

分析与监测

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2023. 10. 025

顶空-气质联用法分析水体中DMA、DEA和MEA

肖建伟, 柏江

(云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站, 云南 文山 663099)

摘要: 提出采用顶空-气质联用法快速分析环境水体中的2,6-二甲基苯胺(DMA)、2,6-二乙基苯胺(DEA)和2-甲基-6-乙基苯胺(MEA)。在优化顶空条件的基础上,确定了最佳实验条件:以氢氧化钠作为基体改进剂,基体改进剂添加量为3.0 g,顶空平衡温度为80 ℃,顶空平衡时间为40 min。结果表明,该方法可以有效分离水样中的DMA、DEA和MEA,在0~200.0 μg/L范围内具有良好的线性关系($r^2 \geq 0.998$),方法的检出限在0.30~0.41 μg/L之间,加标回收率在77.4%~110.6%之间,相对标准偏差($n=8$)在3.8%~11.6%之间。该方法具有操作简单快速、精密度和准确度良好等优点,适用于环境水体中DMA、DEA和MEA的同时快速测定。

关键词: 顶空气相色谱质谱; 2,6-二甲基苯胺; 2,6-二乙基苯胺; 2-甲基-6-乙基苯胺

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)10-0150-05

Headspace GC-MS for Determination of DMA, DEA and MEA in Water

XIAO Jian-wei, BAI Jiang

(The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Wenshan, Wenshan 663099, China)

Abstract: This paper proposed a headspace GC-MS method for rapid determination of 2,6-xylylidine (DMA), 2,6-diethylaniline (DEA) and 2-methyl-6-ethylaniline (MEA) in environmental water. Based on the optimization of headspace conditions, the optimal analytical conditions were determined as follows: sodium hydroxide was used as the matrix modifier, the dosage of matrix modifier was 3.0 g, the headspace equilibrium temperature was 80 ℃ and the headspace equilibrium time was 40 min. The method effectively separated DMA, DEA and MEA from the water samples, and had a good linear relationship ($r^2 \geq 0.998$) in the range of 0~200.0 μg/L. The detection limit of the method was 0.30~0.41 μg/L, the recovery rates was in the range of 77.4%~110.6%, and the relative standard deviation ($n=8$) was between 3.8% and 11.6%. The method has the advantages of simple and rapid operation, good precision and accuracy, and is suitable for simultaneous determination of DMA, DEA and MEA in environmental water.

Key words: headspace gas chromatography-mass spectrometry; 2, 6-xylylidine; 2, 6-diethylaniline; 2-methyl-6-ethylaniline

2,6-二甲基苯胺(简称DMA)、2,6-二乙基苯胺(简称DEA)和2-甲基-6-乙基苯胺(简称MEA)作为一类重要的精细化工有机合成中间体,在农药、

医药和染料等行业中被广泛使用^[1-2],因其致毒性或致癌性等对生物及人体健康危害极大而成为环境水体中一类重要的特征污染物^[3-4]。已报道的文献

中,2,6-二甲基苯胺或2,6-二乙基苯胺的测定方法有气相色谱法(GC)、气相色谱质谱法(GC/MS)、高效液相色谱法(HPLC)和液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)等^[5-10],尚未有关于顶空气相色谱质谱法快速测定环境水体中上述3种苯胺类化合物的报道。顶空气相色谱质谱法不仅快速简单,且具有试剂消耗少、灵敏度高、精密度可靠等优点。因此,笔者提出了利用顶空-气相色谱质谱法快速测定环境水体中的2,6-二甲基苯胺、2,6-二乙基苯胺和2-甲基-6-乙基苯胺化合物,并优化了顶空条件。

1 实验部分

1.1 仪器及条件

安捷伦气相色谱质谱仪(7890B/5977B),安捷伦顶空进样器(7697A),22 mL透明圆底顶空样品瓶;毛细管气相色谱柱 HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

顶空条件:顶空平衡温度 80 °C,定量环温度 105 °C,传输线温度 150 °C;平衡时间 40 min,进样时间 0.5 min,顶空瓶压力 12 psi (1 psi=6 895 Pa),GC 循环时间 40 min。

色谱质谱条件:60 °C保持 1 min,5 °C/min 升温至 100 °C,15 °C/min 升温至 280 °C,保持 3 min;柱流量为 1.0 mL/min。进样口温度 270 °C,分流进样(分流比 5:1),载气为高纯氮气($N_2 \geq 99.999\%$)。传输线温度 150 °C;EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,Scan 和 SIM 方式检测,扫描范围 45~300 amu。

