

气相色谱法测定水中微量芳香胺类

赵倩雪 包志成

(中国科学院生态环境中心, 北京)

提要 描述了水中微量芳香胺的气相色谱分析方法。经一系列萃取、分离后, 水样中的胺类最后转移至有机相中。加七氟丁酸酐进行衍生, 衍生物经pH7的磷酸盐缓冲液洗涤后进行GC/ECD分析。不同胺类的最低检出浓度约为10~48ppt。当胺加入量在2.5~120ppb时, 方法的回收率在68.8~92.4%之间, 最大相对标准偏差小于10%。

关键词: 苯胺; 芳胺; 气相色谱法。

芳胺是水中广泛分布的污染物质, 主要来源于染料、制革、皮毛染色、印刷及涂料工业中的废物排放。某些胺类, 例如 β -萘胺、联苯胺、3,3'-二氯联苯胺等是公认的致癌物质, 需要进行极其微量的测定。但是不同胺类的异构体, 又具有截然不同的毒性特征及毒性强度。因此有必要发展一个灵敏而又特效的分析方法, 用于水中芳胺的测定。采用衍生程序, 将亲电子基团引入胺类分子, 然后再用GC/ECD方法进行测定无疑最符合上述要求。其中又以含氟衍生剂的应用最为普遍^[1-4], Skarping等^[1,2]研究了芳胺在有机相中与五氟丙酸酐、七氟丁酸酐等衍生剂的反应与色谱分离, 但没有用于实际水样测定。而将胺类定量转移至有机相中, 并与干扰物质分离又是该物质测定的重要前提。本方法在Skarping工作基础上采用七氟丁酸酐做衍生剂, 结合美国EPA联苯胺分析方法^[5], 发展了一个水中微量芳香胺的色谱分析方法, 并进行了不同胺类测定的尝试。

一、实验部份

(一) 仪器和试剂

1. 仪器: 配以⁶³Ni源ECD检测器的日立663-50型色谱仪及岛津Chromatopac C-R1B微处理机用于色谱分析中数据处理、石英毛细管柱OV-101、25m $\times$ 0.22mm i.d. 及 SE-5430m $\times$ 0.27mm i.d. (北京石油科学研究院产品) 用于芳胺的

鉴定和分离。

2. 试剂: 甲苯、乙腈、硫酸、氢氧化钠、磷酸二氢钠皆为二级试剂。七氟丁酸酐为东京化成的产品, 芳胺为市售纯品, 通常配成1mg/ml溶液, 使用时用甲苯稀释。磷酸盐缓冲液: 30g氢氧化钠溶于20ml水中, 另取27.2g磷酸二氢钠溶于200ml蒸馏水中。用氢氧化钠溶液调节磷酸二氢钠溶液为pH=7。

(二) 样品测定

取水样50ml, 调节溶液至中性, 用20ml甲苯萃取、弃去水相, 有机相用10ml 2N硫酸溶液反萃取、弃去有机相。水相用5N氢氧化钠溶液中和, 再用10ml甲苯萃取。萃取液经无水硫酸钠干燥后收集于具塞比色管中, 加10 μ l七氟丁酸酐, 摇动1min使衍生反应进行完全, 放置5min, 加入2ml磷酸盐缓冲液洗涤。甲苯转移至含无水硫酸钠的10ml离心管中, 然后进样分析。以OV-101 25m $\times$ 0.22mm i.d. SE-54 30m $\times$ 0.27mm i.d. 石英毛细管柱对水样中的芳胺类定性, 与标准物峰面积相比进行定量。

色谱条件如下:

柱温: 150°C保持10min, 然后以6°C/min程序升温至240°C, 保持20min。

检测: 280°C 汽化室: 240°C

载气: 高纯氮 10ml/min 分流比1:10

尾吹: 35ml/min

进样: 2 μ l

标准芳胺色谱图见图1, 水样中芳胺的测定结果见表1、图2。

水样中芳胺测定 表 1

水样	含量 (ppm)	化合物	苯胺	间-氯苯胺	2,3-二氯苯胺	间-硝基苯胺	联苯胺
			苯胺	氯苯胺	氯苯胺	硝基苯胺	胺
北京染料厂污水处理场进水	19.8	0.42	0.14	0.74	1.01		
北京染料厂污水处理场出水	10.8	0.23	0.14	0.34	0.20		
通惠河大闸	0.28	0.02	—	—	—		
通惠河大桥	0.32	0.03	—	—	—		

采样日期：1986年10月15日

二、结果和讨论

(一) 样品的前处理

采用本方法测定水中芳胺时，必须考虑到水样中其它物质如酚类、六六六、DDT等的干扰，因为这些物质在水中的分布比胺类还要广泛，并在ECD检测器上具有较高的响应值。本法首先在中性溶液用甲苯萃取，然后用稀硫酸反萃取，可使中性物质及酸性有机物质如有机氯农药及酚类化

