

UPLC-MS/MS直接进样快速测定水体中41种初级芳香胺

王璐, 贺泽英, 孙小杰, 史小萌, 何沛桥, 王策, 刘潇威

引用本文:

王璐, 贺泽英, 孙小杰, 等. UPLC-MS/MS直接进样快速测定水体中41种初级芳香胺[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 2098-2104.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0082>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

汽爆预处理对废弃烤后烟叶产甲烷潜力的影响

黄弘毅, 薛寒光, 李超, 黎娟, 王冠华, 邵思

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1854-1861 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0310>

碱预处理稻秆与猪粪混合厌氧发酵特性研究

付嘉琦, 夏嵩, 陈小平, 付尹宣, 晏恒, 吴九九

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1255-1261 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1498>

蒸汽爆破/氧化钙联合预处理对水稻秸秆厌氧干发酵影响研究

王星, 李强, 周正, 贺静, 邓雅月, 张敏, 尹小波

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 394-400 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1387>

重金属Pb与抗生素对发光菌的联合毒性研究

李孟涵, 贺子琪, 苗家赫, 王凤贺

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 1925-1936 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0103>

不同温度下NaOH-绿氧联合预处理对麦秆厌氧发酵的影响

黎雪, 张彤, 邹书珍, 杨改河, 王晓娇, 韩新辉, 任广鑫

农业环境科学学报. 2015(9): 1812-1821 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.09.026>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王璐, 贺泽英, 孙小杰, 等. UPLC-MS/MS 直接进样快速测定水体中 41 种初级芳香胺[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 2098–2104.

WANG Lu, HE Ze-ying, SUN Xiao-jie, et al. Rapid determination of 41 primary aromatic amines in water by ultra high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry with direct injection[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(9): 2098–2104.



开放科学 OSID

UPLC-MS/MS 直接进样快速测定水体中 41 种初级芳香胺

王璐¹, 贺泽英¹, 孙小杰², 史小萌¹, 何沛桥¹, 王策¹, 刘潇威^{1*}

(1. 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室/农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. SCIEX 公司, 上海 200335)

摘要:建立了直接进样同时测定水体中 41 种初级芳香胺化合物的超高效液相色谱-串联质谱方法(UPLC-MS/MS)。样品不净化,直接过 0.22 μm 滤膜上机检测。采用 Phenomenex Kinetex F5 液相色谱柱(3 mm $\times$ 100 mm, 2.6 μm)进行分离,以 0.05% 甲酸水溶液-甲醇作为流动相进行梯度洗脱,流速为 0.45 mL $\cdot$ min⁻¹。采用正离子模式电喷雾电离(ESI⁺),多反应监测(MRM)模式检测,标准曲线外标法定量。结果表明,41 种初级芳香胺化合物在 0.08~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内线性良好,相关系数为 0.989 9~0.999 8,检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 0.01~0.15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.04~0.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。3 个不同浓度水平下,相对标准偏差(RSD)为 2.31%~7.90%,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度加标水平下,回收率在 64.2%~110.3%,其中 39 种化合物的回收率>80%。该方法简便快捷、目标物覆盖范围广、准确度和灵敏度高,适用于水体样品中初级芳香胺化合物的测定。

关键词:水体;初级芳香胺;苯胺;液质联用

中图分类号:X832 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)09-2098-07 doi:10.11654/jaes.2020-0082

Rapid determination of 41 primary aromatic amines in water by ultra high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry with direct injection

WANG Lu¹, HE Ze-ying¹, SUN Xiao-jie², SHI Xiao-meng¹, HE Pei-qiao¹, WANG Ce¹, LIU Xiao-wei^{1*}

(1. Key Laboratory of Environmental Factor Control for Agro-product Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. SCIEX, Shanghai 200335, China)

Abstract: A ultra high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometric (UPLC-MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of 41 primary aromatic amines (PAAs) in water. The samples were not purified, and were filtered through a 0.22 μm microporous membrane. The target compounds were separated on a Phenomenex Kinetex F5 (3 mm $\times$ 100 mm; 2.6 μm) column by gradient elution using 0.05% formic acid–methanol as the mobile phase at a flow rate of 0.45 mL $\cdot$ min⁻¹. The MS/MS analysis was performed with an electrospray ion source in positive mode under multiple reaction monitoring mode, and the calibration curve was used for quantification. The results showed that there were good linear relationships for the 41 PAAs in the concentration range of 0.08~50.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and their correlation coefficients (r^2) were between 0.989 9~0.999 8. The limits of detection and limits of quantitation were in the ranges of 0.01~0.15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 0.04~0.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The relative standard deviations for the 41 prohibited compounds at three spiked levels were in the range of 2.31%~7.90%. At the 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ level, the recoveries of 39 compounds among the 41 PAAs were above 80%. With simple pretreatment, a wide target range, high accuracy, and high sensitivity, the method is suitable for the analysis of PAAs in water.

