

三重四极杆TSQ Quantis测定17种苯胺类污染物

王通, 郭藤, 徐牛生, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词:

TSQ Quantis, 苯胺类污染物, 水质, 生态环境部标准

摘要

本文用Thermo Scientific™液相色谱串联三重四极杆质谱Quantis™平台, 建立了快速检测17种苯胺类物质的方法(邻苯二胺、苯胺、联苯胺、对甲苯胺、邻甲氧基苯胺、邻甲苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二甲基苯胺、3-硝基苯胺、4氯苯胺、2-硝基苯胺、3-氯苯胺、2-萘胺、2,6-二甲基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺、3,3-二氯联苯胺和2,6-二乙基苯胺等)。选用C8柱(Thermo Scientific™ Hypersil GOLD™ 150x3mm, 3μm), 以0.02%甲酸水溶液为流动相水相, 以0.02%甲酸甲醇为流动相有机相, 流速为0.4 mL/min, 柱温为35℃。采用ESI源正离子模式进行SRM扫描。此17种化合物在0.05/5-200 ng/mL浓度范围内线性关系良好($r^2 > 0.99$), LOQ在0.05~5ng/mL之间, LOD在0.01~1 ng/mL之间。本方法灵敏且专属性强, 适用于苯胺类污染物的检测, 完全符合标准要求。

1. 引言

苯胺类化合物作为工业原料被广泛用于多种行业, 如染料工业中的中间体, 橡胶助剂的重要原料可用于制造防老剂, 也可作为医药合成中间体, 农药工业中用于生产许多杀虫剂, 同时也是生产香料、塑料、清漆等的原料。少量苯胺就能引起急性中毒, 其中一些苯胺类化合物可以快速透过皮肤或呼吸道系统进入体内, 造成溶血性贫血, 损害肝脏引起中毒性肝炎, 对肾功能造成损害。同时, 持续接触苯胺类物质, 还可引起慢性中毒, 对人的造血系统的损害表现为红血球逐渐减少, 出现不同程度的青紫; 对神经系统的损害表现为持续性头痛, 智力减退或丧失以及各种神经官能症状; 对泌尿系统的损害表现为排尿困难, 血尿等现象, 甚至发生尿道癌, 前列腺癌或膀胱癌; 对皮肤的损害表现为皮肤发红, 疼痛, 荨麻疹等过敏反应。

苯胺类物质具特殊的气味, 一般难溶于水, 而易溶于有机试剂, 易挥发, 结构稳定, 对人体的危害高, 随着工业发展, 此类物质被大量使用, 如不控制其排放, 对环境和人类的饮用水安全会导致严重的持久性危害, 是我国规定的优先控制污染物。通过吸附材料处理、催化氧化法或是微生物降解的方式, 可以显著减少苯胺类物质进入生态系统。

因此, 2019年10月, 生态环境部发布了水质17种苯胺类化合物的测定液相色谱-三重四极杆质谱法^[1], 标准于2020年4月实施。本文建立了基于Thermo Scientific™ TSQ Quantis™三重四极杆串联质谱仪针对17种苯胺类物质的检测方法。本方法灵敏度高、专属性强、稳定性好, 可以满足生态环境部的检测要求, 可为此类化合物风险监控提供有效的技术支持。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 Thermo Scientific™ Vanquish™超高效液相色谱仪

Thermo Scientific™ TSQ Quantis™三重四极杆质谱仪

2.1.2 甲醇(质谱纯, 美国Thermo Fisher公司); 水(质谱纯, 美国Thermo Fisher公司); 甲酸(质谱纯, 美国Thermo Fisher公司)

2.2 化合物信息及溶液配制

2.2.1 17种苯胺类化合物信息 (表1)

化合物名称	英文名称	CAS编号	分子式	分子量
联苯胺	Benzidine	92-87-5	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	184
邻苯二胺	o-Phenylenediamine	95-54-5	C ₆ H ₈ N ₂	108
苯胺	Aniline	62-53-3	C ₆ H ₇ N	93
邻甲氧基苯胺	o-Anisidine	90-04-0	C ₇ H ₉ NO	123
对甲苯胺	p-Toluidine	106-49-0	C ₇ H ₉ N	107
邻甲苯胺	o-Toluidine	95-53-4	C ₇ H ₉ N	107
2,4-二甲基苯胺	2,4-Dimethylaniline	95-68-1	C ₈ H ₁₁ N	121
4-硝基苯胺	4-Nitroaniline	100-01-6	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138
2-萘胺	2-Aminonaphthalene	91-59-8	C ₁₀ H ₉ N	143
4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	C ₆ H ₆ ClN	127
3-硝基苯胺	3-Nitroaniline	99-09-2	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138
2,6-二甲基苯胺	2,6-Dimethylaniline	87-62-7	C ₈ H ₁₁ N	121
3-氯苯胺	3-Chloroaniline	108-42-9	C ₆ H ₆ ClN	127
2-硝基苯胺	2-Nitroaniline	88-74-4	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138
3,3'-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂	252
2,6-二乙基苯胺	2,6-Diethylaniline	579-66-8	C ₁₀ H ₁₅ N	149
2-甲基-6-乙基苯胺	2-Methyl-6-ethylaniline	24549-06-2	C ₉ H ₁₃ N	135

