

气相色谱/质谱联用法测定饮用水源水中苯胺类化合物

储燕萍, 唐莺, 韩英, 黄敏

(上海市浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘 要: 采用液液萃取-气相色谱/质谱联用法测定饮用水源水中 19 种苯胺类化合物, 选择 DB-5MS 色谱柱, 讨论了 pH 值对回收率的影响。方法在 0.500 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内线性良好, 19 种苯胺类化合物的检出限为 0.016 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.067 $\mu\text{g/L}$, 标准溶液平行测定的 RSD 为 1.2% ~ 13.2%, 实际样品加标回收率为 59.3% ~ 85.3%。

关键词: 苯胺类化合物; 液液萃取; 气相色谱/质谱联用法; 饮用水源水

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2011)05-0058-04

Method for Aniline and Selected Derivatives Determination in Drink Source Water by GC/MS

CHU Yan-ping, TANG Ying, HAN Ying, HUANG Min

(Shanghai Pudong New Area Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: A method for determination of 19 aniline and selected derivatives in drink source water was established by GC/MS using DB-5MS column with liquid-liquid extraction. The experimental research found pH influence on the recovery. The results indicated that good linearity was obtained in range from 0.500 mg/L to 5.00 mg/L, detection limits of 19 kinds of aniline and selected derivatives from 0.016 $\mu\text{g/L}$ to 0.067 $\mu\text{g/L}$, RSD of standard solution from 1.2% to 13.2%, spiked recovery of samples from 59.3% to 85.3%.

Key words: Aniline and selected derivatives; Liquid-liquid extraction; Gas chromatography/Mass; Drink source water

苯胺类化合物广泛应用于化工、印染和制药等行业,也是合成药物、燃料、杀虫剂、高分子材料、炸药等的重要原料之一。某些苯胺类衍生物还具有致癌、致畸、致突变效应^[1]。由于苯胺类化合物会在环境中残留,因而分析环境样品中的苯胺类化合物很有必要。目前,对于水中苯胺类化合物,欧盟基本采用 EPA 8270 中 SVOC 的测定方法;美国采用 EPA 8131 气相色谱法;也有文献报道采用离子色谱法,但仅限于个别研究,且检测的苯胺类化合物仅 3~5 种。《水和废水监测分析方法》(第四版)中采用液相色谱法,仅检测环境中优先监测的 5 种苯胺类化合物^[2]。今采用液液萃取^[3]-气相色谱/质谱联用法(GC/MS)测定饮用水源水中 19 种苯胺类化合物,获得了满意结果。

1.1 主要仪器与试剂

QP 2010 型气相色谱/质谱联用仪,日本岛津公司; DB-5MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.00 μm) 美国安捷伦公司; TurboVap II 型氮吹浓缩仪 美国 Biotage 公司。

1 000 mg/L 苯胺类化合物标准储备液(溶剂为二氯甲烷),含 19 种目标化合物,美国 Accu Standard 公司; 100 mg/L 苯胺类化合物标准使用液,由标准储备液逐级稀释配制而成;内标物 1 为 1,2-二氯苯-d₄,内标物 2 为菲-d₁₀,回收率指示物为苯胺-d₅(溶剂均为二氯甲烷),美国 SUPELCO 公司;二氯甲烷(农残级);无水硫酸钠(优级纯);于 400 $^{\circ}\text{C}$ 加热 6 h,在干燥器中保存;空白

收稿日期: 2010-12-10; 修订日期: 2011-06-22

作者简介: 储燕萍(1973—),女,上海人,工程师,本科,从事环境监测工作。

1 试验

试剂水(不含有有机物)。

1.2 仪器分析条件

气相色谱条件: 初始柱温 40 °C, 以 5.0 °C/min 升至 100 °C, 以 15.0 °C/min 升至 280 °C, 再以 30.0 °C/min 升至 330 °C; 进样口温度 300 °C; 载气为氦气(He), 流量 2.20 mL/min; 无分流进样方式; 进样体积 1 µL。

质谱条件: 离子源温度 300 °C; 接口温度 300 °C; 四级杆质量分析器; 电子轰击电离(EI)模式; 电子能量 70 eV; 扫描质量范围 35 u ~ 500 u; 溶剂延迟时间 10.00 min。