Keywords: water; primary aromatic amines; aniline; liquid chromatography–tandem mass spectrometry

收稿日期:2020-01-19 录用日期:2020-04-29

作者简介:王璐(1981—),男,吉林四平人,高级工程师,主要从事农业环境及农产品中有机污染物检测技术研究。E-mail:wanglu@caas.cn

*通信作者:刘潇威 E-mail:xwliu2006@163.com

初级芳香胺(Primary aromatic amines, PAAs)是一类典型的有毒有害化合物,其中最简单的形式是苯胺。苯胺类化合物系指苯胺分子中的氢原子被其他功能团取代后形成的一类化合物,是染料工业的重要原料,其被广泛应用于印染、橡胶、制药、油漆、农药和人造树脂等工业生产中。环境中所含的苯胺类化合物主要来自制药和染料工作废水、含有硝基苯的矿山酸性废水在有锌粉和铜盐存在的条件下生成的废水、有色金属选矿厂废水等。苯胺类化合物能通过呼吸道、皮肤、肠道等途径进入人体,其不仅能使氧合血红蛋白变为高铁血红蛋白从而降低血液的载氧能力,使组织细胞缺氧而窒息,造成中枢神经系统、心血管系统和其他脏器损伤,而且还具有较强的致癌作用^[1]。美国于1976年公布清洁水法,将联苯胺纳入129种优先监测污染物列表^[2],我国现行的地表水环境质量标准中,将苯胺和联苯胺列为集中式生活饮用水地表水源地特定项目^[3]。因此,建立一种快速便捷、灵敏准确的水中多种初级芳香胺同时测定的分析方法,对监控环境中初级芳香胺的排放具有重要的现实意义。

近年来,针对水样中苯胺类化合物检测技术的研究越来越多,检测方法日臻成熟,目前主要有分光光度法^[4-5]、荧光光度法^[6-7]、毛细管电泳法^[8]、气相色谱法^[9-11]、液相色谱法^[12]、质谱联用法^[13-14]等,另外前处理技术与仪器设备联用的方法也有报道,如吹扫捕集与色谱及质谱联用方法^[15]、固相微萃取与色谱及质谱联用方法^[16-17]等。不同的检测方法在灵敏度、前处理复杂程度、分析时间长短等方面有着各自的优势和不足,并且均在不断地改进与发展。本文探讨建立了一种使用高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪,采用直接进样方式快速测定水体中41种初级芳香胺化合物的检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及材料

Qtrap 4500 串联质谱系统和 ExionLC 液相色谱(美国 SCIEX 公司);Phenomenex Kinetex F5 液相色谱柱(五氟苯基固定相,2.6 μm ,3 mm $\times$ 100 mm,博纳艾杰尔公司);甲醇(色谱纯,Fisher);甲酸(色谱纯,Aladdin);实验用水为实验室一级水;0.22 μm 滤膜(美国 PALL);41 种初级芳香胺化合物标准品(天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

根据41种初级芳香胺化合物的纯度和标准溶液

配制体积,准确称取一定量标准品,用甲醇溶解并定容后,制备成浓度为100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备溶液。准确吸取一定量各初级芳香胺化合物标准储备溶液,混匀并用甲醇定容后,制备成不同浓度的初级芳香胺化合物混合标准工作溶液。

1.2.2 实验样品制备

通过向实验用水中定量添加初级芳香胺化合物混合标准工作溶液制备实验样品。

1.2.3 样品前处理方法

实验样品混合均匀后,过0.22 μm 滤膜,直接上机测定。

1.3 仪器条件

1.3.1 液相色谱条件

流动相 A 为0.05% 甲酸水溶液,流动相 B 为甲醇,流速为0.45 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program

时间Time/min	流动相 A Mobile phase A/%	流动相 B Mobile phase B/%
0	90	10
5	10	60
7	5	95
8	5	95
8.1	90	10
12	90	10

1.3.2 质谱条件

离子源:电喷雾离子源(ESI⁺);离子源温度:600 $^{\circ}\text{C}$;离子化电压:2 000 V;气帘气压力:30 psi(1 psi=6.895 kPa);喷雾气压力:9 psi;雾化气(GS1)压力:40 psi;辅助气(GS2)压力:50 psi;检测方式:多反应监测(MRM)。41种初级芳香胺多重反应监测的串联质谱条件见表2。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择

本实验中,初级芳香胺化合物数量较多,极性分布范围较宽,间苯二胺、苯胺等化合物极性较强,故需对色谱柱进行优化选择,以确保各化合物既有良好的保留行为以及峰型,又有较好的分离效果。选择 Phenomenex Omega、Phenomenex Kinetex F5 和 Waters HSS T3 这3款针对极性化合物检测常用的液相色谱柱进行对比发现,采用五氟苯基丙基固定相的 Kinetex