合物与胺类分离，从而达到较高的净化程度。

(二) 衍生剂用量及反应时间

在胺含量为0.3~0.6ppm的10ml甲苯溶液中，分别加入七氟丁酸酐10 μ l、20 μ l、30 μ l、40 μ l。衍生后进行峰高测量，所得结果基本相同。表明衍生剂用量对衍生反应影响不大，10 μ l七氟丁酸酐已经足够。同时在10 μ l衍生剂作用的情况下，采用不同的反应时间1min、5min、10min、20min，然后测量芳胺峰高。其结果表明衍生反应时间的长短不影响芳胺的测定结果。因此，确定衍生反应时间为1min。

(三) 方法的回收率及最低检测浓度

1. 苯胺、间-氯苯胺、间-硝基苯胺、 α -萘胺、 β -萘胺及4-氨基联苯的回收率

以稀释后的通惠河水为基质，研究了上述胺类的回收率。取10ml甲苯于10ml比色管中，加入已知量的苯胺，用10 μ l七氟丁酸酐进行衍生。用2ml磷酸盐缓冲液洗涤，甲苯相转移至含少许无水硫酸钠的具塞离心管中，干燥后进样，测量各芳胺的峰面积，作为回收率的标准。另取稀释后通惠河水样50ml于分液漏斗中，调节pH为中性，加入等量的胺类试样，按前述样品测定方法进行的操作，所得结果与前述标准比较，作为方法的回收率。结果见表2。

由表2可知，当胺的浓度为40~110ppb时，方法的回收率为71.1~96.8%，最大相对标准偏差小于7%；当胺浓度为2.5~7.5ppb时，方法的回收率为63.7~96.6%，最大相对标准偏差为8.9%。

2. 联苯胺、3,3'-二氯联苯胺的回收率

按前述方法进行回收率测定时，联苯胺及3,3'-二氯联苯胺的回收率极低，尤其是这两种化合物的低浓度回收率更差，几乎从色谱图上消失。采用极性较大的二氯甲烷做萃取剂，或者加入还原剂亚硫酸钠以防止胺类氧化，都没有效果。经过反复实验，发现在避光的情况下，联苯胺及3,3'-二氯联苯胺可以得到比较理想的回收率，结果见表2。由表2可知，当浓度为40~120ppb时，回收率为69.5~83.6%，最大

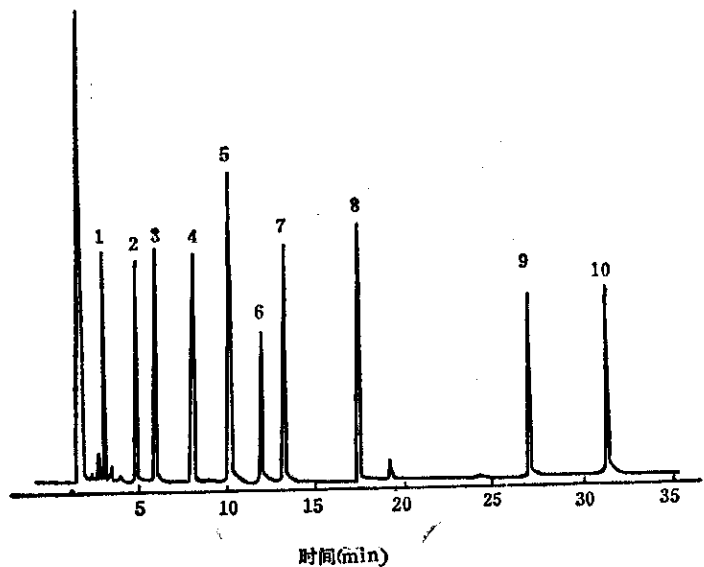


图 1 标准芳胺色谱图

1—苯胺 3.8min, 2—m-氯苯胺 5.7min, 3—2,3-二氯苯胺 6.9min, 4—3,5-二氯苯胺 8.5min, 5—m-硝基苯胺 10.1min, 6— α -萘胺 11.3min, 7— β -萘胺, 8—4-氨基联苯 17.45min, 9—联苯胺 26.9min, 10—3,3'-二氯联苯胺 31.2min

芳 胺 回 收 率

表 2

化 合 物	水中 浓度 (ppb)	回 收 率 (%)			相对标准 偏差 (%)	化 合 物	水中 浓度 (ppb)	回 收 率 (%)			相对标准 偏差 (%)
		最低	最高	平均				最低	最高	平均	
苯 胺	40.0	71.1	85.1	79.8	6.79	β -萘胺	110	86.1	95.8	92.2	3.5
	2.50	67.8	88.5	79.2	6.33		6.75	73.7	93.1	82.4	8.9
<i>m</i> -氯苯胺	40.0	77.2	96.8	88.7	6.86	4-氨基联苯	40.0	78.2	92.9	86.1	6.0
	2.50	77.6	96.4	89.3	7.35		7.5	71.2	83.0	76.8	4.7
<i>m</i> -硝基苯胺	108	77.1	91.3	82.0	5.79	联 苯 胺	120	69.5	92.5	78.3	9.4
	6.75	63.7	77.6	68.8	6.58		12.0	68.2	86.0	78.2	9.7
α -萘胺	80.0	79.5	94.4	88.6	6.6	3,3-二氯联苯胺	40	75.6	88.8	83.6	6.7
	5.0	77.8	92.4	89.1	5.9		7.5	86.8	98.4	91.0	4.8
平 均						83.4					

