

岛津 Nexera LC-40 测定生活饮用水中二苯胺含量

LC-227

摘要：本文建立了一种高效液相色谱法测定生活饮用水中二苯胺含量的分析方法。二苯胺在 0.001-2 mg/L 浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数大于 0.999，检出限在 0.30 $\mu\text{g/L}$ ，定量限在 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收实验回收率在 86.3-103.5% 之间，连续 6 次进样保留时间 RSD% 为 0.01-0.04%；峰面积 RSD% 为 0.10-3.57%，系统精密度良好。方法准确可靠，灵敏度高，可用于实际饮用水样的检测。

关键词：高效液相色谱法 二苯胺 生活饮用水

二苯胺 (Diphenylamine) 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ ，有芳香气味，能任意溶于乙醚、苯、冰乙酸和二硫化碳中，不溶于水。二苯胺属于高效低毒农药，它的大量使用有可能对环境水体造成影响，因此有必要对水进行二苯胺的残留监测。

目前水中二苯胺残留量的检测未有标准检验方法，

文献报道水中二苯胺的检测主要有高效液相色谱法、气相色谱法，此次饮用水卫生标准修订中也增加了二苯胺的检验方法，为高效液相色谱法。

本实验使用岛津 Nexera LC-40 高效液相色谱仪，对生活饮用水中二苯胺残留含量进行测定，该方法准确可靠，灵敏度高，可用于实际饮用水样的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 液相色谱仪，具体配置为：

系统控制器：CBM-40Lite

脱气机：DGU-405R

输液泵：LC-40B \times 2

自动进样器：SIL-40C \times 3

柱温箱：CTO-40S

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.97

1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 (250 mm \times 4.6 mm I.D., 5 μm , P/N:227-30017-08

岛津 (上海) 实验器材有限公司)

流动相：A: 0.02 mol/L 乙酸铵； B: 甲醇

流速：1 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

检测波长：280 nm

进样体积：100 μL

洗脱方式：等度洗脱，A: B=30: 70



图 1 岛津 Nexera LC-40 高效液相色谱仪

1.3 标准品与试剂

标准品：购于上海安谱，于 -20℃ 冰箱保存，备用。

甲醇：色谱级，室温保存。

乙酸铵：LCMS 级别，室温保存。

实验用水：由 Milli-Q Plus 水净化系统经去离子与二次净化制得。

■ 样品前处理

取 C18 (200 mg/3 mL) 固相萃取柱，依次用 10 mL 甲醇、10 mL 纯水过柱活化后，准确量取 100 mL 水样，以一定流速过固相萃取柱，并用 20% 甲醇水将干扰物冲洗下来，并将固相萃取柱用真空泵抽干，用 4 mL 75% 甲醇水浸泡吸附剂 10 min 后，将目标物洗脱下来，并用流动相定容至 5 mL，过膜后滤液用于高效液相色谱测定。

■ 结果与讨论

3.1 标准品溶液色谱图

精密量取二苯胺标准品适量，用甲醇稀释成浓度为 1000 mg/L 的标准储备液，然后用流动相稀释成 50 mg/L 的中间液，最后用流动相稀释配制成浓度为 0.001、0.002、0.01、0.02、0.10、0.20、0.40、1.0、2.0 mg/L 九个浓度的标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，二苯胺标准品溶液色谱图如图 2 所示。

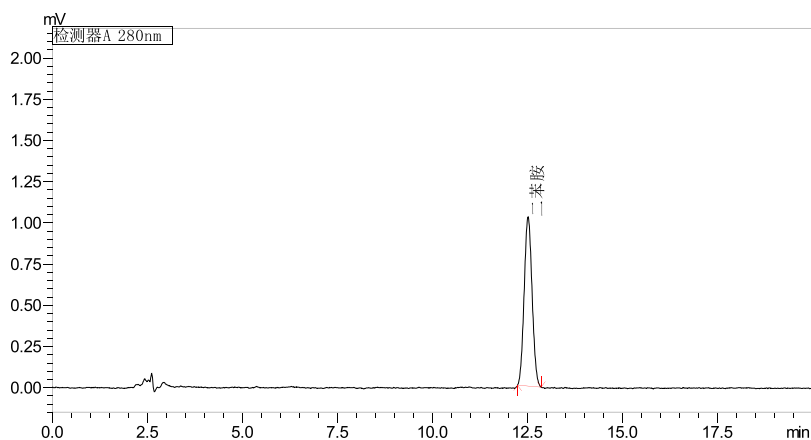


图 2 标准品溶液色谱图 (0.02 mg/L)