1.2 试剂

氯化钠(GR,国药集团化学试剂有限公司),碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠(GR,天津市风船化学试剂科技有限公司);17种苯胺类标准溶液(100 μg/mL,AccuStandard);内标 1,2-二氯苯 d_4 标准溶液(200 mg/L,AccuStandard);实验用水为超纯水。

2 结果与讨论

2.1 顶空条件的优化

2.1.1 基体改进剂的选择

向基体中加入适当的盐类,能够有效降低目标化合物在水中的溶解度,有利于其中的挥发性有机物向气相中转移,提高顶空富集效率,从而提高方法的灵敏度^[11]。实验考察了氯化钠、碳酸氢钠、碳

酸钠和氢氧化钠四种基体改进剂对上述3种苯胺类化合物富集效率的影响,结果见图1。可以发现,氯化钠、碳酸氢钠、碳酸钠和氢氧化钠均能够有效提高3种苯胺类的响应值。其中,碳酸氢钠对峰面积的影响最小,而氢氧化钠对峰面积的影响最大,且可以发现基体改进剂碱性越强,对峰面积的影响越大,原因可能是碱性条件能够有效抑制3种苯胺类与水的结合,大大促进它们向气相转移,从而有效提高了富集效率。因此,选择氢氧化钠作为实验的基体改进剂。

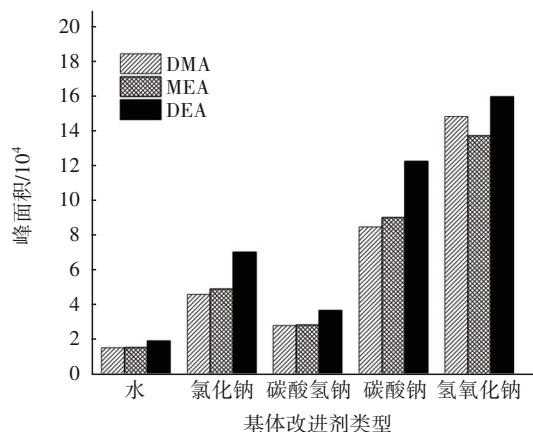


图1 基体改进剂对3种苯胺类峰面积的影响

Fig.1 Effect of matrix modifier on the peak areas of three anilines

2.1.2 基体改进剂加入量、平衡温度和平衡时间

实验考察了不同基体改进剂加入量对3种苯胺类峰面积的影响,结果见图2。

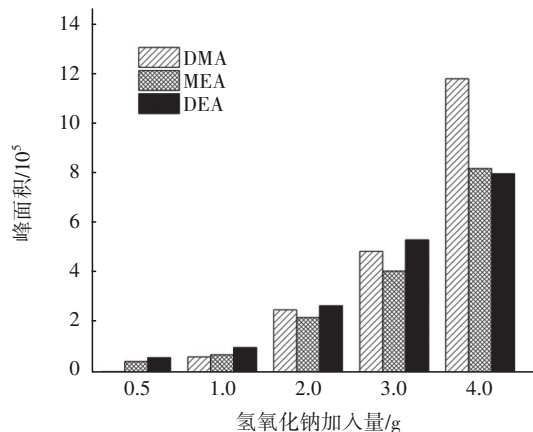


图2 氢氧化钠加入量对3种苯胺类峰面积的影响

Fig.2 Effect of sodium hydroxide dosage on the peak areas of three anilines

由图2可见,随着氢氧化钠加入量的增大,其峰面积也随之增大,这可能是因为随着氢氧化钠含量

的提高,溶液体系中碱性增强,从而有效抑制了水与苯胺的结合,促进了其向顶空气相中转移。但考虑到氢氧化钠含量加入过高,会造成顶空瓶中气液两相体积发生明显改变,所以综合考虑,实验选择基体改进剂氢氧化钠加入量为3.0 g。

不同平衡温度对3种苯胺类峰面积的影响见图3。可见,当顶空平衡温度由60℃增大到90℃时,峰面积不断提高,说明提高顶空平衡温度有利于3种苯胺类化合物由液相向气相中转移,提高分析方法的灵敏度。但过高的平衡温度,会使水分进入色谱柱及仪器中,从而影响分析结果,同时也影响色谱柱及仪器的使用寿命。综合考虑,选择顶空平衡温度为80℃。不同平衡时间对3种苯胺类峰面积的影响见图4。

