏烧瓶上口, 快速加入 10 mL 30% NaOH 溶液, 盖严瓶口, 开始加热。收集馏出液大约 50 mL 时, 取下吸收瓶, 停止加热, 把吸收液转移到 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水多次洗涤, 定容至刻度, 摇匀。取溶液 1 μ L, 待气相色谱分析。

2.4 顶空气相色谱/质谱法分析条件

顶空条件: 顶空温度 80 ; 定量环温度 90 ; 传输线温度 100 ; 顶空瓶压力 0.105 MPa; 平衡时间 30 min; 加压时间 0.2 min; 进样时间 1 min; 定量管体积 3 mL。

色谱条件: Agilent HP-5MS 弹性石英毛细管柱 (30.0 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气: 高纯氦气; 流速: 1.0 mL/min; 恒流模式; 进样口温度: 160 ; 分流进样, 分流比为 10:1; 柱温 50 , 保持 3 min。

质谱条件: 电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量 70 eV; 溶剂延迟 1.35 min; 离子源温度 230 ; MSD 传输线温度 230 ; 四极杆温度 150 ; 质量扫描范围: m/z 30 ~ 200; 采集方式为选择离子检测 (SIM), 选择特征离子 m/z 45.1 和 73.1 作为定量离子, 其它特征离子 m/z 42.1 和 58.1。

2.5 实验方法

配制一定浓度的标样, 准确移入 20 mL 顶空瓶中, 用压盖器将铝盖 (带聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶垫) 与顶空瓶密封。放入自动顶空进样系统中, 按 2.4 节作检测。吸取 10 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中。

3 结果与讨论

3.1 前处理方法的比较和色谱柱的选择

二甲胺和二乙胺在水中残留含量较低, 难以直接进样色谱分析。本研究选择蒸馏气相色谱和顶空气相色谱进行前处理。张林等^[11]将采用离子色谱法对天然水中胺类物质分析检测。蒸馏气相色谱是调整水试样为强碱性, 在碱性条件下水样中的二甲胺和二乙胺被蒸馏出, 馏出液采用胺专用柱分离各组分, 在氢火焰离子化检测器上被检测。实验表明, 高浓度二甲胺和二乙胺能蒸出, 但低浓度时不易蒸出。

顶空气相色谱法 (HS-GC) 利用了气相色谱 (GC) 分析与液相达到动态平衡的顶空蒸汽, 气相中挥发性组分的浓度代表原始样品的组成^[12]。它在分析水体中易挥发性有害污染物发挥着重要的作用。顶空气相色谱法相对于蒸馏气相色谱法操作简单, 并减少了水样中其它组分对测定的影响。

CP-Volamine 毛细管柱是胺类化合物专用分析柱, 标准试样色谱图见图 1a。Agilent HP-5MS 是具有极低柱流失特性的非极性毛细管柱, 能较好地分离二甲胺和二乙胺, 标准试样的总离子流图见图 1b。

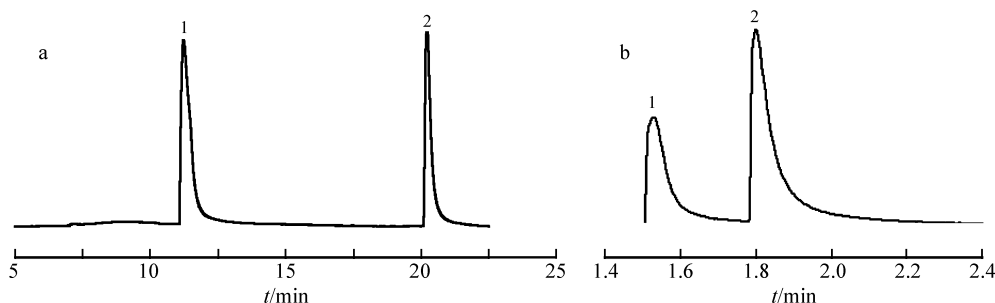


图 1 二甲胺和二乙胺标准试样气相色谱图 (a) 和总离子流图 (b)

Fig 1 Gas chromatogram (a) and the total ion current (b) of dimethylamine and diethylamine