采用质谱图结合保留时间定性, 选择离子定量。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集与保存

使用带聚四氟乙烯衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶采集水样, 采样前用样品反复冲洗采样瓶, 采样体积 1 000 mL。水样应充满采样瓶, 如果有余氯存在, 则于每 1 000 mL 样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠。样品采集后于 4 °C 冷藏, 并在 7 d 内完成萃取, 萃取液在 40 d 内完成分析。

1.3.2 样品预处理

中性萃取^[4]: 将 1 L 自然澄清的水样置于 2 L 分液漏斗中, 加入 30 g NaCl 和 5.00 µL 200 mg/L

回收率指示物(苯胺-d5), 混合均匀, 调节 pH 值为 7 ~ 8, 加入 60 mL 二氯甲烷液液萃取, 收集有机相。

碱性萃取^[5]: 用氢氧化钠溶液调节水样 pH 值 > 11, 加入 60 mL 二氯甲烷萃取, 重复萃取两次, 合并有机相, 过适量(> 3 g) 无水硫酸钠干燥柱后, 使用氮吹仪浓缩, 加入内标物, 用二氯甲烷定容至 1 mL 待 GC/MS 分析。

1.4 实际样品分析中的 QA/QC

每批样品分析时均做全程序空白; 全程序空白中每个目标化合物的浓度均不超过方法检出限; 回收率指示物苯胺-d5 的回收率稳定在 40% ~ 73% 之间。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

选择 DB-5MS 和 DB-35MS 两种色谱柱对标准溶液中 22 种化合物(包括 19 种苯胺类目标化合物、1 种回收率指示物和 2 种内标物) 分离测定, 结果表明, 两种色谱柱均能获得良好的灵敏度。由于 DB-5MS 柱更具通用性, 因而试验选择该柱。苯胺类化合物在 DB-5MS 柱上的标准色谱峰见图 1。

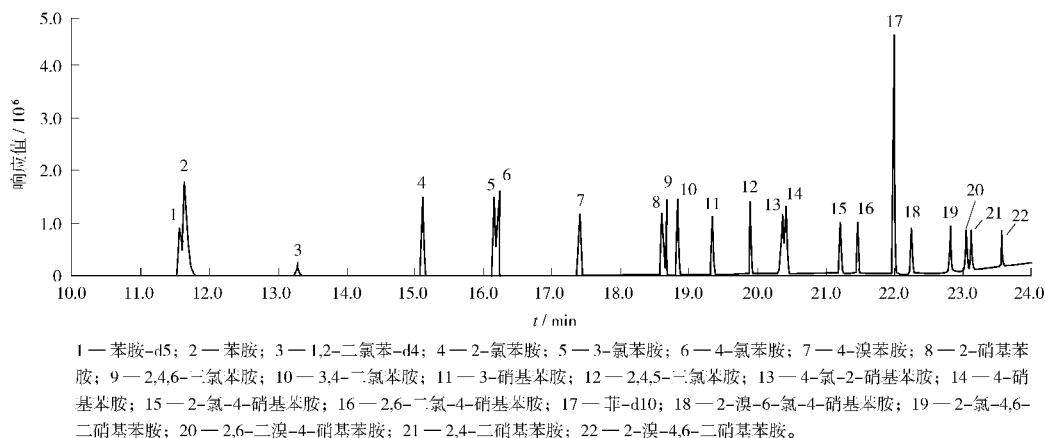


图 1 苯胺类化合物在 DB-5MS 柱上的标准色谱峰

Fig. 1 Standard gas chromatography of aniline and selected derivatives on DB-5MS column

2.2 pH 值对回收率的影响

苯胺类化合物属于碱性物质, EPA 8131 气相色谱法中样品前处理依据 EPA 3510C 方法^[6], 将水样调节至 pH 值 > 11 后萃取 3 次。试验表明, 在