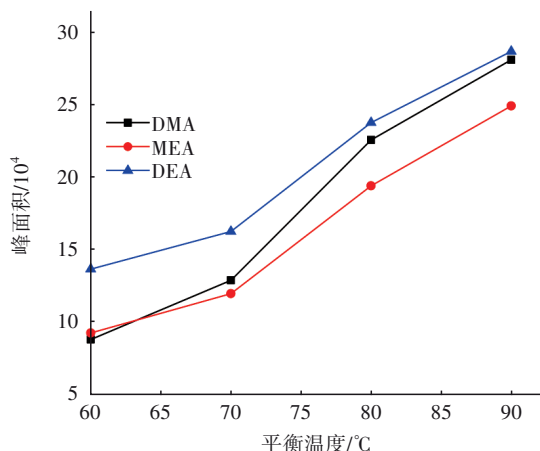


图3 平衡温度对3种苯胺类峰面积的影响

Fig.3 Effect of equilibrium temperature on the peak areas of three anilines

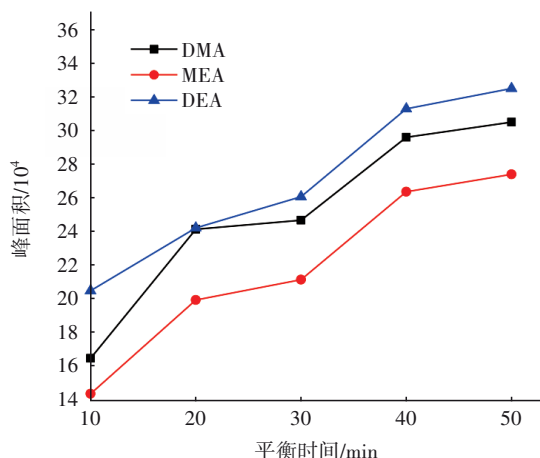


图4 平衡时间对3种苯胺类峰面积的影响

Fig.4 Effect of equilibrium time on the peak areas of three anilines

从图4可见,当顶空平衡时间由10 min延长到50 min时,峰面积不断增大,但延长至40 min时,趋势有所减缓,说明延长平衡时间有利于3种苯胺类化合物在顶空瓶中达到平衡,富集效率提升。但过长的平衡时间会影响分析效率,同时考虑气密性可能变差,故实验选择顶空平衡时间为40 min。

2.2 色谱结果

3种苯胺类化合物的选择离子SIM扫描图见图5。可见,3种苯胺类化合物均能有效分离,且峰型对称尖锐,无拖尾。

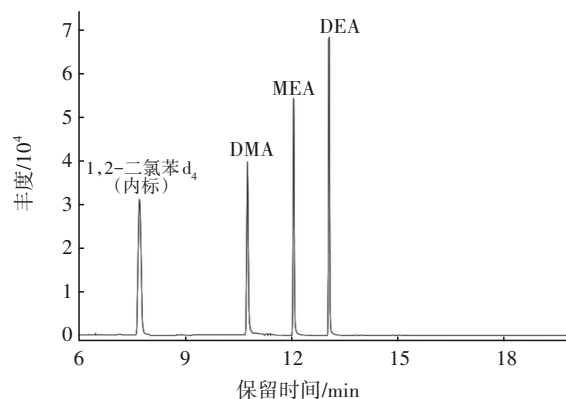


图5 3种苯胺类选择离子色谱图

Fig.5 SIM chromatograms of three anilines

2.3 方法校准曲线和方法检出限

采用内标法定量,将3种苯胺类化合物配制成质量浓度为0.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 μg/L的系列标准溶液。连续测定8次空白加标浓度为2.0 μg/L溶液,按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的规定,计算8次平行测定值的标准偏差,按下式计算方法检出限:

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中:MDL为方法检出限; n 为重复测定次数; t 为自由度为 $(n-1)$ 、置信度为99%时的 t 分布,当 $n=8$ 时, t 值取2.998; S 为 n 次平行测定的标准偏差。

3种苯胺类化合物的检测结果见表1。

表1 校准曲线、方法检出限和测定下限

Tab.1 Calibration curve, method detection limits and determination limits

化合物	选择离子 m/z		回归方程	相关系数 r^2	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定下限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
	定量离子	辅助定量离子				
DMA	121	120,106	$y=0.212\ 0x$	0.998 0	0.30	1.20
MEA	120	135	$y=0.329\ 8x$	0.998 0	0.41	1.64
DEA	134	149	$y=0.406\ 6x$	0.999 4	0.38	1.52