表2 41种初级芳香胺多重反应监测的串联质谱条件

Table 2 UPLC/ESI-MS/MS parameters for 41 PAAs in MRM mode

序号 No.	化合物 Compound	保留时间 RT/min	四极杆1 Q1/($m \cdot z^{-1}$)	四极杆3 Q3/($m \cdot z^{-1}$)	去簇电压 DP/V	碰撞能量 CE/eV
1	aniline 苯胺	1.42	94.1	77*/51	50	27/39
2	o-toluidine 邻甲苯胺	2.36	108	91.1*/93	50	22/23
3	p-toluidine 对甲苯胺	3.99	108	91*/65	50	24/37
4	m-phenylenediamine 间苯二胺	1.02	109	92*/65	50	21/30
5	o-phenylenediamine 邻苯二胺	2.36	109	92*/65	50	21/30
6	4-nitroaniline 4-硝基苯胺	5.89	139	122*/92	50	18/27
7	3-nitroaniline 3-硝基苯胺	5.01	139	93*/76	50	26/37
8	2-nitroaniline 2-硝基苯胺	4.23	139	121*/91	50	17/23
9	2,6-diethylaniline 2,6-二乙基苯胺	4.56	150	105*/91	50	26/33
10	2-methyl-6-ethylaniline 2-甲基-6-乙基苯胺	4.67	136	91*/117	50	29/27
11	2,4-dimethylaniline 2,4-二甲基苯胺	3.52	122	77.1*/105.1	50	35/23
12	2,6-dimethylaniline 2,6-二甲基苯胺	4.43	122	77.1*/105.1	50	35/33
13	2,4-diaminotoluene 2,4-二氨基甲苯	1.08	123.1	106.1*/77.1	50	20/38
14	2,6-diaminotoluene 2,6-二氨基甲苯	1.25	123.1	106.1*/77.1	50	20/38
15	o-anisidine 邻茴香胺	2.22	124.1	109.1*/65	50	22/30
16	4-chloroaniline 4-氯苯胺	3.80	128.1	93.1*/75	50	24/24
17	3-chloroaniline 3-氯苯胺	4.40	128.1	93.1*/111	50	24/18
18	2,4,5-trimethylaniline 2,4,5-三甲基苯胺	5.99	136	91.1*/121.1	50	31/21
19	p-cresidine 对甲酚	3.61	138	123.1*/78	50	21/36
20	4-methoxy-1,3'-phenylenediamine 4-甲氧基-1,3'-苯二胺	3.62	139	124.1*/108.1	50	21/24
21	2-naphthylamine 2-萘胺	4.87	144	127*/77.1	50	32/45
22	4-aminobiphenyl 4-氨基联苯	6.00	170	152*/153.1	50	38/26
23	2-aminobiphenyl 2-氨基联苯	6.74	170	152*/153.1	50	38/26
24	4,4'-diaminobiphenyl 4,4'-二氨基联苯	1.84	185	168.1*/167	50	40/34
25	4-aminoazobenzene 4-氨基偶氮苯	7.29	198	77.1*/105.1	50	24/19
26	bis-(4-aminophenyl)methane 双(4-氨基苯基)甲烷	2.03	199	106.1*/77	50	33/50
27	4,4'-oxydianiline 4,4'-氧二苯胺	1.73	201	108.1*/184	50	26/25
28	3,3'-dimethylbenzidine 3,3'-二甲基联苯胺	4.03	213	180*/196.1	50	44/26
29	4,4'-diaminodiphenylsulfide 4,4'-二氨基二苯硫醚	5.05	217	124*/200	50	25/25
30	o-aminoazotoluene 邻氨基偶氮甲苯	7.96	226	91*/121.1	50	25/30
31	4,4'-diamino-3,3'-dimethylphenylmethane 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基苯甲烷	4.06	227	120.1*	50	32
32	3,3'-dimethoxybenzidine 3,3'-二甲氧基联苯胺	4.11	245.1	230.1*/187.1	50	27/45
33	3,3'-dichlorobenzidine 3,3'-二氯联苯胺	7.39	253.1	217.1*/182.1	50	29/36
34	4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) 4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)	7.45	267	231.1*/140.1	50	27/45
35	3-amino-4-methylbenzamide 3-氨基-4-甲基苯甲酰胺	2.18	151	108.1*/93	50	19/33
36	3-chloro-4-methoxyaniline 3-氯-4-甲氧基苯胺	3.23	158	123.1*/80.1	50	23/41
37	5-chloro-2-methoxyaniline 5-氯-2-甲氧基苯胺	5.96	158	143*/108.1	50	23/32
38	1,5-diaminonaphthalene 1,5-二氨基萘	1.72	159	115.1*/143.1	50	40/28
39	4-chloro-2,5-dimethoxyaniline 4-氯-2,5-二甲氧基苯胺	5.96	188	173.1*/130	50	21/38
40	3-amino-p-anisanilide 3-氨基对茴香内脂	3.64	243	212.1*/227	50	29/23
41	2-methoxy-4-nitroaniline 2-甲氧基-4-硝基苯胺	6.00	169	152*/122.1	50	18/27

注:*为定量离子
Note: "*" is quantitative ion.