1. 二甲胺 (Dimethylamine); 2. 二乙胺 (Diethylamine)。

3.2 工作曲线的比较

采用外标法, 4 点校准。将二甲胺和二乙胺标准品母液配制成混合标样, 气相色谱法测定二甲胺的浓度分别为 17.95, 19.75, 20.65, 20.65 和 22.44 mg/L, 测定二乙胺的浓度分别为 14.20, 15.62, 21.3

和 28.4 mg/L;顶空 气相色谱质谱法测定二甲胺的浓度分别为 1.80, 10.77, 19.75和 35.9 mg/L;测定二乙胺的浓度分别为 1.42, 8.52, 15.62和 28.4 mg/L。分别以各物质的峰面积 (GC)和峰高 (HS-GC/MS)对质量浓度进行线性回归计算。两种方法测的回归方程和相关系数见表 1。从表 1可以看出,两种方法的线性均在许可范围内,测定的标准曲线线性关系都良好。但是,由于水中二甲胺和二乙胺含量较低,气相色谱法的检出限较高,因此,顶空 气相色谱 质谱法宜于分析水中低浓度胺类物质。

以 3倍信噪比计算检出限 (LOD), 10倍信噪比计算定量限 (LOQ)。二甲胺和二乙胺检出限和定量限的比较见表 1。从表 1可以看出,GC法和 HS-GC/MS法的定量限和检出限都在 mg/L 级。GC法检出限较高,灵敏度较低;HS-GC/MS法比 GC法灵敏度稍有提高。与 NPD 检测器相比,HS-GC/MS法测定二甲胺的检出限稍低,但仍在同一数量级^[13]。

表 1 二甲胺、二乙胺的回归方程、相关系数、线性范围
Table 1 The regression equation, correlation coefficient, linear range of dimethylamine and diethylamine

方法 Method	化合物 Compound	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	线性范围 Linear range (mg/L)	检出限 LOD (mg/L)	定量限 LOQ (mg/L)
顶空气相/质谱 Headspace GC/MS (HS-GC/MS)	二甲胺 Dimethylamine	$y = 198.5x - 680.8$	0.9993	1.8 ~ 36	0.09	0.30
	二乙胺 Diethylamine	$y = 204.6x - 884.0$	0.9968	1.4 ~ 28	0.12	0.39
气相色谱法 GC	二甲胺 Dimethylamine	$y = 6.8059x - 79.48$	0.9994	18 ~ 22	8.55	28.5
	二乙胺 Diethylamine	$y = 6.1369x - 54.34$	0.9938	14 ~ 28	10.14	33.8

3.3 两种方法的精密度和回收率比较

取相同浓度的二甲胺 (26.93 mg/L)和二乙胺 (21.3 mg/L)标样,平行测定 6次。GC法测定二甲胺和二乙胺的 RSD 分别为 2.0%和 5.8%;HS-GC/MS法测定二甲胺和二乙胺的 RSD 分别为 5.5%和 2.0%,可用于微量分析或痕量分析测定。

取空白样品,分别加入不同浓度的标准溶液,按照顶空和蒸馏两种前处理方法进行测定,GC法和 HS-GC/MS法的回收率见表 2。由表 2可见,蒸馏 气相色谱法测定的回收率较低,而顶空 气相色谱 质谱法测定的回收率较高。

3.4 环境实际水样分析

采用顶空 气相色谱质谱法对采自河南安阳、河北张家口和山西的水样进行分析,部分分析结果见表 3,大部分水样均检出二甲胺,含量在 2.21 ~ 4.06 mg/L。

表 3 实际水样分析的部分结果
Table 3 Results of determining actual water samples

样品 Sample	二甲胺 Dimethylamine (mg/L)	二乙胺 Diethylamine (mg/L)	样品 Sample	二甲胺 Dimethylamine (mg/L)	二乙胺 Diethylamine (mg/L)
安阳某山泉水 Spring water in Anyang	3.51	N. D.	河北某泉水 Fountain in Hebei	2.21	N. D.
安阳市水 The water in Anyang	3.54	N. D.	山西某煤矿水 Coal mine drainage in Shanxi	3.48	N. D.
河北某深井水 Deep well water in Hebei	4.06	5.01	山西某河排水 River drainage in Shanxi	3.48	N. D.