由表 1 可知,2,6-二甲基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺和 2,6-二乙基苯胺的测定结果均具有良好的线性, $r^2\geq 0.998$,检出限在 0.30~0.41 $\mu\text{g/L}$ 之间。

2.4 精密度和准确度实验

在空白水样中加入高、中、低不同浓度 2,6-二甲基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺和 2,6-二乙基苯胺的标准溶液,并按实验方法进行测定,平行测定 8 次,结果见表 2。可见,2,6-二甲基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺和 2,6-二乙基苯胺不同浓度水平的相对标准偏差在 3.8%~11.6% 之间,加标回收率在 77.4%~110.6% 之间,测定结果的精密度和加标回收率均令人满意,能够满足监测分析的要求。

表 2 方法的精密度和回收率实验结果($n=8$)

Tab.2 Experimental results of accuracy and recovery rates of the method ($n=8$)

化合物	加标量 5.0 $\mu\text{g/L}$			加标量 20.0 $\mu\text{g/L}$			加标量 90.0 $\mu\text{g/L}$		
	测定 均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %	平均 加标 回收 率/%	测定 均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %	平均 加标 回收 率/%	测定 均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %	平均 加标 回收 率/%
DMA	3.87	11.3	77.4	18.42	9.8	92.1	91.29	5.4	101.4
MEA	4.56	7.5	91.2	22.12	9.9	110.6	94.96	5.8	105.5
DEA	4.01	7.0	80.2	19.67	11.6	98.4	98.51	3.8	109.5

2.5 实际样品分析

按照实验方法对文山州地区 11 个地表水监测控制断面环境水样进行分析,结果见表 3。

表 3 样品分析结果

Tab.3 Results of sample analysis

地表水采样点	本底值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			加标量 40.0 $\mu\text{g/L}$					
	DMA	MEA	DEA	DMA		MEA		DEA	
				测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收 率/%	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收 率/%	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收 率/%
暮底河水库断面	N.D.	N.D.	N.D.	44.75	111.9	47.58	119.0	48.62	121.6
盘龙河上游(邑木得桥断面)	N.D.	N.D.	N.D.	34.34	85.8	35.69	89.2	43.89	109.7
盘龙河下游(东方红电站断面)	N.D.	N.D.	N.D.	43.63	109.0	45.65	114.1	47.42	118.6
为民桥断面	N.D.	N.D.	N.D.	44.77	111.9	46.91	117.3	48.49	121.1
寿阳河(杀鸡场断面)	N.D.	N.D.	N.D.	35.96	89.9	37.78	94.4	42.98	107.4
寿阳河(大岩矸石拱桥断面)	N.D.	N.D.	N.D.	43.99	110.0	47.39	118.5	49.52	123.8
寿阳河(下福田断面)	N.D.	N.D.	N.D.	43.51	108.8	45.23	113.1	47.91	119.8
鸡街河(老鸡街星星村连心桥断面)	N.D.	N.D.	N.D.	46.81	117.0	49.93	124.8	53.82	134.6
南北河断面	N.D.	N.D.	N.D.	39.70	99.2	43.25	108.1	47.42	118.6
小白河断面	N.D.	N.D.	N.D.	40.60	116.5	44.04	110.1	48.35	120.9
板蚌河(板蚌乡政府断面)	N.D.	N.D.	N.D.	43.39	108.5	44.52	111.3	44.96	112.4

注: N.D.表示未检出。

由表 3 可见,11 个水样中均未检出上述 3 种苯胺类化合物。同时对该环境水样进行基体加标实验,结果表明,该方法加标回收率范围为 85.8%~134.6%,实验结果令人满意。

3 结论

提出快速分析环境水体中 2,6-二甲基苯胺、2,6-二乙基苯胺和 2-甲基-6-乙基苯胺的顶空-气质联用法。优化顶空条件采用氢氧化钠作为基体改进剂,且基体改进剂加入量为 3.0 g,平衡温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 40 min。该方法中 3 种化合物均具有良好的线性, $r^2\geq 0.998$,方法检出限在 0.30~0.41 $\mu\text{g/L}$ 之间,检测结果的相对标准偏差为 3.8%~

