

固相萃取 - 气质联用法测定固体废物浸出液中的二硝基苯

吴伟^{1,2}, 余昂^{1,2}, 赵珊珊^{1,2}

(1. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036; 2. 江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036)

摘要:建立了一种利用固相萃取法对固体废物浸出液(TCLP)中二硝基苯进行萃取, DB-5 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)进行分离, 质谱检测器检测二硝基苯的方法。方法在 0.002 0 ~ 0.020 0 mg/L 之间线性关系良好, 二硝基苯三种同分异构体的检出限均为 0.5 μg/L, 模拟样品加标回收率为 93% ~ 96%, RSD ≤ 2%; 实际固体废物样品测定的加标回收率为 95% ~ 98%。

关键词:固体废物; 浸出毒性试验方法; 二硝基苯; 固相萃取; 气质联用法

中图分类号: 0657.63

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2015)01 - 0028 - 03

Determination of Dinitrobenzene in TCLP of Solid Waste by Solid-Phase Extraction Coupling with GC/MS

WU Wei^{1,2}, YU Ang^{1,2}, ZHAO Shan-shan^{1,2}

(1. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Jiangsu Key Lab of Environmental Engineering, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: A method was established for the determination of dinitrobenzene in Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) of solid waste. The sample was extracted by SPE, separated by DB-5 quartz capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), and detected by mass spectrometer. The relevant analytical parameters were optimized. Good linear relationship was obtained in the range of 0.002 0 mg/L ~ 0.020 0 mg/L. The detection limits of three dinitrobenzene isomers were all 0.5 μg/L, and the recovery rates were between 93% ~ 96% and RSD ≤ 2%. For the determination of solid waste samples, the recovery rates were between 95% - 98%.

Key words: Solid waste; TCLP; Dinitrobenzene; SPE; GC/MS

二硝基苯广泛应用于化工、染料和军工等工业生产,是合成染料、炸药及其他精细化学品的重要中间体之一^[1-3]。二硝基苯具有剧毒,对人体及生态均有较大危害^[4-5]。目前二硝基苯的测定多集中在水质类别中,在固体废物的危险特性——浸出毒性鉴别中的测定报道较少。固体废弃物浸出毒性试验方法(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)为美国环保局推荐的标准毒性浸出方法,主要用于检测固体介质或废弃物中重金属元素的溶出性和迁移性,是当前国际上应用最广泛的一种生态风险评价方法。现以 TCLP 浸出方法对固体废物进行处理,采用固相萃取 - 气质联用法测定固体废物浸出液中二硝基苯的三种同分异构体化合物,优化实验条件,降低分析成本,操作简便,分离效果佳,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 仪器

Agilent 6890N - 5975B 型气相色谱 - 质谱联用仪,美国 Agilent 公司; Agilent DB - 5 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国 Agilent 公司; TCLP 毒性浸出仪,美国 ADM 公司; 全自动固相萃取仪,美国 Cailper 公司; C18 固相萃取小柱(1 000 mg/6 mL),美国 Agilent 公司。

收稿日期: 2015 - 08 - 13; 修订日期: 2015 - 08 - 20

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2012ZX07301 - 005); 江苏省环境工程重点实验室开放课题基金资助项目(2012)

作者简介: 吴伟(1972—),男,高级工程师,博士,主要从事环境工程、环境监测及科研方面工作。

1.1.2 试剂

1 000 mg/L 的对二硝基苯、间二硝基苯和邻二硝基苯混合标准储备液:取对二硝基苯、间二硝基苯和邻二硝基苯标准物质各 100 mg,用二氯甲烷定容至 100 mL,于冰箱中冷藏保存,一个月有效期内;二氯甲烷、对二硝基苯、间二硝基苯和邻二硝基苯均为色谱纯;内标物质采用萘-d8 有证标准溶液(4 000 mg/L);空白石英砂。

1.2 实验方法

1.2.1 浸出液制备

根据《固体废物浸出毒性浸出方法——硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)制备固体废物浸出液。取适量质量比为 2:1 的浓硫酸和浓硝酸混合液加入到二次蒸馏水中,制得 pH 值为 3.20 ± 0.05 的浸提剂。取 150 g 固体废物样品置于 2 L 提取瓶中,根据样品含水率,按 1:10 的比例加入浸提剂,盖紧瓶盖,以 (30 ± 2) r/min 的转速在 (23 ± 2) °C 下翻转 (18 ± 2) h。用 $0.6 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维膜过滤得到浸出液。