ND: Not detected

实验结果表明,顶空 气相色谱质谱法和气相色谱法测定二甲胺和二乙胺的 RSD 都低于 10%,符合环境监测的要求。气相色谱法的检测下限较高,不宜分析水中含量较低的二甲胺和二乙胺。顶空 气相色谱

质谱法操作简单,适合分析水中含量低、挥发性的胺类物质。

References

- 1 CHEN Guo-Fang(陈国防), ZHANG Wei-Bing(张维冰), YOU Jin-Mao(尤进茂), ZHANG Yu-Kui(张玉奎). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), **2004**, 23(1): 28 ~ 31
- 2 Vincoli J W. *Risk Management for Hazardous Chemicals* New York: CRC Press, **1997**
- 3 Zdrahal Z, Vecera Z *Anal Lett*, **1994**, 27(1): 195 ~ 213
- 4 Brunley W C, Kelliher V. *J. Liq Chromatogr Relat Technol*, **1997**, 20(14): 2193 ~ 2205
- 5 Djozan D, Farajzadeh M A. *J. High Resol Chromatogr*, **1996**, 19(11): 633 ~ 638
- 6 Chang I H, Lee C G, Lee D S *Anal Chem.*, **2003**, 75(22): 6141 ~ 6146
- 7 Yang X H, Lee C, Scraton M L. *Anal Chem.*, **1993**, 65(5): 572 ~ 576
- 8 Pan L, Chong J M, Pawliszyn J. *J. Chromatogr A*, **1997**, 773(1-2): 249 ~ 260
- 9 L IANG Zhong-Ming(梁忠明), WANG Ji-Zong(王继宗), WANG Li(王立). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **1992**, 20(1): 79 ~ 81
- 10 ZHU Li-Bo(朱丽波), XU Neng-Bin(徐能斌), YNG Hong-Mei(应红梅). *Environmental Pollution & Control*(环境污染与防治), **2000**, 22(1): 44 ~ 46
- 11 ZHANG Lin(张林), LI Yuan(李媛). *Journal of Preventive Medicine of Chinese People's Liberation Army*(解放军医学预防杂志), **1993**, 11(5): 345 ~ 348
- 12 WANG Xin-Yue(王欣月), GUO Xue-Qing(郭雪清), WANG Ying-Feng(王英峰), DONG Ying(董颖). *Journal of Capital Normal University: Natural Sciences Edition*(首都师范大学学报:自然科学版), **2006**, 27(1): 48 ~ 51

Study on Analysis Methods for Dimethylamine and Diethylamine in Ambient Water

MA Xing-Hua^{1,2}, HAN Run-Ping¹, LI Han-Dong^{*2}, ZHANG Zong-Yang^{1,2}, LI Ji², HE Jie², LIU Feng²

¹ (Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

² (Key Laboratory of Ecological Effect and Risk Assessment of Chemicals, CRAES, MEP, Beijing 100012)

Abstract The dimethylamine and diethylamine in ambient water were determined by gas chromatography (GC) and headspace-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS). The optimized experimental conditions were as follows: high purity nitrogen with a flow rate of 1 mL/min was used; oven temperature was programmed at 35 °C for 15 min, then raised to 80 °C at the rate of 5 °C/min (GC); Headspace temperature of 80 °C, equilibrium time of 30 min, oven temperature of 50 °C and interface temperature of 230 °C were chosen (HS-GC/MS). Ten milliliter water samples were transferred into glass "head space" vials (20 mL volume), and then the vials were sealed with a cover. After that, they were heated and analyzed in the auto-headspace sampler. The linearities of dimethylamine and diethylamine were 1.80 - 35.9 mg/L and 1.42 - 35.9 mg/L, respectively. The correlation coefficients were 0.9994, 0.9938 (GC for dimethylamine and diethylamine) and 0.9993, 0.9968 (HS-GC/MS for dimethylamine and diethylamine), respectively. The lowest determination limits were 8.55, 10.14 mg/L (GC) and 0.09, 0.12 mg/L (HS-GC/MS), respectively; the recoveries of water samples were 52.6% - 56.2% (GC) and 86.8% - 109.55% (HS-GC/MS); the relative standard deviations were 2.0%, 5.8% (GC) and 5.5%, 2.0% (HS-GC/MS). The results showed that HS-GC/MS was superior to GC for the analysis of volatile amine components. The distillation pretreatment was omitted and the sample can be injected directly.

Keywords Headspace-gas chromatography/mass spectrometry; Gas chromatography; Dimethylamine; Diethylamine

(Received 18 August 2009; accepted 9 December 2009)