此强碱性条件下, 出峰较后的大分子化合物的加标回收率会降低约 10%。因此, 该试验采取先中性萃取后碱性萃取的预处理方法。pH 值对回收率的影响见表 1。

表 1 pH 值对回收率的影响 %
Table 1 Influence of pH on recovery %

化合物	回收率		
	中性萃取	碱性萃取	先中性后碱性萃取
苯胺-d5	56.0	61.5	62.7
苯胺	61.0	64.6	65.7
2-氯苯胺	72.2	72.3	73.9
3-氯苯胺	67.5	70.9	70.9
4-氯苯胺	66.1	68.6	69.1
4-溴苯胺	64.9	70.5	70.4
2-硝基苯胺	75.6	71.3	73.2
2,4,6-三氯苯胺	77.3	78.7	78.6
3,4-二氯苯胺	67.2	74.5	71.7
3-硝基苯胺	65.3	65.5	71.2
2,4,5-三氯苯胺	77.5	78.3	81.9
4-氯-2-硝基苯胺	78.7	73.2	80.9
4-硝基苯胺	59.6	68.4	68.0
2-氯-4-硝基苯胺	80.1	73.2	72.7
2,6-二氯-4-硝基苯胺	81.1	75.0	79.6
2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	82.6	76.1	83.0
2-氯-4,6-二硝基苯胺	87.3	72.1	78.9
2,6-二溴-4-硝基苯胺	84.0	77.2	80.9
2,4-二硝基苯胺	83.1	66.2	70.0
2-溴-4,6-二硝基苯胺	82.6	68.0	73.4

2.3 校准曲线与方法检出限

将苯胺类化合物标准使用液配制成 6 个不同质量浓度的校准曲线点,各化合物的线性范围为 0.500 mg/L ~ 5.00 mg/L。在每个质量浓度的标准溶液中加入已知量的两种内标物,其中最低点标准溶液质量浓度接近但高于方法检出限。用该方法测定校准溶液系列,以目标化合物与内标物的质量浓度比值为横坐标、峰面积比值为纵坐标绘制校准曲线,结果见表 2。

连续分析 7 个加标质量浓度为 0.20 μg/L 的空白加标样,计算标准偏差 s 。按 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限,式中: n 为重复样品数; $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度 99%、自由度 $(n-1)$ 时的 t 值,当 $n=7$ 时, t 值取 3.143。苯胺类化合物的方法检出限见表 2。

2.4 精密度试验

配制 0.030 μg/L 苯胺类化合物标准溶液两份,用该方法平行测定 6 次,结果见表 3。

2.5 样品测定与加标回收试验

浦东新区地表水中 19 种苯胺类化合物均未检出。用该方法平行测定川杨河近入海口(东海)地表水样品 6 次,并做加标回收试验(加标质量浓度

表 2 校准曲线与方法检出限
Table 2 Calibration curve and method limits

化合物	定量离子 m/z	回归方程	相关系数 r	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
苯胺-d5	98	$y = 1.70x - 0.211$	0.999 9	
苯胺	93	$y = 1.77x - 0.086$	0.999 8	0.057
2-氯苯胺	127	$y = 1.44x - 0.030$	0.999 9	0.048
3-氯苯胺	127	$y = 1.39x - 0.226$	0.999 9	0.032
4-氯苯胺	127	$y = 1.34x - 0.133$	0.999 6	0.054
4-溴苯胺	173	$y = 0.523x - 0.067$	0.999 8	0.016
2-硝基苯胺	138	$y = 0.578x - 0.093$	0.999 4	0.026
2,4,6-三氯苯胺	195	$y = 0.791x + 0.006$	0.999 9	0.044
3,4-二氯苯胺	161	$y = 0.873x - 0.103$	0.999 3	0.016
3-硝基苯胺	65	$y = 0.177x - 0.702$	0.997 7	0.028
2,4,5-三氯苯胺	195	$y = 0.277x - 0.139$	0.999 5	0.053
4-氯-2-硝基苯胺	172	$y = 0.133x - 0.486$	0.999 0	0.067
4-硝基苯胺	65	$y = 0.0931x - 0.252$	0.997 4	0.044
2-氯-4-硝基苯胺	90	$y = 0.0630x - 0.221$	0.998 7	0.042
2,6-二氯-4-硝基苯胺	124	$y = 0.0837x - 0.380$	0.998 3	0.052
2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	252	$y = 0.0607x - 0.200$	0.999 4	0.047
2-氯-4,6-二硝基苯胺	217	$y = 0.0836x - 0.376$	0.998 5	0.063
2,6-二溴-4-硝基苯胺	266	$y = 0.0507x - 0.209$	0.999 0	0.061
2,4-二硝基苯胺	183	$y = 0.100x - 0.534$	0.998 5	0.038
2-溴-4,6-二硝基苯胺	90	$y = 0.0507x - 0.209$	0.999 0	0.034