1.2.2 固相萃取法前处理

依次用适量的二氯甲烷、甲醇和水活化 C18 小柱,将 500 mL 固废浸出液以 10 mL/min 速度流过萃取小柱,然后通氮气吹 10 min。将吹干的 C18 小柱用 10 mL 二氯甲烷进行洗脱,洗脱液在 45 °C 水浴下用氮气吹至 1 mL 进行分析。分析液中加入一定体积的内标物萘-d8 标准溶液,使其浓度为 4.00 mg/L。

1.2.3 仪器条件

(1) 色谱条件:进样口温度 250 °C,进样量 1 μL ,不分流进样,载气为氦气,柱流量 1.0 mL/min(恒流量),DB-5 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);

(2) 升温程序:初始柱温为 40 °C,保持 4 min,以 10 °C/min 升至 80 °C,保持 2 min,再以 5 °C/min 升至 150 °C,保持 1 min;

(3) 质谱条件:传输线温度 280 °C,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,扫描范围:45.0 ~ 450.0 u,扫描速度:2.8 u/s,扫描模式:全扫描,电离能:70 eV,溶剂延迟 3 min。

2 结果与讨论

2.1 总离子流图

在选定的仪器条件下,二硝基苯 3 种同分异构

体和内标物萘-d8 得到了较好的分离,峰型及响应较好,无分叉拖尾,总离子流图见图 1。浸出液中相关物质出峰顺序依次为:萘-d8、对二硝基苯,间二硝基苯和邻二硝基苯。出峰时间分别为:17.0,23.8,24.1 和 24.4 min。

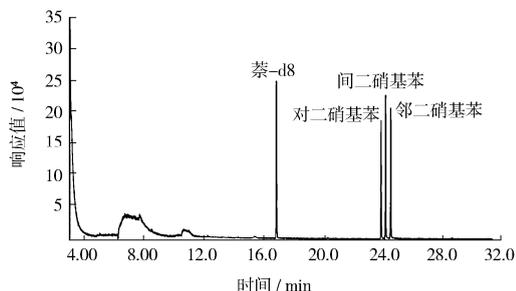


图 1 总离子流图

2.2 前处理方法的选择

半挥发性有机物分析的前处理方法多采用液液萃取法和固相萃取法等^[6-8]。现对液液萃取法和固相萃取法对回收率的影响进行比较,结果表明:用液液萃取法,二硝基苯三种同分异构体回收率为 73% ~ 91%,用固相萃取法,二硝基苯三种同分异构体回收率为 78% ~ 102%。说明针对固废浸出液中二硝基苯物质的萃取,固相萃取法回收率水平较好,前处理方法确定为固相萃取法。

2.3 标准曲线和检出限

将二硝基苯混合标准储备液用二氯甲烷稀释成 6 个不同梯度质量浓度(1.0,2.0,3.0,4.0,6.0 和 10 mg/L)的标准溶液,并分别加入内标物,内标物质量浓度为 4.00 mg/L。标准曲线对应浓缩前样品的检测范围为 0.002 0 ~ 0.020 0 mg/L。

定量方法为内标标准曲线法。以定量离子进行标定,以标准溶液中目标化合物的峰面积与内标物的峰面积比对目标化合物的浓度作图,得到定量标准曲线。使用空白石英砂,进行浸出翻转实验得到空白固废浸出液,在空白固废浸出液样品中加入低浓度的目标物,经前处理后进行 7 次平行测定,计算结果除以样品浓缩倍数 500 倍得到二硝基苯 3 种同分异构体测定值,根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中附录 A 方法计算方法检出限,标准曲线方程和检出限结果见表 1。结果表明,二硝基苯 3 种同分异构体在 0.002 0 ~ 0.020 0 mg/L 线性关系良好,相关系数均 >0.995 ,检出限均为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

