

水中超痕量联苯胺 (Benzidine) 的直接快速分析

PromoChrom Technologies Ltd.

www.promochrom.com

联苯胺(化学名称:4,4'-二氨基联苯)是一种强致癌物。联苯胺是染料合成的中间体,通过工业废水或废料进入水体。目前水中联苯胺的分析方法大致步骤如下:

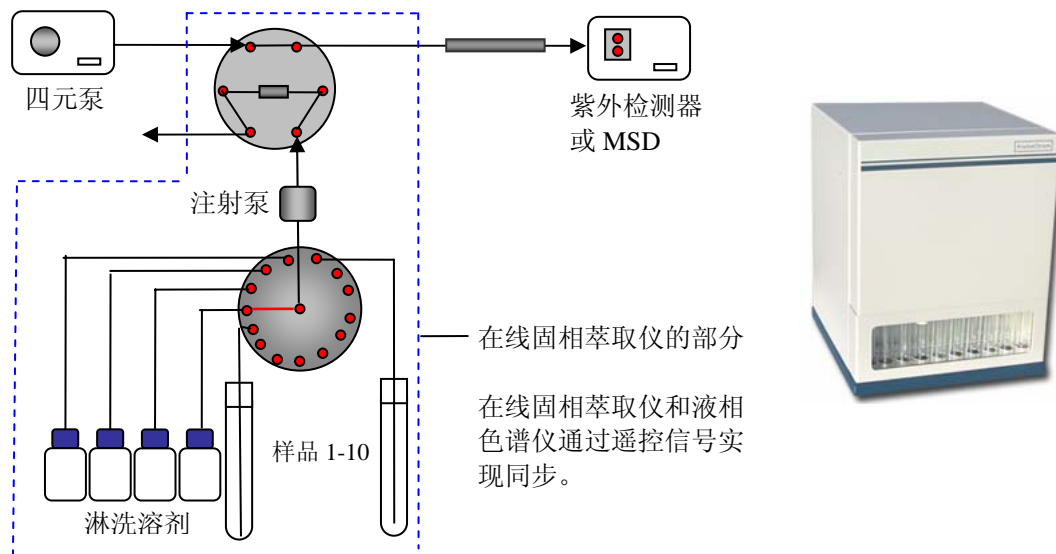
取水样 500-1000 毫升,用固相萃取或液-液分配将联苯胺富积到有机溶剂中。样品经浓缩定容后用 GC-MS 或 LC-MS 检测。每个样品的处理时间为 1-2 小时。

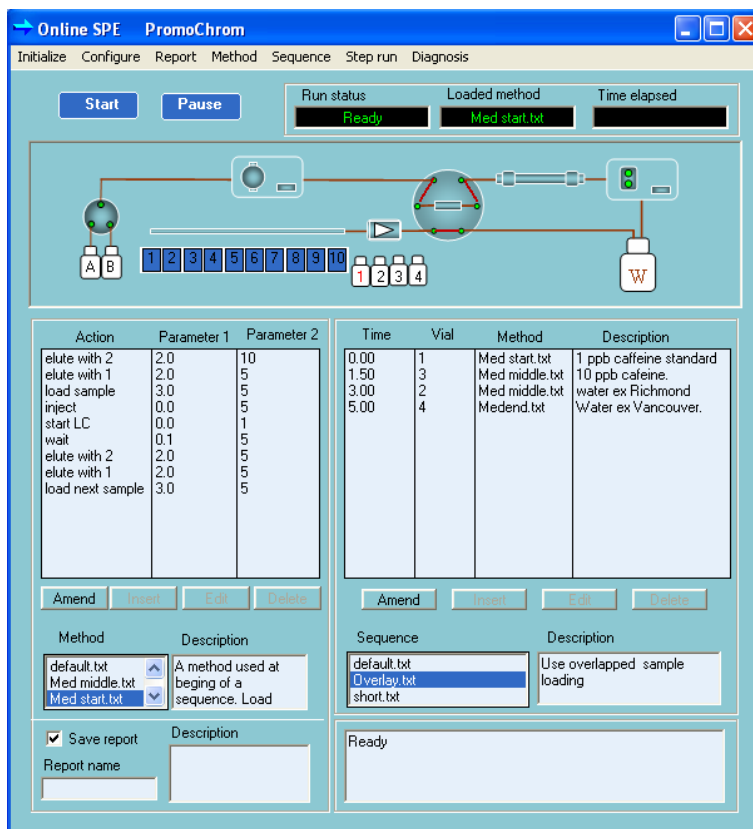
本文介绍一种使用在线固相萃取直接分析水中联苯胺的方法。通过将样品前处理和仪器分析结合,每个样品的分析时间可由 1 小时以上缩短为 15 分钟(包括样品前处理和仪器分析)。此外还可以提高分析重复性和减低操作人员的劳动强度。

仪器配置

1. 液相色谱仪: Agilent 1100, G1354A 四元梯度泵+G1314A 紫外检测器。
2. 在线固相萃取仪: Online SPE, PromoChrom Technologies。

仪器的工作原理见下图:





在线固相萃取仪的控制软件界面

在线固相萃取仪软件的结构和安杰伦化学工作站类似，也是通过方法和序列达到自动控制。仪器具有重叠进样功能，当液相色谱仪在分析样品时，固相萃取仪可以同时处理下一个样品。