F5 色谱柱对 41 种化合物均有较好的色谱保留和分离效果(图 1),同时也能有效分离 4 对同分异构体(序号分别为 11-12、13-14、22-23 和 36-37),因此最终选择了 Kinetex F5 色谱柱作为本实验的分离色谱柱。

2.1.2 流动相的选择

基于初级芳香胺化合物稍溶于水、易溶于有机溶剂的理化性质,本实验考察了甲醇-水和乙腈-水两个液相色谱常用流动相体系。通过灵敏度实验,发现在甲醇体系里,所有化合物灵敏度均优于在乙腈的体系中,故而选择甲醇作为洗脱相。实验发现,流动相中甲醇初始比例的不同对极性较强的化合物灵敏度有非常大的影响,甲醇含量越高,化合物的灵敏度越高,但同时造成部分同分异构体不能完全分离。因此,在兼顾灵敏度和分离度的前提下,选择了 10% 的甲醇作为流动相的初始比例。同时,考虑到质谱正离子模式下,甲酸可使化合物形成 $[M+H]^+$ 峰,有助于促进离子化,提高分析灵敏度,因此实验比较了 0、0.01%、0.05%、0.1% 和 0.2% 5 个不同浓度甲酸溶液对化合物灵敏度的影响,结果发现甲酸浓度为 0.05% 时,所有化合物的响应值均已能够满足方法定量限的要求(图 1),因此最终固定水中甲酸浓度的添加水平为 0.05%。

2.2 质谱条件的优化

本实验采集模式为多反应监测(MRM)模式,通过全扫描模式确定 41 种初级芳香胺化合物的保留时间及高强度的一级离子,选择高强度一级离子作为母离子,分别对其进行不同碰撞能量的电离轰击试验,通过主要离子碎片的相对离子丰度确定最佳碰撞能量。各组分保留时间及 MRM 条件见表 3。同时,为

了获得最佳的灵敏度,本实验对离子源参数部分进行了详细优化,在进行离子源喷雾电压优化时发现,不同电压下,41 种芳香胺化合物的灵敏度有较大差异。最终发现,当电压设定为 2 000 V 时,所有化合物的灵敏度都是最佳,见图 1。

2.3 方法学验证

针对建立的检测方法开展添加回收率实验,添加浓度为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结果表明,41 种初级芳香胺化合物的回收率范围为 64.2%~110.3%,其中 39 种化合物的回收率 >80%。另外,通过在实际空白水体样品中添加浓度分别为 0.1、5、20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的初级芳香胺化合物标准品,开展方法重现性实验。实验结果显示,41 种初级芳香胺化合物的相对标准偏差(RSD)均在 2.31%~7.90%。同时,不同时间下测得 41 种初级芳香胺化合物的日间重现性(相对标准偏差 RSD)均在 2.60%~8.11%。表明本方法具有良好的准确性和重现性,能够满足水体中初级芳香胺化合物的测定要求。

本方法在 $0.08 \sim 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内具有良好的线性,41 种初级芳香胺的相关系数为 0.989 9~0.999 8。取 3 倍和 10 倍信噪比所对应的初级芳香胺浓度作为方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),41 种化合物的 LOD 和 LOQ 分别在 $0.01 \sim 0.15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.04 \sim 0.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内。

2.4 实际样品验证

采集北京地区 10 个不同的地表水样品进行测定,均未检出 41 种初级芳香胺化合物,说明目前该地区尚未受到此类化合物的污染,日后将进一步扩大采样范围,对地表水源进行此类化合物的筛查分析研究。

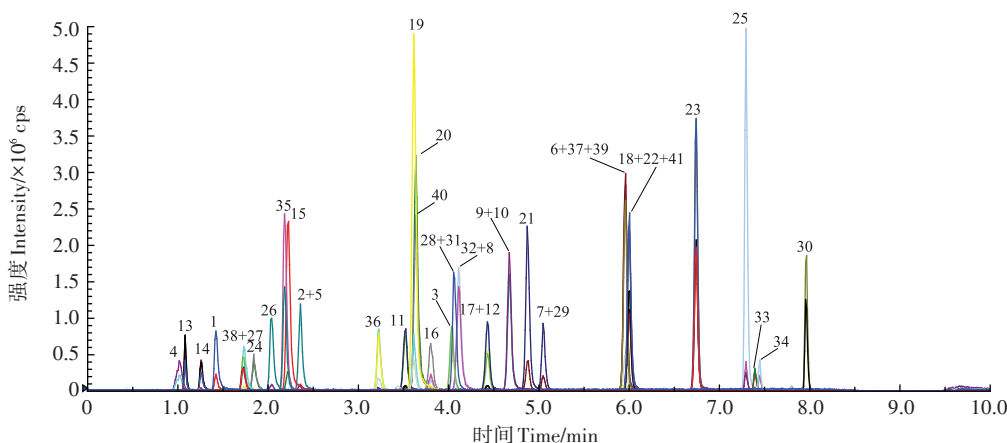


图 1 41 种初级芳香胺总离子流图(0.05% 甲酸、离子源喷雾电压 2 000 V 条件下)