表1 定量离子、标准曲线方程、相关系数和检出限

化合物	定量离子 (<i>m/z</i>)	标准曲线方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
对二硝基苯	168	$y = 0.091x - 0.0276$	0.995	0.5
间二硝基苯	168	$y = 0.133x - 0.0629$	0.996	0.5
邻二硝基苯	168	$y = 0.116x - 0.0726$	0.998	0.5

表2 精密度与加标回收实验结果

化合物	浸出液测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%
对二硝基苯	0.0082	0.0175	93.0	1.88
间二硝基苯	0.0075	0.0171	96.0	1.34
邻二硝基苯	0.0078	0.0172	94.0	1.45

2.4 精密度及加标测试

取空白石英砂,加适量二硝基苯混合标准溶液,根据固体废物浸出毒性浸出方法制备固体废物浸出液,作为模拟样品。取500 mL固废浸出液模拟样品,经前处理后浓缩至1 mL,做6次平行测定,经计算3种物质RSD值为1.34%~1.88%(见表2),精密度良好,符合实验要求。另取相同体积浸出液模拟样品,加入二硝基苯3种同分异构体混合标准溶液,作加标回收试验,二硝基苯3种同分异构体理论加标浓度为0.010 0 mg/L。经加标回收试验,3种物质加标回收率在93%~96%之间(见表2),回收率结果良好,符合实验要求。

2.5 实际样品检测

苏北某印染化工企业内存存一批生产过程产生的化工废渣,数量约5 t,企业按照环保部门要求

需对该批固废的危险特性进行鉴定。根据企业提供的资料,判断二硝基苯可能为污染因子之一,故选择危险废物浸出毒性中二硝基苯作为鉴定项目之一。根据现场固废状况,采用网格法进行布点,随机法采样,于现场采取5个固体废物样品,并用空白石英砂作为现场空白。检测结果及相关质量控制情况见表3。经检测,二硝基苯项目检测结果均小于《危险废物浸出毒性鉴别标准》(GB 5085.3-2007)中限值要求。质控信息:①对样品3进行平行试验,相对偏差 $\leq 5\%$;②对样品5进行加标回收试验,二硝基苯理论加标量0.025 0 mg/L,实际测试加标回收率为95%~98%;③样品浓度超出标准曲线范围的,需稀释后进行测试。研究中样品1—5均经稀释后测定。

表3 检测结果与质控情况

项目	样品					
	空白	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
对二硝基苯	—	0.008 1	0.011 2	0.012 8 0.012 1	0.009 0	0.015 8
间二硝基苯	—	0.023 2	0.028 5	0.030 5 0.031 2	0.031 3	0.029 1
邻二硝基苯	—	0.009 1	0.007 7	0.006 8 0.006 3	—	0.009 2

3 结语

采用TCLP浸出毒性方法对固体废物进行处理,建立了经固相萃取后使用GC/MS测定危险废物鉴别标准中浸出毒性鉴别的二硝基苯检测方法,其具有相关性好、检出限低、精度和准确度高等优点,适用于固体废物浸出液中二硝基苯检测。

[参考文献]

[1] 林中祥. 萃取法预处理间二硝基苯生产废水[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(5): 279-281.
 [2] 滕俊江, 李英春, 王现稳. 间二硝基苯催化加氢制备间苯二胺[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2003, 24(增刊): 16-17.

[3] 刘晓智, 祖余洋, 白雅静, 等. 硒催化还原间二硝基苯制备间硝基苯胺的研究[J]. 染料与染色, 2014(4): 43-45.
 [4] 齐庆来, 刘贵民. 急性间二硝基苯中毒18例临床分析[J]. 工业卫生与职业病, 2006, 32(3): 180-181.
 [5] 徐镜波, 梁林, 王咏. 1,4-二硝基苯对藻型塘微宇宙的影响[J]. 东北师范大学报: 自然科学版, 2002, 34(3): 108-112.
 [6] 许燕娟, 朱培瑜, 苏晓燕. 液液萃取-气相色谱/质谱法测定水中半挥发性有机物[J]. 绿色科技, 2014(7): 226-229.
 [7] 易睿. 液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水中的酚酸酯、百菌清和联苯胺[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(2): 21-24.
 [8] 龙庆云, 张洪, 韦桂欢, 等. 固相萃取-气质联用测定水中半挥发性有机物研究[J]. 舰船科学技术, 2010, 32(12): 102-106.