2.2.2 储备液: 分别精确吸取相应标准品溶液, 用甲醇稀释配置成10 μ g/ml的储备液。

2.2.3 系列标准曲线: 以10:90 甲醇水作为溶剂, 稀释成系列标准曲线 0.05 -200 ng/mL (不同化合物标浓度点有所不同)。

2.3 色谱条件:

色谱柱: Thermo Scientific™ Hypersil GOLD™ (C8, 3 μ m, 150 x 3 mm);

柱温: 35 $^{\circ}$ C;

进样量: 10 μ L;

流动相: A为水 (含0.02%甲酸), B为甲醇 (含0.01%甲酸), 梯度洗脱程序 (表2)

表2 梯度洗脱程序

时间	A%	B%	流速mL/min
0.00	95	5	0.4
0.50	95	5	0.4
6.00	70	30	0.4
12.00	5	95	0.4
14.50	5	95	0.4
14.51	95	5	0.4
16.00	90	5	0.4

2.4 质谱条件:

可加热电喷雾电离源 (HESI), 正离子扫描模式; 扫描方式: SRM; 喷雾电压 (+): 3500V; 离子传输管温度: 260 $^{\circ}$ C;

鞘气压力60 arb; 辅助气压力20 arb; 离子源温度: 450 $^{\circ}$ C; 碰撞气压力: 1.5 mTorr; 选择反应监测离子对信息见表3。

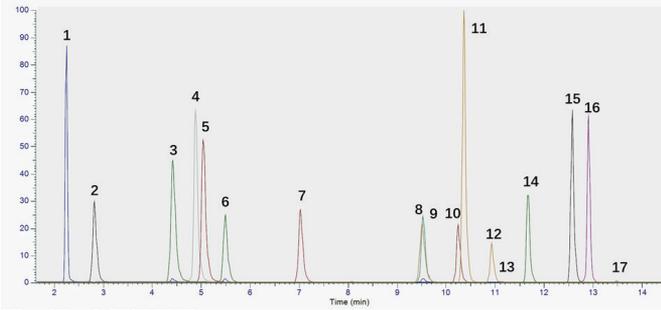
表3 17种化合物及质谱采集参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	RF Lens (V)
联苯胺	185.08	167.15	28	91
	185.08	168.12	18.9	91
苯胺	94	51.04	30.86	52
	94	77.04	18.98	52
对甲苯胺	108.03	91.12	19.91	60
	108.03	93.12	17.17	60
2,4-二甲基苯胺	122.08	77.05	28.67	65
	122.08	107.07	16.79	65
2-萘胺	144.05	77.07	36.8	77
	144.05	127.04	24.17	77
3-硝基苯胺	139.05	76	28	62
	139.05	122	14	62
3-氯苯胺	128	93.12	18.02	69
	128	110.98	22.65	69
3,3'-二氯联苯胺	252.9	182.12	28.72	118
	252.9	217.04	21.18	118
2-甲基-6-乙基苯胺	136.08	91.12	23.07	71
	136.08	117.07	19.57	71
邻苯二胺	109.03	65.07	23.62	62
	109.03	92.12	16.29	62
邻甲氧基苯胺	124.05	80.05	30.4	67
	124.05	109.04	17.51	67
邻甲苯胺	108.08	91.12	18.86	61
	108.08	93.12	17.13	61
4-硝基苯胺	139	92.12	22.69	61
	139	121.97	13.89	61
4-氯苯胺	128	93.12	18.27	69
	128	110.95	23.62	69
2,6-二甲基苯胺	122.11	77.05	27.83	66
	122.11	105.05	17.13	66
2-硝基苯胺	139	91	22	60
	139	120.92	10	60
2,6-二乙基苯胺	150.03	105.05	19.53	81
	150.03	122.05	16.08	81
苯胺-d5 (内标)	99.03	54.07	31.62	53
	99.03	82.12	20.59	53
联苯胺-d8 (替代物)	193.12	174.13	25.64	99
	193.12	176.19	20.75	99

