

高效液相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物

余彬彬, 饶钦全*, 王晖, 丁苗, 牛禾
(台州市环境监测中心站, 浙江 台州 318000)

摘要:建立了液相色谱法直接测定水中的10种硝基苯类化合物的方法, C18色谱柱为分离柱, 检测波长为254 nm, 以甲醇和水为流动相, 前处理过程水和甲醇以9:1的体积比混合, 水样过微孔滤膜后直接进液相色谱分析。该法分析10种硝基苯类化合物的检出限为4.3~5.5 g/L, 加标回收率为79%~136%, 精密度为6.8%~13%, 符合监测要求。

关键词:高效液相色谱法; 硝基苯类化合物; 地表水

中图分类号: X832; O657.7⁺²

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2016)06-0029-03

Determination of Nitrobenzene Compounds in Surface Water by High Performance Liquid Chromatography

YU Bin-bin, RAO Qin-quan*, WANG Hui, DING Miao, NIU He
(Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Zhejiang 318000, China)

Abstract: A method was developed to determine 10 nitrobenzene compounds in water directly by high performance liquid chromatography. C18 was used as the separated column, and UV detection was set at the wavelength of 254 nm. A mixture of methanol and water was employed as the mobile phase. Methanol and water was mixed at the volume ratio of 9:1 in the pretreatment, and the sample was filtered through microfiltration membrane followed with high performance liquid chromatography analysis. The detection limits of 10 nitrobenzene compounds were in the range of 4.3~5.5 $\mu\text{g/L}$. Values of recovery were in the range of 79%~136% with RSDs of 6.8%~13%, which met the requirements of monitoring.

Key words: High performance liquid chromatography; Nitrobenzene compounds; Surface water

硝基苯类化合物是重要的化工原料, 主要来源于炸药及制造过程中所用的原料和中间产物^[1], 在医化、染料等行业上有广泛的用途^[2-3]。硝基苯类化合物化学性质稳定, 不容易发生裂解反应, 可通过呼吸、消化等进入生物体, 通过食物链进入人体, 主要通过诱导和麻醉作用对鱼类和贝类产生毒害作用^[4], 对藻类植物也有一定毒性^[5]。

文献[6-7]中对硝基苯、二硝基苯、硝基氯苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯的含量进行了限值规定。国家环保部规定每年要对饮用水源地硝基苯类物质进行全分析一次, 每个月要对饮用水源地的特定项目进行分析, 包括硝基苯、硝基氯苯和二硝基苯。

对水中硝基苯类的标准分析方法有气相色谱-质谱法^[8-9]、气相色谱法^[10]、分光光度法^[11]等, 美国国家环保局还推荐了液相色谱法分析硝基苯类化合物和硝基胺类化合物^[12]。但是这些方法都

要求水样进行前处理富集, 包括液液萃取^[10,13-14]、固相萃取^[9,15-16]、盐析萃取^[12]等方式。还有方法推荐用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法快速测定环境水样中的硝基苯, 但是该方法难以实现自动化^[17]。为了减少前处理步骤, 更加快速地进行分析, 现将水样和甲醇混合, 采用高效液相色谱法同时直接测定水中的硝基苯类化合物。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

U3000 高效液相色谱仪 (Thermo 公司, 美国), 配紫外检测器; Accucore Phenyl-x 色谱柱 (100 mm × 2.1 mm)、Accucore C18 色谱柱 (100 mm × 2.1 mm)、Accucore Polaris 色谱柱 (100 mm × 2.1 mm) 购自美

收稿日期: 2016-06-23; 修订日期: 2016-07-18

作者简介: 余彬彬 (1982—), 女, 高级工程师, 博士, 主要从事环境监测分析工作。

* 通讯作者: 饶钦全 E-mail: zylrq@163.com

国 Thermo 公司。

硝基苯、对硝基氯苯、邻硝基氯苯、间硝基氯苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯和 2,4,6-三硝基甲苯标准品(1 000 mg/L, 中国计量院); 对二硝基苯、间二硝基苯和邻二硝基苯(500 mg/L, 迪马科技)。将以上标准品进行混合, 甲醇稀释, 贮备液中各目标物质量浓度均为 10 mg/L; 其它试剂均为分析纯。

