

全自动在线固相萃取分析水中联苯胺的方法

(1. PromoChrom Technologies Ltd. 2.北京绿绵科技有限公司)

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为: 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 LC-03 在线固相萃取仪串联高效液相色谱仪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。

关键词: 联苯胺, 水, LC-03 在线固相萃取仪

1、仪器配置与原理

1.1 仪器配置

高效液相色谱仪: Agilent 1100, 配置 G1354A 四元梯度泵及 G1314A 紫外检测器。

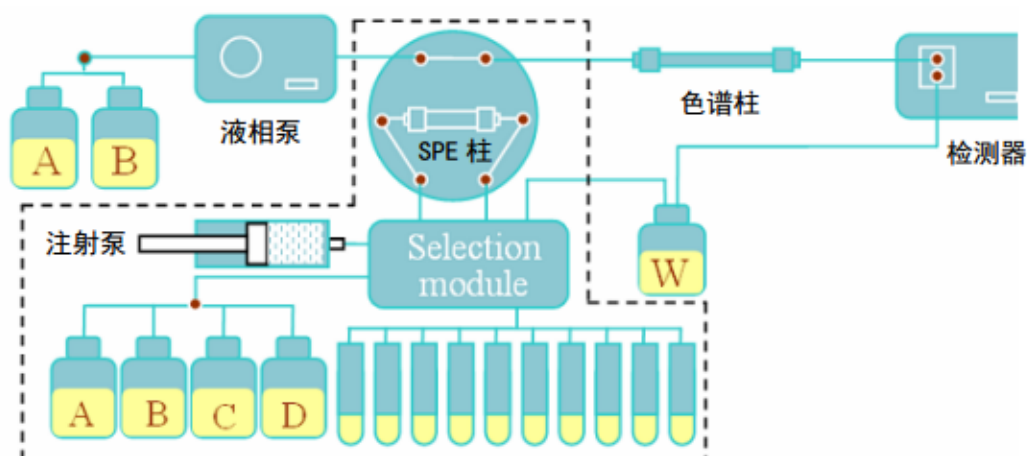
在线固相萃取仪: LC-03 Online SPE, PromoChrom Technologies。

1.2 工作原理

LC-03 在线固相萃取仪通过多通道阀切换和注射泵将溶剂和样品引入萃取柱, 洗脱液再通过进样阀将样品转入 HPLC 分析柱。

传统的离线固相萃取方法, 洗脱后的样品只有约 1-2% 被注入 HPLC。而采用 LC-03 在线固相萃取方法, 样品是全部注入 HPLC, 因此在线萃取使用 20 毫升样品就可以达到离线萃取 1000 毫升同样的灵敏度。

LC-03 工作原理如下图:



LC-03 原理图（虚线框中部分为 LC-03 部件）

在上述配置中，只有液相泵和检测器为 HPLC 模块，其它部件均来自 LC-03。固相萃取柱使用次数可达 50-100 个样品。

2、分析方法

2.1 在线固相萃取

固相萃取柱：Trap N，4.6mmx10mm，PromoChrom Technologies；

注射泵流速：4ml/min；

进样量：自来水样 10-40ml。

2.2 HPLC-UV 检测

色谱柱：PromSil C18 柱，250mm×4.6 mm，5μm，PromoChrom Technologies；

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)

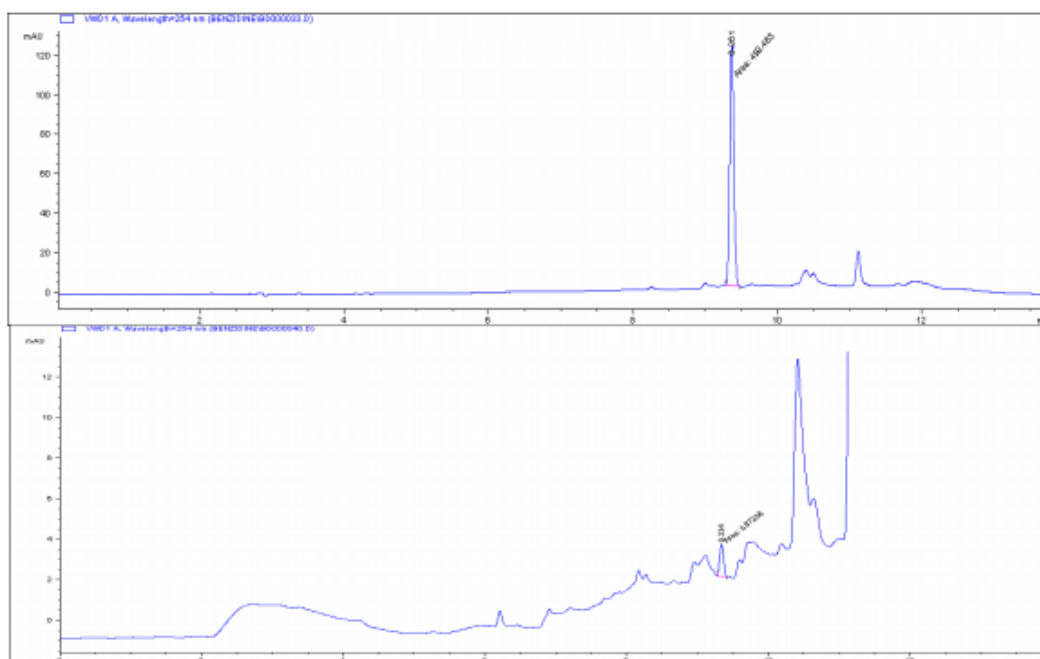
柱温：室温；

流速：1.5mL/min；波长：254nm；

运行时间：14 min，苯并(a)芘的保留时间为 9.3min。

3、分析结果

3.1 方法灵敏度



上图：水中添加 40 ppb 联苯胺，进样 10ml

下图：水中添加 0.2 ppb 联苯胺，进样 40ml

该方法的检测限约为 0.1ppb。增加样品量虽然可以增加峰高，但是背景也会相应增加。如果需要进一步提高灵敏度，可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 分析柱的搭配可使联苯胺获得非常理想的峰形。

3.2 方法重复性

浓度为 8ppb/40ppb 的水样连续分析 3 次，每次进样 10ml，所得结果如下：

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，常用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，减少了人为误差，从而获得了极好的重复性。

4、结果与讨论

本方法用 LC-03 在线固相萃取仪结合 HPLC-UV 法对自来水中超痕量的联苯胺进行萃取富集，获得了良好的重复性结果。与传统固相萃取方法相比，LC-03 在线萃取法只需几十毫升的水样即可达到传统固相萃取方法 1000 毫升的检测限，样品分析时间也有 1 小时以上缩短为十几分钟，大大提高了分析效率。