3. 实验结果与讨论

3.1 色谱图

采用上述仪器方法, 此17种苯胺类类获得了良好的色谱峰, 图1为此17种化合物的色谱图, 浓度为50 ng/mL。



版; 17、3-硝基苯胺。

图1 17种苯胺类物质提取离子流图

3.2 线性范围及重现性

采用上述仪器方法，对此17种苯胺类化合物进行线性范围测试，线性相关系数 r^2 均大于0.99，线性关系良好。17种苯胺类线性范围、线性相关系数、LOQ、LOD结果见表4，部分化合物标准曲线图见图2。

Compound Name	线性范围/ ng/mL	相关系数(r^2)	LOQ/ ng/mL	LOD/ ng/mL	LOQ 标准要求	LOD 标准要求
联苯胺	0.05-200	0.9984	0.05	0.01	0.8	0.2
邻苯二胺	0.05-200	0.9995	0.05	0.01	0.8	0.2
苯胺	0.05-200	0.9992	0.05	0.01	0.8	0.2
邻甲氧基苯胺	0.05-200	0.9987	0.05	0.01	0.8	0.2
对甲苯胺	0.05-200	0.9994	0.05	0.01	0.8	0.2
邻甲苯胺	0.05-200	0.9988	0.05	0.01	0.4	0.1
2,4-二甲基苯胺	0.05-200	0.9988	0.05	0.01	0.8	0.2
4-硝基苯胺	0.05-200	0.9989	0.05	0.01	0.8	0.2
2-萘胺	0.05-200	0.9990	0.05	0.01	0.4	0.1
4-氯苯胺	0.05-200	0.9984	0.05	0.01	0.8	0.2
3-硝基苯胺	0.5-200	0.9928	0.5	0.1	8	2
2,6-二甲基苯胺	0.05-200	0.9986	0.05	0.01	0.8	0.2
3-氯苯胺	0.05-200	0.9982	0.05	0.01	0.8	0.2
2-硝基苯胺	5-200	0.9982	5	1	12	3
3,3'-二氯联苯胺	0.05-200	0.9972	0.05	0.01	1.2	0.3
2,6-二乙基苯胺	0.05-200	0.9972	0.05	0.01	0.4	0.1
2-甲基-6-乙基苯胺						
苯胺	0.05-200	0.9990	0.05	0.01	0.8	0.2

