

· 监测技术 ·

水环境污染事件中苯胺的测定与方法选择

吕怡兵¹, 王超¹, 吕天峰¹, 薛荔栋¹, 严永录², 王玲玲³(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 河北省环境监测中心站, 河北 石家庄 050051;
3. 河南省环境监测中心, 河南 郑州 450004)

摘要: 针对苯胺泄露污染事故, 应急监测中采用分光光度法、液相色谱法(紫外检测、荧光检测)、便携式气相色谱-质谱法、速测管法等5种方法测定苯胺, 对这5种方法的分析时间、精密度、准确度和检出限等效能进行比较, 并比对其测定结果。试验表明5种方法各具优势和不足, 实际应用中选择方法时需考虑方法的适用性。

关键词: 苯胺; 污染事故; 应急监测; 水质

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)02-0033-04

Determination of Aniline in the Water-contamination Accident with the Discussion of Monitoring-method Selection

LV Yi-bing¹, WANG Chao¹, LV Tian-feng¹, XUE Li-dong¹, YAN Yong-lu², WANG Ling-ling³

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China; 2. Hebei Environmental Monitoring Central Station, Shijiazhuang Hebei 050051, China; 3. Henan Environmental Monitoring Centre, Zhengzhou Henan 450004, China)

Abstract: Five methods including spectrophotometric method with *N*-(1-naphthyl) ethylenediamine, liquid chromatography (UV detector, fluorescence detector), portable gas chromatographic mass spectrometry and quick test tube method were developed and used in field and lab test of aniline. These methods were compared with each other on performance and suitability, which is a useful reference for environmental monitoring of aniline in the relative contamination accident.

Key words: Aniline; Pollution accidents; Emergency monitoring; Water quality

苯胺是化工、印染和制药等工业生产的重要原料, 一旦被释放到环境中, 可通过皮肤、呼吸道和消化道进入人体, 造成急性或慢性中毒, 引发高铁血红蛋白症、神经衰弱、轻度贫血等^[1]。美国、日本等国将其列入主要监测项目或优先监测的污染物黑名单^[2]。在中国, 苯胺属《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中集中式饮用水源地水特定项目之一, 标准限值为100 μg/L^[3]。苯胺的测定方法有 *N*-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法(以下简称分光光度法)^[4]、高效液相色谱紫外检测法(HPLC-UV)^[5]、液相色谱荧光检测法^[6]、电化学发光猝灭法(ECIQ)^[7]、直接电化学法^[8]、毛细管电泳法(CE)^[9]、表面增强拉曼散射光谱法(SERS)^[10]等。

近年来, 我国发生了多起苯胺等有机污染物环境污染事故, 严重影响人民的生活、社会稳定和经济发展。作为参与环境污染事故处理的环境监测部门, 需要快速判定污染物种类、浓度、影响范围及可能造成的损害。2013年3月, 山西省某化工厂发生苯胺泄露污染事故, 应急监测时在现场和临时实验室中采用分光光度法^[4]、液相色谱法(紫外检测、荧光检测)^[5-6]、便携式气相色谱-质谱法(GC-MS)、速测管法等5种方法测定苯胺。今对这5

收稿日期: 2013-09-16; 修订日期: 2014-01-17

基金项目: “八六三”计划化学品暴露和效应评估及监测关键技术基金资助项目(2013AA06A308)

作者简介: 吕怡兵(1974—), 女, 河北永清人, 研究员级高级工程师, 博士, 从事环境监测技术方法研究。

种方法的效能进行比较,供环境监测等部门在同类污染事故应急监测中参考。

1 试验

1.1 分光光度法

1.1.1 主要仪器与试剂

VIS-723G型可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司。

1.0 g/L的苯胺标准溶液,苯胺质控样品,环保部标样所;超纯水;其他试剂见《水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法》(GB 11889-89)^[4]。

1.1.2 样品测定

按照文献[4]方法测定。

1.2 高效液相色谱法

1.2.1 主要仪器与试剂

LC-20A型高效液相色谱仪,日本岛津公司。

1.0 g/L的苯胺标准品,国家标准物质研究所;甲醇(色谱级),美国TEDIA公司。

1.2.2 样品测定

Zorbax ODS 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),柱温 40 °C,流动相为甲醇(71%)和水(29%),流量 0.7 mL/min。取 1 mL 水样,经 0.45 μm 针式过滤器过滤,在紫外检测器波长 230 nm 下测定,进样体积 10 μL。

