采用气相色谱-质谱法分析水质中19种苯胺类化合物

刘鑫顺，吴盛哲

（广州禾信仪器股份有限公司，广州 510530）

摘要：使用禾信 GCMS 1000 气相色谱-质谱联用仪，按照 HJ 822-2017 方法对地表水进行加标实验。实验结果表明，在 0.5μg/mL-5μg/mL 浓度范围内，19 种苯胺类化合物的标准曲线相关系数 R^2 均大于 0.990，精密度范围为 1.32%-10.83%，加标回收率为 70.3%-115.8%，方法检出限在 0.019μg/L-0.078μg/L 范围内，均满足 HJ 822-2017 标准要求。

关键词：地表水；苯胺类

苯胺类化合物作为芳香胺的代表物质，微溶于水，易溶于乙醇、乙醚和丙酮。环境中的苯胺主要来源于橡胶、印染、制药、塑料、陶器上釉等工艺生产过程。苯胺类化合物毒性强，具有“三致”作用，对环境和人体健康的影响相当大，被列为我国14类环境优先控制污染的黑名单，因此建立水质中苯胺类化合物的准确分析方法对我国水资源保护意义重大。

本文参考《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 822-2017），使用气相色谱-质谱联用仪对水样中19种苯胺类化合物进行检测分析，通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能，证明GCMS 1000满足检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

量取 1L 地表水于分液漏斗中，加入 10μL 浓度为 100μg/mL 的替代物，混匀。向水样中加入 30g 氯化钠振荡至完全溶解，加入 5%的氢氧化钠溶液调节 pH 值大于 11，加入 60mL 二氯甲烷，震荡 10min。静置分层，将萃取液转移至锥形瓶中，重复萃取 2 次，合并萃取液。萃取液经无水硫酸钠脱水收集于浓缩瓶中，浓缩至 1mL，加入 20μL 内标液，待测。

1.2 仪器条件

表 1　仪器方法参数

模 块	参 数	值
色 谱	进样口温度	250°C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-5MS（30m×0.25mm×0.25μm)

中国仪器仪表学会

	升温程序	起始温度40°C，保持5min，以20°C/min升至265°C，以6°C/min升至280°C，保持5min
质 谱	载气	氦气
	柱流量	1mL/min恒流模式
	离子源	EI，70eV
	离子源温度	230°C
	接口温度	250°C
	检测器电压	-940V
	质量采集范围	35amu~500amu
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	7min
	采集模式	全扫描模式（SCAN）

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过微量注射器移取1μL 浓度为50 μg/mL 十氟三苯基膦（DFTPP）的溶液，得到DFTPP质谱图，对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1，DFTPP各离子丰度比均符合标准要求。

质量数	参考离子	相对丰度下限%	相对丰度上限%	相对丰度%	原始丰度	参考离子丰度	评价
51	198	30.0	60.0	57.8	23346	40398	通过
68	69	0.0	2.0	1.4	321	22769	通过
70	69	0.0	2.0	0.4	97	22769	通过
127	198	40.0	60.0	46.1	18635	40398	通过
197	198	0.0	1.0	0.2	80	40398	通过
198	198	0.0	100.0	100.0	40398	40398	通过
199	198	5.0	9.0	6.6	2677	40398	通过
275	198	10.0	30.0	17.7	7169	40398	通过
365	198	1.0	100.0	2.3	916	40398	通过
441	443	0.0	99.0	76.4	3022	3955	通过
442	198	40.0	120.0	49.6	20023	40398	通过
443	442	17.0	23.0	19.8	3955	20023	通过

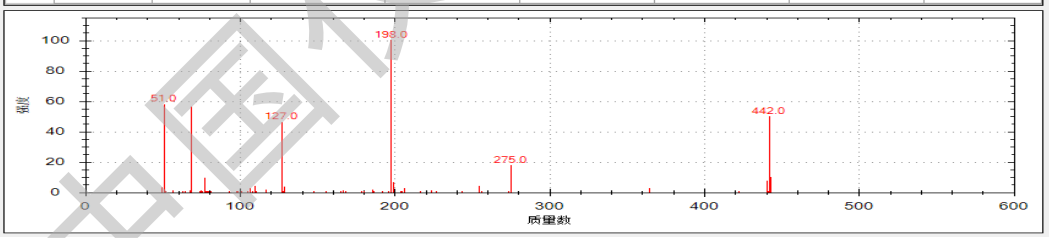


图 1　DFTPP 性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，目标物和替代物浓度均为5μg/mL，内标1（1,2-二氯苯-d4）浓度为1.6μg/mL，内标2（菲-d10）浓度为0.8μg/mL。各目标物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