分析方法

1. 液相色谱

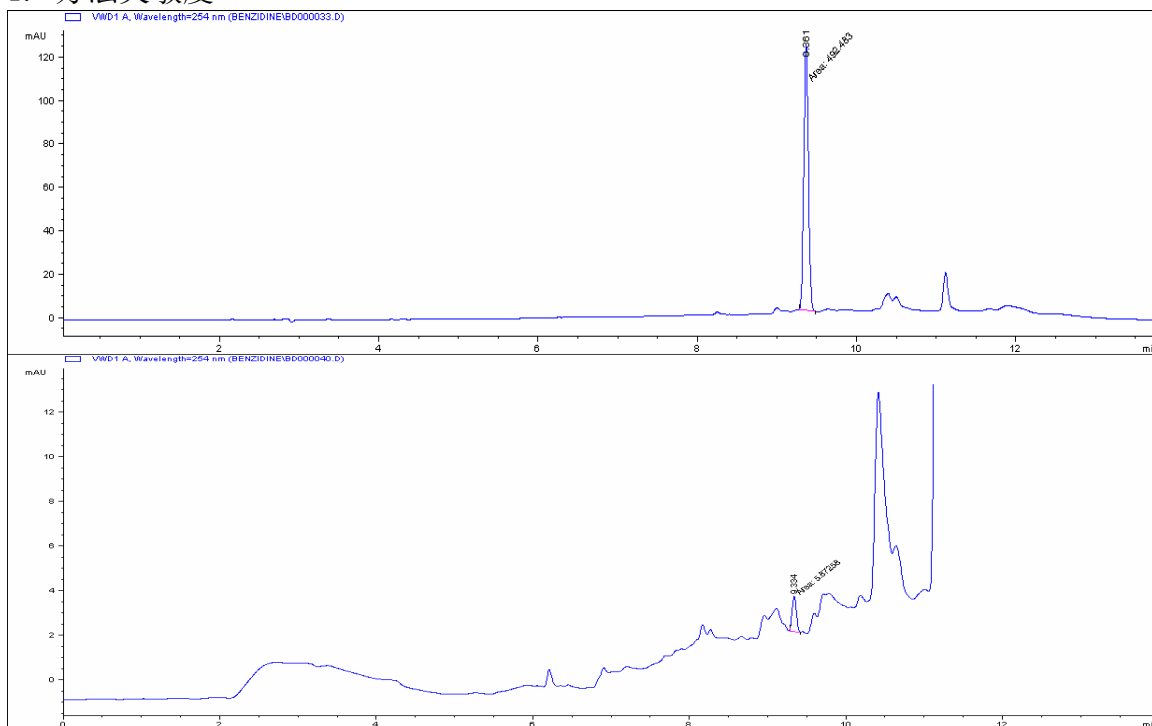
流动相，A=乙氰+水(80:20)+15 mM 醋酸胺，B=水，C=醋酸胺缓冲液(0.2 M)。 (梯度淋洗程序见在线固相萃取方法包方法手册); 流速，1.5 毫升 / 分; 分析柱: PCTsil C18, 4.6x250 mm, 5 微米; 柱温，室温; 检测波长 254 纳米; 停止时间，14 分钟。在此条件下联苯胺的保留时间为 9.3 分钟。

2. 固相萃取

固相萃取柱，Trap N, 4.6x10 mm, PromoChrom Technologies; 注射泵流速，4 毫升 / 分; 处理步骤，1) 加样 10-40 毫升，2) 进样并触发液相色谱分析。

分析结果

1. 方法灵敏度



上图：水中添加 40 ppb 联苯胺，进样 10 毫升；下图：水中添加 0.2 ppb 联苯胺，进样 40 毫升。

根据以上结果推算，该方法的检测限为 0.1 ppb。增加样品量虽然可以增加峰高，但是背景也会相应增加。进一步提高灵敏度的途径应该是使用选择性更好的检测器，如串联四极杆 MSD。

在线分析的难点之一是防止色谱峰扩散，考虑的因素包括 SPE 柱和分析柱的柱效和亲水性，目标分析物的极性，以及流动相的兼容性。因为联苯胺很容易形成拖尾峰，还要考虑色谱柱的惰性。Trap N SPE 柱和 PCTsil C18 分析柱是经过广泛筛选后找出的最佳搭配。由上图可见，联苯胺可以获得非常理想的峰形。而且大体积进样和柱切换也不会造成色谱峰扩散。

2. 方法重现性

重复	8 ppb (10 mL)	40 ppb (10 mL)
1	74.6	498.6
2	74.2	492.8
3	77.5	495.9
平均	75.4	495.8
CV%	2.4	0.28

在此浓度水平, 现有分析方法的误差通常在 5% 以上。由于本方法将所有样品前处理由仪器自动进行, 减少了引入误差和差错的机, 从而获得了极好的重复性。

和常规 SPE 方法的比较

项目	常规 SPE	在线 SPE
分析时间	每个样品需一小时以上, 其中包括萃取 500-1000 毫升水样, 将样品浓缩后定容至 0.5-1 毫升, 和仪器分析。	每个样品需 15 分钟。通过重叠进样, 样品前处理不额外占用时间。
材料成本	每个样品需要一个 SPE 萃取柱, 2 美元; 30-50 毫升高纯度溶剂, 2 美元	一个 SPE 萃取柱可处理 50-100 个样品, 每个样品的成本为 1 美元。每个样品需要高纯度溶剂 3-5 毫升, 0.2 美元。
数据质量	在 ppb 级的误差通常大于 5%	通过简化步骤和自动控制, 甚至在 ppt 级的误差也可在 5% 以下