1.3 超高效液相色谱荧光检测法(UPLC-FL)^[6]

1.3.1 主要仪器与试剂

ACQUITY UPLC H-CLASS 型超高效液相色谱仪,美国 Waters 公司。

5.0 g/L 的苯胺标准品,2.0 g/L 的联苯胺标准品,美国 AccuStandard;乙腈(色谱级),美国 TEDIA 公司。

1.3.2 样品测定

ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm),柱温 40 °C,流动相为乙腈(25%)和水(75%),流量 0.7 mL/min;荧光检测器的激发和发射波长:苯胺 λ_{ex} 为 232 nm、λ_{em} 为 329 nm,联苯胺 λ_{ex} 为 292 nm、λ_{em} 为 383 nm。取 1 mL 水样,经 0.22 μm 针式过滤器过滤,直接进样测定,进样体积为 10 μL。

1.4 便携式 GC-MS

1.4.1 主要仪器与试剂

HAPSITE 便携式气相色谱/质谱仪,顶空进样

器(HAPSITE 辅件),美国 INFICON 公司;RTX-1 色谱柱(15 m × 0.25 mm × 1.0 μm);40 mL 顶空瓶,美国 SUPELCO 公司。

1.0 g/L 的苯胺标准品,100 mg/L 的 4-溴氟苯标准品(内标物),美国 SUPELCO 公司;二次蒸馏水;氯化钠(分析纯);甲醇(色谱级)。

1.4.2 样品测定

顶空分析条件:吹扫气为高纯氮气;样品平衡温度 60 °C;平衡时间 15 min;传输线温度 80 °C;顶空进样时间 20 s。

GC-MS 分析,色谱条件:载气为高纯氮气,60 °C 保持 1 min,以 6 °C/min 升到 80 °C,再以 12 °C/min 升到 120 °C,最后以 26 °C/min 升到 180 °C,保持 2 s;质谱条件:电子电离源(EI),离子源能量 70 eV,扫描时间 0.94 s,选择离子扫描方式(SIM),苯胺选择离子(m/z)为 93,4-溴氟苯(内标物)选择离子(m/z)为 75。

取 20 mL 水样于顶空瓶中,加入 10 g 氯化钠使溶液完全饱和,再加入 2 μL 4-溴氟苯标准品,使得溶液中内标物的质量浓度为 10.0 μg/L。加盖密封压紧,充分混匀后测定。

1.5 速测管法

1.5.1 主要仪器与试剂

ZZW-II 型水质多参数现场测试仪,苯胺 KBC 测试管,郑州沃特测试技术有限公司。

1.0 g/L 的苯胺标准品,环保部标样所;二次蒸馏水。

1.5.2 样品测定

取水样 20 mL,加入 0.4 mL 助剂 1 和 1.0 mL 助剂 2,来回倒置 2 min ~ 3 min,混匀。再加入 0.4 mL 助剂 3,混匀。将测试管的毛细管部分浸入上述液体中,折断毛细管,使水样自动吸入测试管中。取出测试管,来回倒置混匀,20 °C ~ 30 °C 下显色 10 min 后,插入测试仪中测定。

2 结果与讨论

2.1 5种方法效能验证

在选定的条件下,连续分析 7 个接近检出限质量浓度的标准样品,计算各化合物 7 次平行测定的标准偏差 *s*,按 MDL = $t_{(6,0.99)} \times s$ 计算方法检出限,其中 $t_{(6,0.99)}$ 是自由度为 6,置信度为 99% 时 *t* 的分布,查表得 *t* 值为 3.143。对实际水样进行加标回收试验,考察方法的精密度和准确度。效能验证结

果见表 1。苯胺标液(0.2 mg/L) 的 HPLC 紫外色谱峰、苯胺和联苯胺标液(100 μg/L) 的 UPLC 荧光色谱峰、便携式 GC - MS 测定苯胺标液(10.0 μg/L) 的总离子流分别见图 1—图 3。