Figure 1 TIC of 41 PAAs(0.05% formic acid, ion source spray voltage 2 000 V)

表3 41种初级芳香胺化合物准确度和重现性实验结果
Table 3 Experimental results on the accuracy and reproducibility of 41 PAAs

序号 No.	化合物 Compound	准确度 Accuracy			重现性 Reproducibility					
		添加浓度 Spiked: 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			添加浓度 Spiked: 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		添加浓度 Spiked: 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		添加浓度 Spiked: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
		平均值 Average/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery /%	相对标准偏差 RSD/%	回收率 Recovery/ %	相对标准偏差 RSD/%	回收率 Recovery/ %	相对标准偏差 RSD/%	回收率 Recovery/ %	相对标准偏差 RSD/%
1	aniline 苯胺	4.45	88.9	3.62	87.8	7.27	95.8	7.08	100.6	6.74
2	o-toluidine 邻甲苯胺	5.32	106.3	4.58	101.0	7.52	93.3	5.27	94.2	5.97
3	p-toluidine 对甲苯胺	4.16	83.2	3.92	75.5	6.43	94.4	2.86	93.0	4.12
4	m-phenylenediamine 间苯二胺	4.42	88.4	4.58	79.5	5.84	88.2	7.30	102.8	2.87
5	o-phenylenediamine 邻苯二胺	4.74	94.8	5.71	78.3	4.15	86.0	4.45	94.1	6.83
6	4-nitroaniline 4-硝基苯胺	4.24	84.7	6.20	101.7	3.92	88.6	4.03	90.0	5.23
7	3-nitroaniline 3-硝基苯胺	4.31	86.2	5.84	77.5	3.78	95.6	4.81	84.3	2.31
8	2-nitroaniline 2-硝基苯胺	4.99	99.7	6.65	96.0	7.65	92.4	6.77	98.1	5.85
9	2,6-diethylaniline 2,6-二乙基苯胺	5.40	108.0	5.46	88.0	4.04	84.4	6.23	99.7	7.21
10	2-methyl-6-ethylaniline 2-甲基-6-乙基苯胺	4.43	88.6	7.15	91.0	6.59	87.7	6.44	93.9	6.92
11	2,4-dimethylaniline 2,4-二甲基苯胺	4.14	82.9	6.38	89.7	5.75	87.1	5.42	92.2	6.32
12	2,6-dimethylaniline 2,6-二甲基苯胺	4.31	86.1	5.40	93.0	5.76	87.9	5.01	92.8	5.28
13	2,4-diaminotoluene 2,4-二氨基甲苯	4.38	87.5	6.58	90.8	5.06	89.6	6.28	98.4	7.50
14	2,6-diaminotoluene 2,6-二氨基甲苯	4.38	87.5	5.80	89.3	7.30	89.1	6.83	92.3	6.89
15	o-anisidine 邻茴香胺	5.25	105.0	3.86	85.5	6.98	79.0	6.81	89.3	7.55
16	4-chloroaniline 4-氯苯胺	4.04	80.7	7.34	80.3	6.37	92.5	7.90	95.6	6.53
17	3-chloroaniline 3-氯苯胺	4.48	89.7	7.31	97.3	5.95	75.8	6.48	93.4	6.60
18	2,4,5-trimethylaniline 2,4,5-三甲基苯胺	3.21	64.2	4.64	75.5	3.80	66.5	6.28	80.1	2.36
19	p-cresidine 对甲酚	5.51	110.1	2.51	100.8	7.82	100.3	5.30	90.2	5.80
20	4-methoxy-1,3'-phenylenediamine 4-甲氧基-1,3'-苯二胺	3.99	79.8	7.41	87.3	5.60	74.5	5.48	85.2	3.02
21	2-naphthylamine 2-萘胺	4.50	90.1	6.73	85.5	7.30	93.7	7.33	102.0	3.27
22	4-aminobiphenyl 4-氨基联苯	4.47	89.4	6.23	92.3	5.75	79.1	6.52	94.2	5.47
23	2-aminobiphenyl 2-氨基联苯	4.09	81.7	4.86	88.3	6.97	87.3	5.98	106.3	3.32
24	4,4'-diaminobiphenyl 4,4'-二氨基联苯	4.62	92.5	7.47	90.5	4.32	94.0	5.86	90.2	4.92
25	4-aminoazobenzene 4-氨基偶氮苯	4.78	95.6	5.37	99.5	5.25	93.6	6.49	98.0	7.30
26	bis-(4-aminophenyl)methane 双(4-氨基苯基)甲烷	4.20	83.9	5.82	96.3	4.93	95.8	4.74	101.1	4.42
27	4,4'-oxydianiline 4,4'-氧二苯胺	4.24	84.8	5.08	85.2	5.40	87.9	6.50	102.0	5.75
28	3,3'-dimethylbenzidine 3,3'-二甲基联苯胺	4.30	85.9	6.05	78.8	5.50	103.1	3.37	101.1	2.62
29	4,4'-diaminodiphenylsulfide 4,4'-二氨基二苯硫醚	4.21	84.2	6.29	100.0	5.60	90.8	4.46	99.8	5.65
30	o-aminoazotoluene 邻氨基偶氮甲苯	5.05	100.9	2.56	91.8	5.91	95.1	7.79	96.5	7.71
31	4,4'-diamino-3,3'-dimethylphenylmethane 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基苯甲烷	5.39	107.8	4.86	84.0	6.87	96.6	7.72	101.8	3.90
32	3,3'-dimethoxybenzidine 3,3'-二甲氧基联苯胺	5.29	105.8	7.01	83.0	6.10	89.9	7.74	90.3	7.79
33	3,3'-dichlorobenzidine 3,3'-二氯联苯胺	5.25	105.1	5.82	79.2	7.73	76.9	3.27	104.2	4.30
34	4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) 4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)	5.12	102.4	2.28	90.8	7.45	89.4	5.32	100.5	6.78
35	3-amino-4-methylbenzamide 3-氨基-4-甲基苯甲酰胺	4.65	93.0	7.73	97.0	7.04	86.9	4.96	100.8	7.67
36	3-chloro-4-methoxyaniline 3-氯-4-甲氧基苯胺	4.76	95.1	5.94	72.0	6.71	98.4	7.74	87.8	7.45
37	5-chloro-2-methoxyaniline 5-氯-2-甲氧基苯胺	5.05	100.9	7.11	97.7	6.52	92.0	3.96	89.6	3.48
38	1,5-diaminonaphtalene 1,5-二氨基萘	4.93	98.5	6.01	92.3	4.75	94.9	7.52	88.1	4.68
39	4-chloro-2,5-dimethoxyaniline 4-氯-2,5-二甲氧基苯胺	5.40	107.9	6.19	87.7	6.41	98.0	6.09	106.0	2.34
40	3-amino-p-anisanilide 3-氨基对茴香内脂	5.51	110.3	4.22	87.5	5.89	97.7	5.23	99.6	4.34
41	2-methoxy-4-nitroaniline 2-甲氧基-4-硝基苯胺	4.07	81.4	6.76	89.7	7.30	100.7	5.88	96.5	4.80