中国仪器仪表学会

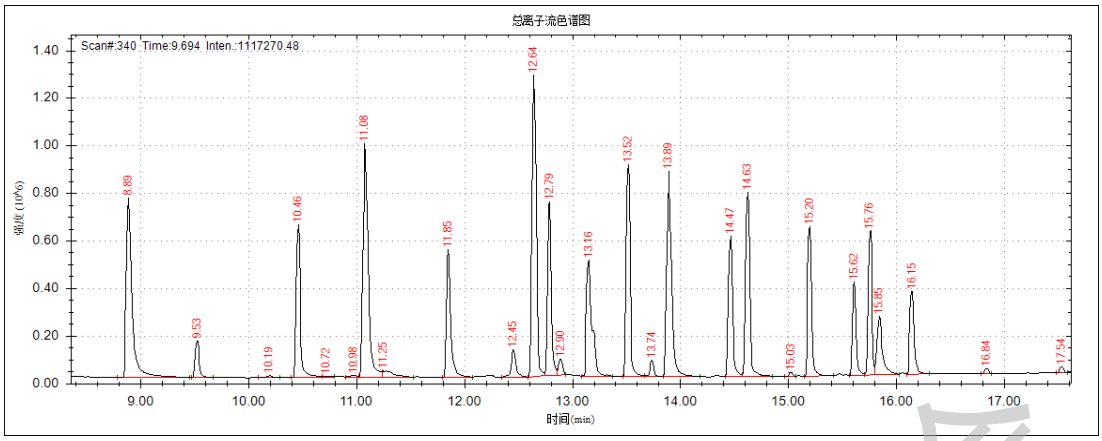


图 2　19 种苯胺类化合物标准溶液总离子流图（5μg/mL）

表 2　19 种苯胺类化合物、1 种替代物和 2 种内标物的保留时间和特征离子信息表

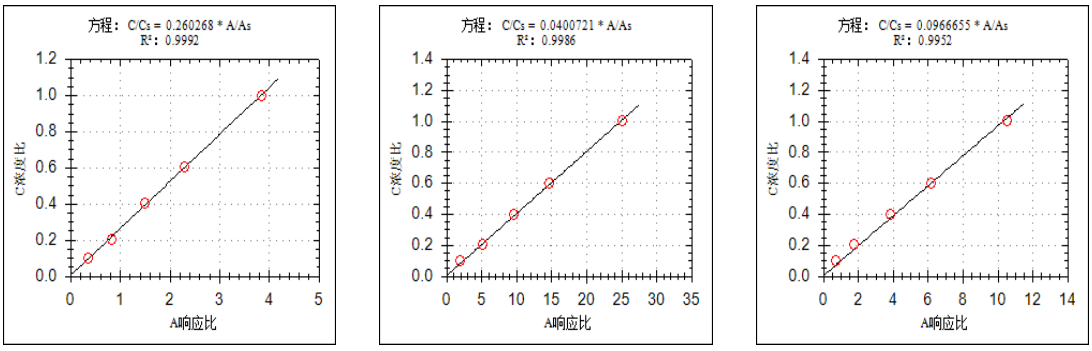
序号	名 称	CAS号	RT，min	定量离m/z	定性离子m/z
1	苯胺-d5（SS）	4165-61-1	8.89	98.1	66.0、71.1
2	苯胺	62-53-3	8.91	93.0	66.0、65.0
3	1,2-二氯苯-d4（IS）	2199-69-1	9.53	150.0	152.0、115.0
4	2-氯苯胺	95-51-2	10.46	127.0	129.0、65.0
5/6	3-氯苯胺/4-氯苯胺	108-42-9/106-47-8	11.08	127.0	128.9、65.0
7	4-溴苯胺	106-40-1	11.85	172.9	171.0、65.0
8	2-硝基苯胺	88-74-4	12.64	138.0	65.0、92.1
9	2,4,6-三氯苯胺	634-93-5	12.65	194.9	196.9、90.0
10	3,4-二氯苯胺	95-76-1	12.79	161.0	162.9、198.9
11	3-硝基苯胺	99-09-2	13.16	65.0	138.0、92.1
12	2,4,5-三氯苯胺	636-30-6	13.52	194.9	196.9、198.9
13	4-氯-2-硝基苯胺	89-63-4	13.89	172.0	126.0、138.0
14	4-硝基苯胺	100-01-6	13.91	65.1	138.0、108.0
15	2-氯-4-硝基苯胺	121-87-9	14.47	90.0	172.0、142.0
16	2,6-二氯-4-硝基苯胺	99-30-9	14.63	124.0	176.0、205.9
17	菲-d10（IS）	1517-22-2	15.03	188.1	189.1、80.1
18	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	99-29-6	15.20	251.9	221.9、249.9
19	2-氯-4,6-二硝基苯胺	3531-19-9	15.62	217.0	125.0、90.0
20	2,6-二溴-4-硝基苯胺	827-94-1	15.76	265.9	295.9、90.0
21	2,4-二硝基苯胺	97-02-9	15.85	183.0	153.0、91.1
22	2-溴-4,6-二硝基苯胺	1817-73-8	16.15	90.0	260.9、262.9