实验次数8~9次

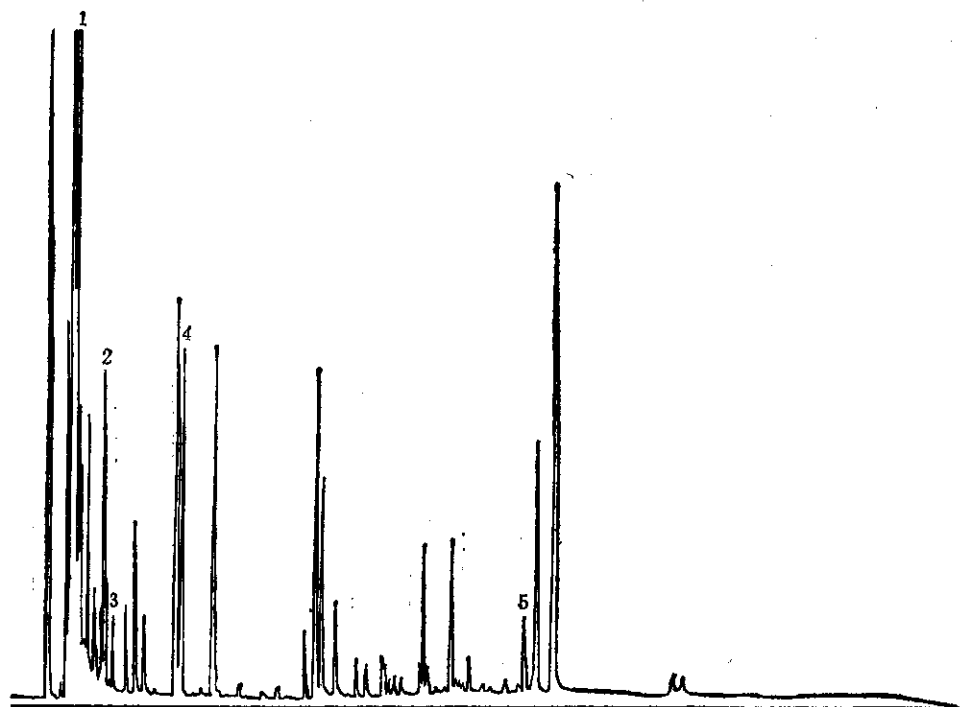


图 2 染料厂水样测定图

1—苯胺; 2—*m*-氯苯胺; 3—2,3-二氯苯胺; 4—间-硝基苯胺; 5—联苯胺

相对标准偏差为9.4%; 当浓度为7.5~12ppb时回收率为68.2~98.4%,最大相对标准偏差为9.7%。

3,2,3-二氯苯胺、3,5-二氯苯胺的回收率

按前述实验方法, 2,3-二氯苯胺及3,5-二氯苯胺的回收率极低, 前者仅有12.6%, 后者也只有31.8%。检查发现, 在用2*N*硫酸溶液进行反萃取

时, 大部份的氯代胺类仍然留在甲苯溶液中。由于回收率较低, 故未进行多次反萃取以提高回收率的实验。

根据前述试验条件, 检查了本方法的最低检测浓度, 以50ml水样计算, 各种胺的最低检测浓度为0.1~0.5ppb。但本方法水样浓缩仅有5倍, 如

将10ml萃取液浓缩至1 ml进样分析时, 则本法的最低检测浓度为10~48ppt。

三、结 论

采用七氟丁酸酐作为衍生剂进行芳胺的色谱测定具有灵敏度较高的优点, 而样品的多次萃取处理, 又大大提高了方法的选择性。本方法适于水中微量芳胺的测定。

参 考 文 献

[1] Skarping, G. et al., J. Chromatog,

267, 315 (1983) .

[2] Skarping, G. et al., *ibid*, 270, 207 (1983) .

[3] Patrianakos, C., Hoffmann, D., J. Anal. Toxicol., 3(4), 150 (1979) .

[4] De Kok A. et al., J. Chromatng., 288, 71 (1984) .

[5] EPA Test Methods, Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater, Benzidines-Method, pp.605, 1982.

GAS CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR DETERMINATION OF TRACE AROMATIC AMINES

Zhao Qianxue

Bao Zhicheng

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

A gas chromatographic method for analysis of trace aromatic amines in aqueous samples was described. After a series of extractions, amines were separated from other organic compounds, derivatized with heptafluorobutyric anhydride in toluene and analyzed by GC with electron capture detector. The recovery for different amines at the levels of 2.5 to 120 ppb was from 68.8 to 92.4 per cent with a maximum relative standard deviation of 9.4 per cent and the method detection limits were from 10 to 48 ppt depending upon individual amines.

Key words, Aniline, Aromatic amine, Gas Chromatography