表4 41种初级芳香胺化合物线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 4 Linear range, correlation coefficient, LOD and LOQ of 41 PAAs

序号 No.	化合物 Compound	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	aniline 苯胺	$y=1.905\times 10^6x+1.604\times 10^5$	0.996 2	0.08	0.20
2	o-toluidine 邻甲苯胺	$y=2.12\times 10^6x+14\ 137$	0.998 1	0.05	0.10
3	p-toluidine 对甲苯胺	$y=2.39\times 10^6x+11\ 145$	0.990 5	0.05	0.10
4	m-phenylenediamine 间苯二胺	$y=1.329\times 10^6x+10\ 356$	0.999 8	0.05	0.10
5	o-phenylenediamine 邻苯二胺	$y=1.112\times 10^6x+14\ 220$	0.998 1	0.08	0.20
6	4-nitroaniline 4-硝基苯胺	$y=2.321\ 4\times 10^6x+31\ 224$	0.992 4	0.08	0.20
7	3-nitroaniline 3-硝基苯胺	$y=2.123\ 1\times 10^6x+3\ 491$	0.993 9	0.08	0.20
8	2-nitroaniline 2-硝基苯胺	$y=1.007\times 10^6x+10\ 001$	0.999 2	0.08	0.20
9	2,6-diethylaniline 2,6-二乙基苯胺	$y=6.002\times 10^6x+6\ 113$	0.998 0	0.05	0.10
10	2-methyl-6-ethylaniline 2-甲基-6-乙基苯胺	$y=5.321\ 9\times 10^6x+5\ 681$	0.999 5	0.08	0.20
11	2,4-dimethylaniline 2,4-二甲基苯胺	$y=1.784\ 0\times 10^6x+8\ 177$	0.997 7	0.01	0.04
12	2,6-dimethylaniline 2,6-二甲基苯胺	$y=1.612\ 1\times 10^6x+25\ 871$	0.997 5	0.04	0.09
13	2,4-diaminotoluene 2,4-二氨基甲苯	$y=1.444\times 10^6x+23\ 110$	0.999 5	0.05	0.10
14	2,6-diaminotoluene 2,6-二氨基甲苯	$y=1.232\ 46\times 10^6x+20\ 386$	0.993 0	0.05	0.10
15	o-anisidine 邻茴香胺	$y=4.354\times 10^6x+3.007\ 8\times 10^4$	0.994 5	0.01	0.05
16	4-chloroaniline 4-氯苯胺	$y=1.146\ 5\times 10^6x+5\ 264$	0.998 7	0.01	0.05
17	3-chloroaniline 3-氯苯胺	$y=1.311\ 2\times 10^6x+6\ 578$	0.999 1	0.15	0.30
18	2,4,5-trimethylaniline 2,4,5-三甲基苯胺	$y=2.536\ 3\times 10^6x+25\ 932$	0.997 2	0.05	0.20
19	p-cresidine 对甲酚	$y=6.667\times 10^6x+3.307\text{e}4$	0.996 6	0.01	0.05
20	4-methoxy-1,3'-phenylenediamine 4-甲氧基-1,3'-苯二胺	$y=5.805\ 0\times 10^6x+2\ 242$	0.999 3	0.05	0.10
21	2-naphthylamine 2-萘胺	$y=2.580\ 1\times 10^6x+3\ 999.3$	0.999 1	0.01	0.05
22	4-aminobiphenyl 4-氨基联苯	$y=2.827\ 4\times 10^6x+8\ 232.5$	0.997 2	0.05	0.20