2.3 标准曲线

使用二氯甲烷作为溶剂，配制目标物和替代物浓度均为 0.5μg/mL、1μg/mL、2μg/mL、3μg/mL、5μg/mL，内标 1（1,2-二氯苯-d4）浓度为 1.6μg/mL，内标 2（菲-d10）浓度为 0.8μg/mL

中国仪器仪表学会

的混合标准曲线溶液进行分析。20 种目标物的线性相关系数 R^2 均大于 0.990，详见表 3。



(a) 苯胺　　(b) 2,4,5-三氯苯胺　　(c) 2,6-二氯-4-硝基苯胺

图 3　三种代表性物质标准曲线图

表3　19种苯胺类化合物和替代物标准曲线的线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R^2	序号	化合物	线性相关系数 R^2
1	苯胺-d5（SS）	0.9961	12	4-氯-2-硝基苯胺	0.9982
2	苯胺	0.9992	13	4-硝基苯胺	0.9989
3	2-氯苯胺	0.9952	14	2-氯-4-硝基苯胺	0.9980
4/5	3-氯苯胺/4-氯苯胺	0.9959	15	2,6-二氯-4-硝基苯胺	0.9999
6	4-溴苯胺	0.9936	16	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	0.9982
7	2-硝基苯胺	0.9901	17	2-氯-4,6-二硝基苯胺	0.9905
8	2,4,6-三氯苯胺	0.9948	18	2,6-二溴-4-硝基苯胺	0.9986
9	3,4-二氯苯胺	0.9927	19	2,4-二硝基苯胺	0.9915
10	3-硝基苯胺	0.9986	20	2-溴-4,6-二硝基苯胺	0.9935
11	2,4,5-三氯苯胺	0.9990			

2.4 地表水基质加标回收实验

1）　精密度

分别对 1L 地表水进行加标浓度为 1μg/mL、2μg/mL、5μg/mL 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 1μg/mL 的目标物的相对标准偏差（RSD）在 1.33%-10.83%范围内，浓度为 2μg/mL 和 5μg/mL 时，RSD 分别在 1.65%-8.80%和 1.32%-6.21%范围内，实验结果显著优于标准要求的精密度（RSD 小于 20.00%）。

表 4　19 种苯胺化合物和替代物地表水基质加标精密度

序	化合物	加标浓度（μg/mL）	化合物	加标量（μg/mL）

中国仪器仪表学会

号		1	2	5		1	2	5
1	苯胺-d5（SS）	3.67%	3.16%	3.01%	4-氯-2-硝基苯胺	5.33%	6.24%	6.21%
2	苯胺	4.47%	2.73%	1.75%	4-硝基苯胺	2.70%	8.80%	4.40%
3	2-氯苯胺	2.91%	2.42%	2.37%	2-氯-4-硝基苯胺	3.82%	4.63%	2.90%
4/5	3-氯苯胺/4-氯苯胺	1.33%	1.75%	1.32%	2,6-二氯-4-硝基苯胺	4.20%	4.66%	2.99%
6	4-溴苯胺	2.80%	3.70%	2.58%	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	6.58%	7.15%	4.52%
7	2-硝基苯胺	7.11%	4.64%	1.34%	2-氯-4,6-二硝基苯胺	9.67%	5.32%	5.16%
8	2,4,6-三氯苯胺	1.95%	1.65%	1.51%	2,6-二溴-4-硝基苯胺	5.97%	5.50%	4.15%
9	3,4-二氯苯胺	2.64%	3.46%	2.10%	2,4-二硝基苯胺	10.83%	6.04%	4.83%
10	3-硝基苯胺	2.13%	6.28%	2.66%	2-溴-4,6-二硝基苯胺	8.36%	5.90%	4.54%
11	2,4,5-三氯苯胺	4.51%	6.68%	3.81%				