11.6%,加标回收率在 77.4%~134.6% 之间。实验结果令人满意。该方法快捷简便,无需前处理萃取,精密度和准确度良好,适用于环境水体中 2,6-二甲基苯胺、2,6-二乙基苯胺和 2-甲基-6-乙基苯胺的快速检测,具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 王忠,郑朝晖. 2-甲基-6-乙基苯胺和 2,6-二乙基苯胺的合成技术及应用[J]. 石化技术,2000,7(1): 53-58.
WANG Zhong, ZHENG Zhaohui. Synthesis technology and application of 2-methyl-6-ethyl aniline and 2,6-

- diethyl aniline [J]. Petrochemical Industry Technology, 2000, 7(1):53-58(in Chinese).
- [2] 孙福年. 2,6-二甲基苯胺合成工艺及在农药工业中的应用[J]. 江苏农药, 1999(1):21-23.
SUN Funian. Synthesis of 2, 6-dimethylaniline and its application in pesticide industry [J]. Jiangsu Pesticide, 1999(1):21-23(in Chinese).
- [3] 张圣虎, 许晶晶, 刘济宁, 等. 长江南京段水体中7种苯胺类化合物的检测方法及其生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2015, 35(10): 3135-3141.
ZHANG Shenghu, XU Jingjing, LIU Jining, *et al.* Analysis method and environmental risk assessment of 7 aniline compounds of environmental water samples in Yangtze River of Nanjing section [J]. China Environmental Science, 2015, 35(10): 3135-3141 (in Chinese).
- [4] CHAO M W, YOUNG K M, YE W J, *et al.* Genotoxicity of 2, 6- and 3, 5-dimethylaniline in cultured mammalian cells: the role of reactive oxygen species [J]. Toxicological Sciences, 2012, 130(1):48-59.
- [5] 贾劲松, 戴京, 熊晓妹. 气相色谱法测定农药废水中2,6-二乙基苯胺[J]. 精细化工中间体, 2008, 38(4): 68-70.
JIA Jinsong, DAI Jing, XIONG Xiaomei. Determination of 2, 6-diethylaniline in the pesticide wastewater by GC [J]. Fine Chemical Intermediates, 2008, 38(4): 68-70 (in Chinese).
- [6] 轩涛. HPLC法测定甲磺酸罗哌卡因中2,6-二甲基苯胺的含量[J]. 福建分析测试, 2013, 22(5):36-38.
XUAN Tao. Determination of 2, 6-dimethylaniline in ropivacaine mesylate by HPLC [J]. Fujian Analysis & Testing, 2013, 22(5):36-38(in Chinese).
- [7] 许峰, 李丹. 气相色谱-质谱联用法测定纺织品及皮革禁用偶氮染料中2,4-二甲基苯胺和2,6-二甲基苯胺[J]. 化学试剂, 2017, 39(5):517-520.
XU Feng, LI Dan. Determination of 2, 4-xylydine and 2, 6-xylydine in banned azo colourants testing of textiles and leathers by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemical Reagents, 2017, 39(5): 517-520 (in Chinese).
- [8] 储燕萍, 唐莺, 韩英, 等. 气相色谱/质谱联用法测定饮用水源水中苯胺类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(5):58-61.
CHU Yanping, TANG Ying, HAN Ying, *et al.* Method for aniline and selected derivatives determination in drink source water by GC/MS [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2011, 23(5):58-61(in Chinese).
- [9] AZNAR M, CANELLAS E, NERÍN C. Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(27):5176-5181.
- [10] 张译文, 任苏瑜, 翟明燕, 等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱测定猪肉中赛拉嗪及其代谢产物2,6-二甲基苯胺[J]. 分析测试学报, 2021, 40(9):1386-1390.
ZHANG Yiwen, REN Suyu, ZHAI Mingyan, *et al.* Simultaneous determination of xylazine and its metabolite 2, 6-dimethylaniline in pork by QuEChERS/liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(9): 1386-1390(in Chinese).
- [11] PUZIKOV E A, BLAZHEVA I V, ZILBERMAN B Y, *et al.* Extraction of nitric acid and uranyl nitrate with tributyl phosphate in diluent in the presence of salting-out agents and its mathematical description [J]. Radiochemistry, 2013, 55(4):369-376.

作者简介:肖建伟(1989-),男,彝族,云南文山,人,硕士,工程师,主要从事生态环境监测有机分析研究工作。

E-mail:814364559@qq.com

收稿日期:2022-03-18

修回日期:2022-03-31

(编辑:孔红春)