3.2 线性范围和灵敏度

将不同浓度的标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 3 所示。二苯胺标准曲线在 0.001-2 mg/L 浓度范围内，均具有较好的线性关系，线性相关系数均大于 0.999。

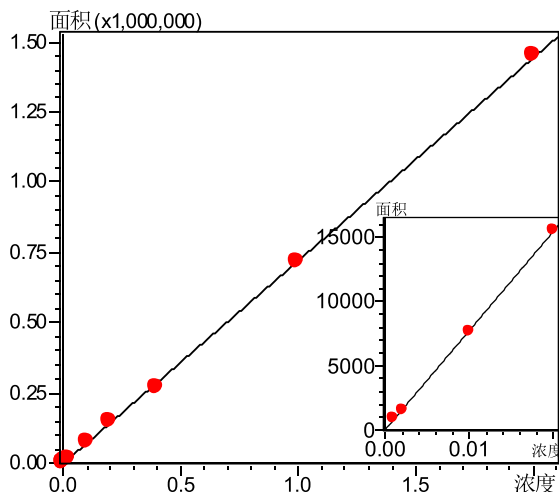


图 3 二苯胺标准曲线

表 1 校准曲线参数

中文名称	标准曲线	相关系数 r^2	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
二苯胺	$Y = 144301X - 2841.05$	0.9999	0.001-2	0.30	1.0

为了考察仪器灵敏度，选择低浓度标准溶液（见图 4），按照上述分析条件进行测定，以峰到峰作为信噪比计算方法，根据 $S/N=3$ ，确定二苯胺的检出限 (LOD) 为 $0.30 \mu\text{g/L}$ ，具体结果如表 1，同时本实验方法的检出限为 $0.015 \mu\text{g/L}$ 。

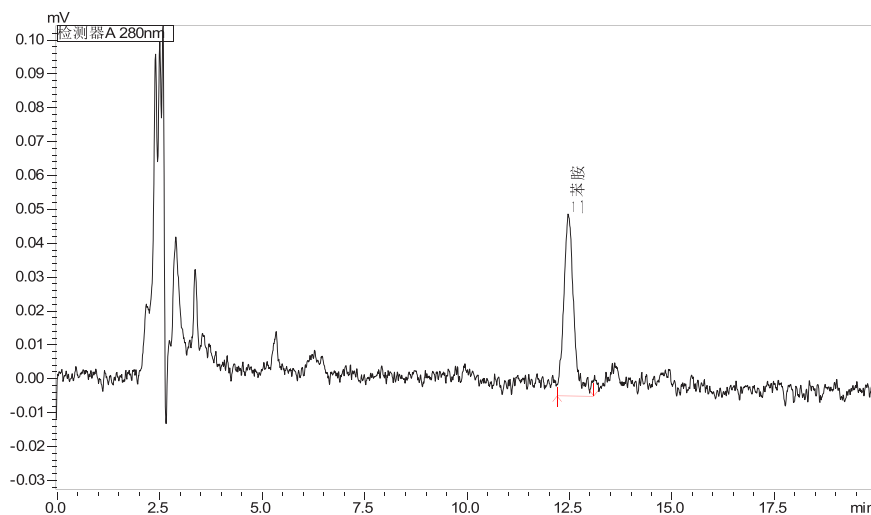


图 4 二苯胺最低浓度色谱图 ($1.0 \mu\text{g/L}$)

3.3 精密度实验

按照 1.2 分析条件测定，选择浓度为 0.002 、 0.01 和 0.1 mg/L 的标准品溶液分别连续进样测定 6 次，重复性色谱图如图 5 所示。二苯胺标准品的保留时间 RSD% 为 0.01 - 0.04% ；峰面积 RSD% 为 0.10 - 3.57% ，结果见表 2。精密度实验结果表明，Nexera LC-40 高效液相色谱仪具有良好的精密度。