2） 准确度

分析1L地表水样品加标（浓度分别为1μg/mL、2μg/mL、5μg/mL），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表5。加标浓度为1μg/mL、2μg/mL和5μg/mL地表水基质的回收率分别为76.7%-96.9 %、70.3%-104.0%、82.0%-115.8%，均符合标准加标回收率在50.0%-150.0%的水平。

表 5　19 种苯胺类化合物和替代物地表水基质加标回收率

序号	化合物	加标浓度（μg/mL）			序号	化合物	加标量（μg/mL）		
		1	2	5			1	2	5
1	苯胺-d5（SS）	84.1%	84.6%	83.6%	12	4-氯-2-硝基苯胺	91.1%	116.5%	115.8%
2	苯胺	96.9%	75.0%	106.0%	13	4-硝基苯胺	88.2%	78.0%	89.2%
3	2-氯苯胺	93.5%	98.5%	100.8%	14	2-氯-4-硝基苯胺	88.2%	101.0%	109.8%
4/5	3-氯苯胺/4-氯苯胺	91.0%	81.0%	102.0%	15	2,6-二氯-4-硝基苯胺	91.5%	104.0%	104.4%
6	4-溴苯胺	82.6%	80.5%	91.4%	16	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	87.7%	103.0%	106.8%
7	2-硝基苯胺	84.4%	102.0%	107.8%	17	2-氯-4,6-二硝基苯胺	76.7%	94.0%	100.6%

中国仪器仪表学会

8	2,4,6-三氯苯胺	86.1%	88.5%	100.4%	18	2,6-二溴-4-硝基苯胺	84.0%	80.5%	96.8%
9	3,4-二氯苯胺	81.5%	82.0%	87.6%	19	2,4-二硝基苯胺	83.2%	85.5%	86.8%
10	3-硝基苯胺	78.8%	70.3%	82.0%	20	2-溴-4,6-二硝基苯胺	79.4%	95.0%	105.6%
11	2,4,5-三氯苯胺	94.2%	100.5%	111.2%					

3） 检出限

方法 HJ 822-2017 建议对 1L 地表水进行提取，并浓缩到 1mL 二氯甲烷溶液中。计算的仪器检出限（0.5μg/mL）可转换为方法检出限（0.5μg/L，1L 样品）。从下表 6 可知，方法检出限范围 0.019μg/L-0.078μg/L，全部物质检出限均符合 HJ 822-2017 标准要求的 0.045μg/L-0.083μg/L。

表 6 19 种苯胺类化合物全扫模式方法检出限与标准限值信息表

序号	化合物	方法检出限（μg/L）	标准检出限（μg/L）	序号	化合物	方法检出限（μg/L）	标准检出限（μg/L）
1	苯胺	0.034	0.057	10	4-氯-2-硝基苯胺	0.055	0.067
2	2-氯苯胺	0.060	0.065	11	4-硝基苯胺	0.054	0.075
3	3-氯苯胺/4-氯苯胺	0.031	0.057	12	2-氯-4-硝基苯胺	0.046	0.052
4	4-溴苯胺	0.054	0.056	13	2,6-二氯-4-硝基苯胺	0.054	0.054
5	2-硝基苯胺	0.047	0.056	14	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	0.032	0.047
6	2,4,6-三氯苯胺	0.019	0.066	20	2-氯-4,6-二硝基苯胺	0.078	0.083
7	3,4-二氯苯胺	0.035	0.062	21	2,6-二溴-4-硝基苯胺	0.055	0.061
8	3-硝基苯胺	0.046	0.046	22	2,4-二硝基苯胺	0.044	0.045
9	2,4,5-三氯苯胺	0.041	0.063	23	2-溴-4,6-二硝基苯胺	0.043	0.054

中国仪器仪表学会

2.5 结论

本文依据标准 HJ 822-2017，采用禾信 GCMS 1000 分析了地表水中 19 种苯胺类化合物。实验结果：19 种苯胺类化合物和 1 种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.990，符合标准要求；加标精密度 RSD 在 1.32%-10.83%范围，显著优于标准要求的精密度 RSD（小于 20.00%）；地表水基质加标回收率在 70.3%-115.8%范围，符合标准地表水加标回收率水平（50.0%-150.0%）。目标物方法检出限在 0.019 μg/L -0.078 μg/L 范围内，显著优于 HJ 822-2017 标准要求的 0.045 μg/L -0.083 μg/L。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ 822-2017 标准要求。

参考文献

[1] HJ 822-2017 水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法

中国仪器仪表学会