23	2-aminobiphenyl 2-氨基联苯	$y=3.833\ 4\times 10^6x+4.629\ 4\times 10^4$	0.989 9	0.05	0.20
24	4,4'-diaminobiphenyl 4,4'-二氨基联苯	$y=1.526\ 8\times 10^6x+13\ 989$	0.998 4	0.01	0.05
25	4-aminoazobenzene 4-氨基偶氮苯	$y=1.482\ 6\times 10^6x+7.47\times 10^5$	0.995 8	0.01	0.05
26	bis-(4-aminophenyl)methane 双(4-氨基苯基)甲烷	$y=3.049\ 4\times 10^6x+3.23\times 10^4$	0.998 0	0.02	0.06
27	4,4'-oxydianiline 4,4'-氧二苯胺	$y=2.238\ 3\times 10^6x+18\ 163$	0.998 7	0.01	0.05
28	3,3'-dimethylbenzidine 3,3'-二甲基联苯胺	$y=2.269\times 10^6x-8\ 183$	0.999 0	0.05	0.20
29	4,4'-diaminodiphenylsulfide 4,4'-二氨基二苯硫醚	$y=1.769\times 10^6x+9\ 944$	0.998 8	0.05	0.20
30	o-aminoazotoluene 邻氨基偶氮甲苯	$y=1.107\ 9\times 10^7x+4.681\ 7\times 10^5$	0.994 4	0.01	0.05
31	4,4'-diamino-3,3'-dimethylphenylmethane 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基苯甲烷	$y=3.467\ 9\times 10^6x+29\ 360$	0.995 5	0.01	0.05
32	3,3'-dimethoxybenzidine 3,3'-二甲氧基联苯胺	$y=2.607\ 6\times 10^6x+5.719\ 8\times 10^4$	0.995 5	0.10	0.30
33	3,3'-dichlorobenzidine 3,3'-二氯联苯胺	$y=6.535\ 1\times 10^6x+27\ 514$	0.999 2	0.05	0.20
34	4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) 4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)	$y=1.070\ 2\times 10^6x+4.756\ 8\times 10^4$	0.998 6	0.01	0.05
35	3-amino-4-methylbenzamide 3-氨基-4-甲基苯甲酰胺	$y=3.025\ 7\times 10^6x+27\ 540$	0.995 2	0.01	0.05
36	3-chloro-4-methoxyaniline 3-氯-4-甲氧基苯胺	$y=1.078\ 3\times 10^6x+3\ 546$	0.999 7	0.05	0.20
37	5-chloro-2-methoxyaniline 5-氯-2-甲氧基苯胺	$y=2.807\ 8\times 10^6x+26\ 640$	0.995 7	0.01	0.05
38	1,5-diaminonaphthalene 1,5-二氨基萘	$y=1.408\ 6\times 10^6x+2\ 846$	0.999 2	0.10	0.30
39	4-chloro-2,5-dimethoxyaniline 4-氯-2,5-二甲氧基苯胺	$y=3.681\times 10^6x+4.046\times 10^4$	0.992 3	0.01	0.05
40	3-amino-p-anisidine 3-氨基对茴香内脂	$y=2.269\times 10^6x+2.763$	0.996 2	0.10	0.30
41	2-methoxy-4-nitroaniline 2-甲氧基-4-硝基苯胺	$y=4.946\times 10^6x+2535\ 9$	0.995 6	0.01	0.05

3 结论

本研究建立了水体中41种初级芳香胺化合物的

UPLC-MS/MS快速检测方法。水体样品未经净化,直接过膜后超高效液相色谱-串联质谱仪检测。该方法线性关系良好,准确度和精密度高,分析时间短,通

量高,目标物覆盖范围广,操作极为简便。

参考文献:

- [1] Santo C B, Neuparth T, Martins I, et al. Ecological modelling and toxicity data coupled to assess population recovery of marine amphipod *Gammarus locusta*: Application to disturbance by chronic exposure to aniline[J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 163(1):60-70.
- [2] 张永吉. 美国颁布的129项污染物的优先监测方案[J]. 国外环境科学技术, 1983(3):35-39.
- ZHANG Yong-ji. Priority monitoring program for 129 pollutants issued by the United States[J]. *Foreign Environmental Science and Technology*, 1983(3):35-39.
- [3] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration of PRC, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of PRC. Environmental quality standards for surface water: GB 3838—2002[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [4] 杨晓芬, 赵美萍, 李元宗, 等. 水中苯胺类化合物的分光光度法测定[J]. 分析化学, 2002, 30(5):540-543.
- YANG Xiao-fen, ZHAO Mei-ping, LI Yuan-zong, et al. Spectrophotometric method for the determination of aniline in water[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 30(5):540-543.
- [5] 陈海洋, 包淑珺. 重氮偶合分光光度法测定水中苯胺类的改进[J]. 污染防治技术, 2005, 18(5):69-70.
- CHEN Hai-yang, BAO Shu-jun. Improvement of Determination method of aniline in water with spectrophotometry[J]. *Pollution Control Technology*, 2005, 18(5):69-70.
- [6] 张文伟, 辛长波, 李晓辉, 等. 荧光光度法直接测定环境水中的苯酚和苯胺[J]. 分析实验室, 2000, 19(5):37-39.
- ZHANG Wen-wei, XIN Chang-bo, LI Xiao-hui, et al. Direct determination of phenol and aniline in environmental water by fluorescence spectrophotometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2000, 19(5):37-39.
- [7] 冯素玲, 王瑾, 樊静, 等. 痕量苯胺的动力学荧光法测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(2):249-251.
- FENG Su-ling, WANG Jin, FAN Jing, et al. Inhibitory kinetic fluorimetric determination of trace aniline[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(2):249-251.
- [8] 卢玉超, 王海燕, 宋萍萍, 等. 毛细管电泳-场强放大样品堆积法检测染发剂中的7种苯胺类物质[J]. 色谱, 2011, 29(11):1122-1127.
- LU Yu-chao, WANG Hai-yan, SONG Ping-ping, et al. Determination of seven aromatic amines in hair dyes by capillary electrophoresis coupled with field-amplified sample stacking[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(11):1122-1127.
- [9] 耿新华, 李晓, 刘汝锋, 等. 顶空单滴液相微萃取-气相色谱法测定水中苯胺类化合物[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(2):202-205.
- GENG Xin-hua, LI Xiao, LIU Ru-feng, et al. GC determination of anilines in water with head-space single dropping microextraction[J]. *PTCA (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(2):202-205.
- [10] 高月翠, 李复志. 工业废水中苯胺、硝基苯的检测方法探讨[J]. 环境研究与监测, 2009, 22(3):49-50.
- GAO Yue-cui, LI Fu-zhi. Discussion of the method of determination aniline and nitrobenzene in the industrial waste water[J]. *Environmental Study and Monitoring*, 2009, 22(3):49-50.
- [11] Legrand S, Dugay J, Vial J. Use of solid phase microextraction coupled with gas chromatography for the determination of residual solvents in pharmaceutical products[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 999(1/2):195-201.
- [12] 朱颖, 刘沛, 秦迪岚, 等. 液液萃取-高效液相色谱法测定水中的苯胺和联苯胺[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(7):840-842.
- ZHU Ying, LIU Pei, QIN Di-lan, et al. Determination of aniline and benzidine in water by liquid-liquid extraction and high performance liquid chromatography[J]. *PTCA (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(7):840-842.
- [13] 刘慧杰, 石金涛. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法同时测定地表水中的四乙基铅和联苯胺[J]. 化学分析计量, 2018, 27(3):57-60.
- LIU Hui-jie, SHI Jin-tao. Simultaneous determination of tetraethyl lead and benzidine in surface water with gas chromatography-mass spectrometry by using solid phase extraction[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27(3):57-60.
- [14] 江阳, 李彩云, 曾红燕, 等. 直接进样-高效液相色谱-质谱法同时测定生活饮用水中的4种痕量胺类物质[J]. 分析实验室, 2017, 36(9):1088-1091.
- JIANG Yang, LI Cai-yun, ZENG Hong-yan, et al. Simultaneous determination of four trace amine substances in drinking water by HPLC-MS/MS with direct injection[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(9):1088-1091.
- [15] 张磊, 杨光冠, 张占恩. 吹扫-捕集/气相色谱-质谱测定废水中苯胺类化合物的研究[J]. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2008(2):39-41, 45.
- ZHANG Lei, YANG Guang-guan, ZHANG Zhan-en. Determination of aniline compounds in waste water by purge & trap-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Journal of University of Science and Technology of Suzhou(Engineering and Technology)*, 2008(2):39-41, 45.
- [16] 钟明, 孙成, 李想. 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3):233-235.
- ZHONG Ming, SUN Cheng, LI Xiang. Solid phase microextraction and GC for simultaneous measurement of aniline and pyridine in water[J]. *Environmental Pollution Control*, 2006, 28(3):233-235.
- [17] 罗舒君, 杜仁军. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中的N,N-二甲基苯胺[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(10):1187-1188.
- LUO Shu-jun, DU Ren-jun. Determination of N,N-dimethylaniline in water by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry[J]. *PTCA (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(10):1187-1188.