表 3 精密度试验结果

Table 3 Test results of precision

化合物	测定均值		RSD	化合物	测定均值		RSD
	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
苯胺	0.214	0.018	8.4	4-氯-2-硝基苯胺	0.183	0.013	7.1
2-氯苯胺	0.259	0.003	1.2	4-硝基苯胺	0.165	0.020	12.1
3-氯苯胺	0.227	0.004	1.8	2-氯-4-硝基苯胺	0.201	0.019	9.5
4-氯苯胺	0.254	0.010	3.9	2,6-二氯-4-硝基苯胺	0.203	0.014	6.9
4-溴苯胺	0.209	0.009	4.3	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	0.181	0.018	9.9
2-硝基苯胺	0.213	0.015	7.0	2-氯-4,6-二硝基苯胺	0.171	0.022	12.9
2,4,6-三氯苯胺	0.261	0.009	3.4	2,6-二溴-4-硝基苯胺	0.169	0.020	11.8
3,4-二氯苯胺	0.232	0.012	5.2	2,4-二硝基苯胺	0.153	0.013	8.5
3-硝基苯胺	0.160	0.011	6.9	2-溴-4,6-二硝基苯胺	0.159	0.021	13.2
2,4,5-三氯苯胺	0.265	0.015	5.7				

0.30 $\mu\text{g/L}$) 结果见表 4。标准溶液制成模拟样品,用该方法平行测定 6 次,并做加标回收试验(加标质量浓度 1.00 $\mu\text{g/L}$) 结果见表 4。

因实际样品中 19 种苯胺类化合物大多未检出,故在近长江入海口地表水样品中加入一定量的

表 4 样品测定与加标回收试验结果

Table 4 Test results of sample and spiked recovery

化合物	实际样品				模拟样品			
	测定均值	s	RSD	加标回收率/%	测定均值	s	RSD	加标回收率/%
	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	/%		$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	/%	
苯胺	—	0	0	79.5	0.697	0.006	0.9	59.4
2-氯苯胺	—	0	0	85.3	0.792	0.019	2.4	53.4
3-氯苯胺	—	0	0	70.3	0.763	0.010	1.3	70.7
4-氯苯胺	—	0	0	75.8	0.778	0.023	3.0	63.9
4-溴苯胺	—	0	0	68.8	0.763	0.035	4.6	67.3
2-硝基苯胺	0.030	0.002	6.7	79.2	0.752	0.034	4.5	63.5
2,4,6-三氯苯胺	—	0	0	78.5	0.759	0.024	3.2	54.5
3,4-二氯苯胺	0.021	0.002	9.5	68.2	0.803	0.023	2.9	67.4
3-硝基苯胺	—	0	0	65.5	0.649	0.026	4.0	66.4
2,4,5-三氯苯胺	—	0	0	75.7	0.786	0.013	1.7	54.6
4-氯-2-硝基苯胺	—	0	0	80.7	0.715	0.049	6.9	60.1
4-硝基苯胺	0.071	0.010	14.1	59.3	0.758	0.074	9.8	63.8
2-氯-4-硝基苯胺	—	0	0	78.8	0.744	0.044	5.9	59.5
2,6-二氯-4-硝基苯胺	—	0	0	85.3	0.752	0.043	5.7	56.7
2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	—	0	0	76.8	0.727	0.035	4.8	60.0
2-氯-4,6-二硝基苯胺	—	0	0	74.2	0.634	0.062	9.8	59.4
2,6-二溴-4-硝基苯胺	—	0	0	63.7	0.691	0.044	6.4	58.7
2,4-二硝基苯胺	—	0	0	70.0	0.629	0.069	11.0	61.2
2-溴-4,6-二硝基苯胺	—	0	0	72.5	0.627	0.061	9.7	58.9

【参考文献】

[1] 邓延慧,王志良,王建秋,等. 气相色谱法测定废水中苯胺类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(1): 35-36.

[2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 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: 548.

[3] 李春玉,戴玄吏. 固相微萃取-气相色谱法测定水源地水中 SVOC[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 51-54.

[4] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南: 下册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994: 92.

[5] EPA Method 8131, Aniline and selected derivatives by gas chromatography[S].

[6] EPA Method 3510C, Separatory funnel liquid-liquid extraction[S].