表4 17种化合物的线性范围、相关系数、LOQ、LOD

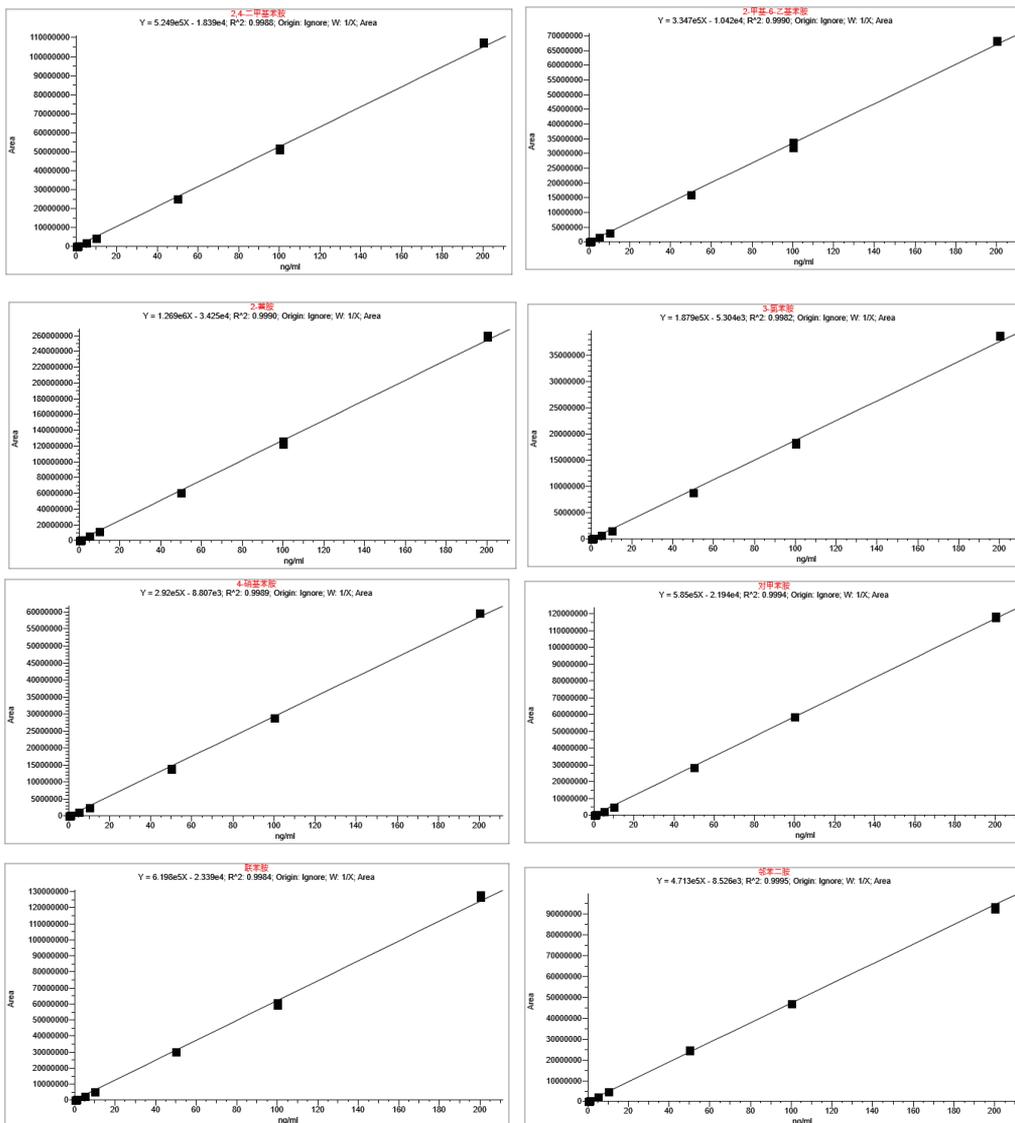


图2 部分化合物标准曲线图

17种苯胺类物质重现性及基质（地表水）加标重现性结果见表5。

Compound name	QC 浓度 ng/ml	RSD%(n=6)	基质加标浓度 ng/ml	RSD%(n=6)
联苯胺	1	2.23	1	2.17
	10	1.72	10	0.69
	50	0.49	50	0.82
邻苯二胺	1	1.89	1	1.47
	10	1.6	10	0.67
	50	1.01	50	1
苯胺	1	2.62	1	2.04
	10	0.87	10	0.41
	50	0.62	50	0.39
邻甲氧基苯胺	1	0.54	1	0.96
	10	0.37	10	1.27
	50	0.58	50	0.73
对甲苯胺	1	1.73	1	1.99
	10	0.71	10	1.04
	50	0.37	50	0.6
邻甲苯胺	1	2.17	1	1.63
	10	0.85	10	0.76
	50	0.52	50	0.33
2,4-二甲苯胺	1	1.77	1	2.06
	10	0.58	10	0.3
	50	0.53	50	0.29
4-硝基苯胺	1	1.71	1	0.85
	10	1.38	10	1.23
	50	0.39	50	0.71
2-萘胺	1	0.39	1	1.24
	10	0.56	10	0.22
	50	0.63	50	0.68
4-氯苯胺	1	0.86	1	0.46
	10	0.96	10	0.65
	50	0.38	50	0.88
3-硝基苯胺	10	3.15	10	4.21
	50	1.43	50	1.79
2,6-二甲苯胺	1	2.29	1	1.96
	10	0.8	10	0.5
	50	0.17	50	0.31
3-氯苯胺	1	1.74	1	2.04
	10	1.14	10	1.02
	50	0.26	50	0.48
2-硝基苯胺	10	1.93	10	3.22
	50	2.59	50	3.86
3,3-二氯联苯胺	1	1.57	1	1.56
	10	1.64	10	0.41
	50	0.36	50	0.69
2,6-二乙基苯胺	1	0.36	1	0.49
	10	0.43	10	0.34
	50	0.39	50	0.31
2-甲基-6-乙基苯胺	1	1.68	1	2.36
	10	0.53	10	0.6
	50	0.33	50	0.69

表5 17种化合物的重现性

4. 总结

本文建立了三重四极杆液质联用仪（TSQ Quantis）分析17种苯胺类化合物的检测方法。由实验结果可以看出，基于Thermo Scientific™ TSQ Quantis™建立的检测方法不仅具有优异的灵敏度和线性范围，同时具备良好的重现性，符合生态环境部标准。本方法可用于苯胺类物质的日常分析检测。

5. 参考文献

[1]. HJ 1048-2019 水质 17种苯胺类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法.



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com