表 1 5 种方法效能验证结果
Table 1 The results of 5 kinds method validation

方法	分光光度法	HPLC - UV 法	UPLC - FL 法	便携式 GC - MS 法	速测管法
分析时间	1 h ~ 2 h	15 min	2 min	20 min	≤ 20 min
精密度	3% ~ 7%	13% (4.00 μg/L)	0.4% (10.0 μg/L)	8.6% (10.0 μg/L)	3.5% (930 μg/L)
		6.0% (20.0 μg/L)		5.1% (50.0 μg/L)	
		0.7% (2.00 mg/L)		3.2% (100 μg/L)	
准确度	70% ~ 105%	65.0% (4.00 μg/L)	86.0% (10.0 μg/L)	92.8% (10.0 μg/L)	50.0% (200 μg/L)
		84.0% (20.0 μg/L)	95.0% (50.0 μg/L)	95.3% (50.0 μg/L)	70.0% (500 μg/L)
		99.7% (2.00 mg/L)	92.0% (100 μg/L)	96.7% (100 μg/L)	102% (930 μg/L)
检出限	20.0 μg/L	4.0 μg/L	0.10 μg/L	6.0 μg/L	100 μg/L

由表 1 可知,上述 5 种方法的精密度良好, HPLC - FL 法尤为显著;在节省时间方面, HPLC - FL 法、UPLC - UV 法、便携式 GC - MS 法、速测管法都表现出优势;在分析准确度方面, UPLC - FL 法和便携式 GC - MS 法较其余方法显示出优越性,且测定不同质量浓度标样回收率稳定;而 HPLC - FL 法的灵敏度最高,检出限为 0.10 μg/L。

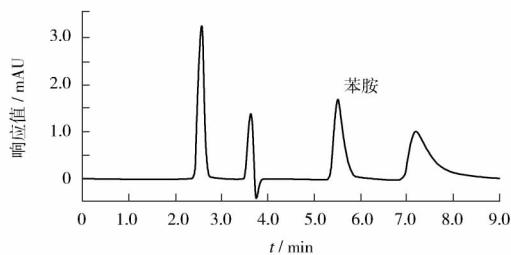


图 1 苯胺标液(0.2 mg/L) 紫外色谱峰
Fig. 1 The UV chromatogram of aniline(0.2 mg/L)

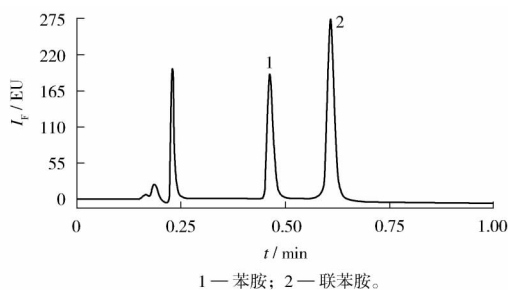


图 2 苯胺和联苯胺标液(100 μg/L) 荧光色谱峰
Fig. 2 The fluorescence chromatogram of aniline(100 μg/L)

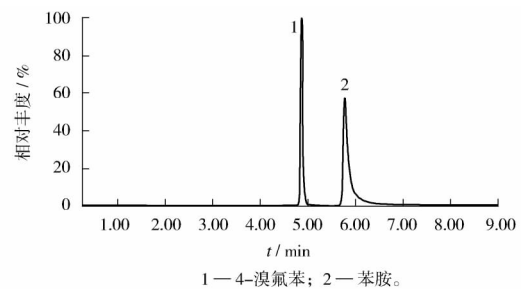


图 3 标准溶液(10.0 μg/L) 总离子流
Fig. 3 The TIC of aniline solution (10.0 μg/L)

2.2 污染事故中方法的选择与使用

分光光度法是苯胺类物质标准分析方法,也是系统内使用的经典方法。虽然方法原理简单,易于操作,得到较广泛的使用,但只能用于测定芳胺类化合物总量,不能对特定化合物定性、定量分析,且耗时较长。因此,若事故已确定污染化合物的种类,则在满足应急监测时间要求下,可以选择使用。

速测管法简单快速,高质量浓度水平下检测方法性能良好。便携式 GC - MS 法在低、高质量浓度水平下性能良好,可用于现场分析。然而,该方法所需仪器昂贵,操作复杂,对操作人员的要求较高,条件允许时可选择使用。在应急监测中,现场采集样品送回监测站实验室分析需要较长时间,故不能满足 2 次/h 监测频次的需求,导致无法及时掌握污染团下泄情况。此时,可以考虑选择合适的断面,采用速测管法或便携式 GC - MS 法在现场测试,以便及时掌握污染团的走向,为污染团的处理争取时间。

液相色谱法(紫外、荧光检测法)是比较可靠

的实验室方法,分析速度快、灵敏度高,适用于低、高质量浓度水平的水样分析。对于特殊点位,如饮用水源地取水口或水厂,为保障人民群众的用水安全,往往要求应急监测频次更高,并要求监测具有随时处理突发情况的机动性。此时,可采用实验室液相色谱法(紫外、荧光检测法)或便携式 GC-MS 法测定。