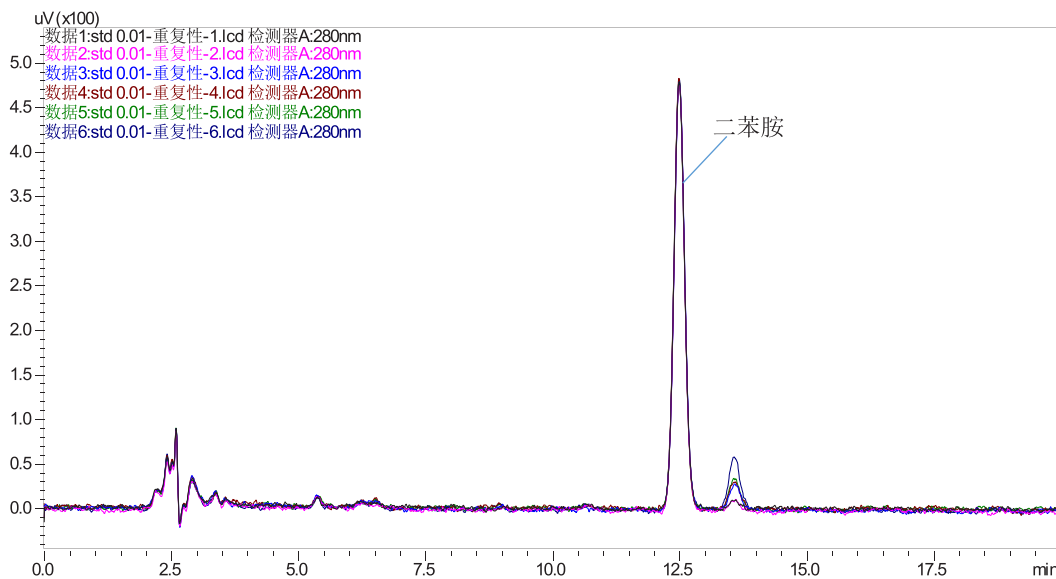


图 5 标准品溶液 6 针重复性色谱图 (浓度 0.01 mg/L)

表 2 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

名称	RSD% (0.002 mg/L)		RSD% (0.01 mg/L)		RSD% (0.1 mg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
二苯胺	0.04	3.57	0.05	0.42	0.01	0.10

3.4 回收率实验

以空白样品水溶液进行加标回收实验, 分别添加低、中、高三个浓度水平的二苯胺标准品溶液, 按照 1.2 中条件进行测试, 计算平均回收率。空白样品色谱图见图 6, 空白基质中未检出二苯胺残留; 0.02 mg/L 加标样品的色谱图见图 7, 各添加水平的平均回收率在 86.3-103.5% 之间, 结果详见表 3。

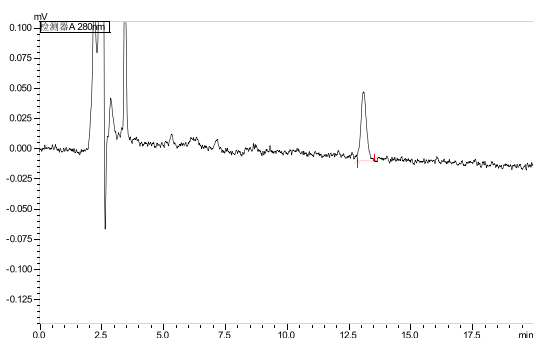


图 6 空白样品色谱图

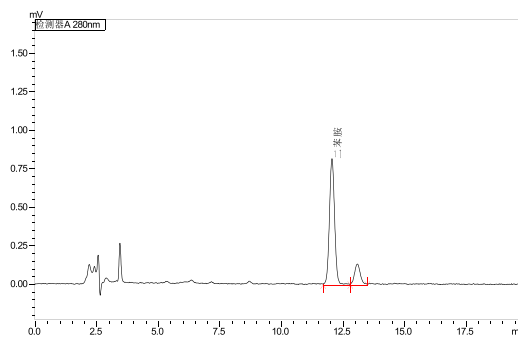


图 7 加标样品色谱图 (加标量 0.02 mg/L)

表 3 加标回收率 (n=3)

名称	加标水平 (mg/L)	平均回收率 %	RSD (%)
二苯胺	0.02	86.3	0.82
	0.1	99.4	0.30
	0.4	103.5	0.72

■ 结论

本文采用岛津 Nexera LC-40 高效液相色谱系统对饮用水中的二苯胺含量进行测定。二苯胺在 0.001-2 mg/L 浓度范围内均具有较好的线性关系, 线性相关系数大于 0.999, 检出限在 0.30 $\mu\text{g/L}$, 定量限在 1.0 $\mu\text{g/L}$, 加标回收实验回收率在 86.3-103.5% 之间, 连续 6 次进样保留时间 RSD% 为 0.01-0.04%; 峰面积 RSD% 为 0.10-3.57%, 系统精密度良好。该方法准确可靠, 灵敏度高, 可用于实际饮用水样的检测。

岛津应用云