在使用不同监测技术时,需进行方法比对,确保测定结果的可靠性与可比性。分别采用萘乙二胺偶氮分光光度法、液相色谱荧光检测法和液相色谱紫外检测法对同一断面监测,结果见表 2。

表 2 不同测定方法的比对结果 mg/L
Table 2 The results of different methods mg/L

时间	源头测定值		监测断面测定值	
	光度法	HPLC-UV 法	光度法	UPLC-FL 法
1 月 9 日 20:00	—	—	0.18	0.17
1 月 9 日 22:00	—	—	0.18	0.17
1 月 9 日 24:00	—	—	0.11	0.14

3 结语

在苯胺污染事故应急监测中,可以参考实际情况,选择使用分光光度法、液相色谱法(紫外检测法、荧光检测法)、便携式 GC-MS 法、速测管法。在使用不同的监测技术时,需要进行方法的比对,确保测试结果的可靠性。

[参考文献]

- [1] 张印德,高玉之,傅鸣远. 苯的胺基、硝基化合物中毒的防治 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 46-64.
- [2] 周文敏,寇洪如,王湘君. 环境优先污染物 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 114.
- [3] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] 国家环境保护局. GB 11889-89 水质 苯胺类化合物的测定 $N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法$ [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [5] 赵淑莉,魏复盛,邹汉法,等. 高效液相色谱法测定废水中苯胺类化合物 [J]. 色谱, 1997, 15(6): 508-511.
- [6] 王超,吕怡兵,滕恩江,等. 超高效液相色谱荧光检测法快速测定水中痕量苯胺与联苯胺 [J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 32-37.
- [7] 易长青,李梅金,陶颖,等. 联吡啶钌-草酸体系电致化学发光猝灭法检测苯胺和联苯胺 [J]. 分析化学, 2004, 32(11): 1421-1425.
- [8] SEYMOUR E H, LAWRENCE N S, BECKETT E L, et al. Electrochemical detection of aniline: an electrochemically initiated reaction pathway [J]. Talanta, 2002, 57(2): 233-242.
- [9] LIU S H, WANG W J, CHEN J, et al. Determination of aniline and its derivatives in environmental water by capillary electrophoresis with on-line concentration [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2012, 13(6): 6863-6872.
- [10] LI D, LI D W, FOSSEY J S, et al. Portable surface-enhanced raman scattering sensor for rapid detection of aniline and phenol derivatives by on-site electrostatic preconcentration [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(22): 9299-9305.

• 简讯 •

世卫组织: 2012 年空气污染导致 700 万人死亡

据路透社报道,世界卫生组织日前表示,空气污染已成为全世界最大的环境健康杀手。2012 年,死于空气污染的人数高达 700 万,这意味着 2012 年全球每 8 位过世的人中就有 1 人的死亡与空气污染相关。而降低室内外的空气污染程度可能在未来拯救数百万生命。

空气污染造成的最常见死亡案例包括心脏病、中风或慢性阻塞性肺疾病。世界卫生组织环境与社会公共健康司司长玛丽亚·奈拉(Maria Neira)表示,空气污染的危害比之前人们所认知的更为可怕,尤其对心脏病和中风患者而言。她说:“事实表明我们必须采取一致行动来净化我们呼吸的空气。”

据世界卫生组织估计,全世界有 29 亿人使用木材、煤炭或粪便作为主要烹饪燃料。世界卫生组织家庭健康专家弗拉维亚·布斯泰奥(Flavia Bustreo)表示,女性和儿童,尤其是生活在贫穷国家的女性和儿童,常常是室内空气污染首当其冲的受害者,“因为他们有更多时间待在家里,呼吸煤炭和木材炉灶泄漏的油烟和煤灰。”

世界卫生组织下属国际癌症研究机构去年发表报告警告称,人们所呼吸的空气充满了致癌物质,因此空气应该被官方定位为导致人类罹患癌症的因素。

世界卫生组织公共卫生专家卡洛斯·多拉(Carlos Dora)号召政府和卫生机构行动起来,规划能够降低空气污染的政策,从而促进公共健康,同时减小人类活动对气候变化的影响。在大多数情况下,能促进公共健康的政策长期来看也更富经济效益,因为这可以节省在医疗和应对气候变化上所付出的开销。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014-03-31