1.2 仪器条件

流动相为甲醇和水, 梯度洗脱程序见表 1, 流速为 0.3 mL/min, 色谱柱柱温为 35 °C, 紫外吸收波长为 254 nm, 进样体积为 20 μ L。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相(甲醇)/%	流动相(水)/%
0	45	55
0.9	45	55
1.0	90	10
3.0	90	10
3.1	45	55
8.5	45	55

1.3 样品前处理

取 0.9 mL 混匀水样与 0.1 mL 甲醇混合, 用微孔滤膜(0.45 μ m 有机系)过滤后直接进样分析。

2 结果与讨论

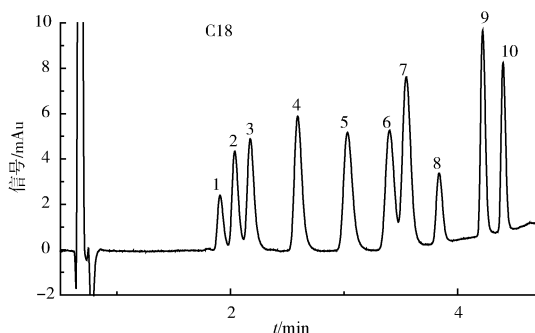
2.1 色谱条件的选择

根据文献报道, 可以使用 C18 柱^[12]、C8 柱^[18]、苯基柱^[19] 等对硝基苯类化合物进行分离, 现选择 C18 柱、Phenyl-x 柱、Polaris 柱对 10 种硝基苯类物质进行分离。

结果显示, 2,4-二硝基氯苯和对硝基氯苯不能在 Phenyl-x 柱上实现分离, 同样地, 2,4-二硝基氯苯和 2,4,6-三硝基甲苯不能在 Polaris 柱上实现分离, C18 柱对 2,4-二硝基氯苯和邻硝基氯苯未达到完全分离。综合考虑, 采用 C18 柱进行硝基苯类分析, 在 1.2 条件下, 可以将 10 种硝基苯类分离如图 2 所示。

2.2 检测波长的选择

硝基苯类的最大紫外吸收波长略有差异, 不同物质的标准限值不同(见表 2)。2,4-二硝基甲苯的标准限值最低, 因此检测波长采用 2,4-二硝基甲苯的最大吸收波长 254 nm 作为分析条件。



1—邻二硝基苯; 2—对二硝基苯; 3—间二硝基苯; 4—硝基苯; 5—2,4-二硝基甲苯; 6—2,4-二硝基氯苯; 7—邻硝基氯苯; 8—2,4,6-三硝基甲苯; 9—对硝基氯苯; 10—间硝基氯苯。

图 1 200 μ g/L 硝基苯类化合物液相色谱图

表 2 硝基苯类物质最大紫外吸收波长及其在地表水中的标准限值

化合物	标准限值/(mg · L ⁻¹)	最大吸收波长/nm
硝基苯	0.017	260
二硝基苯	0.5	250
2,4-二硝基甲苯	0.000 3	254
2,4,6-三硝基甲苯	0.5	232
硝基氯苯	0.05	220
2,4-二硝基氯苯	0.5	250

2.3 前处理方法的选择

在 1.2 条件下, 研究发现样品中水相比比例越高, 硝基苯类化合物的峰形越佳, 结合文献[19], 水相和甲醇以体积比 9:1 混合, 样品过有机系滤膜后进行分析。

2.4 标准曲线和检出限

配制质量浓度分别为 20, 40, 80, 100, 200 μ g/L 的硝基苯类标准溶液系列, 经分析计算, 得各化合物的线性方程、相关系数等见表 3。

以 1:9 甲醇和纯水为溶剂, 配置质量浓度约为检出限 3~5 倍的硝基苯类标准溶液(15 μ g/L), 对该标准溶液进行分析, 按照《EPA SW-846》计算方法检出限, 结果见表 3。

比较表 2 和表 3 可知, 10 种硝基苯类化合物中, 除了 2,4-二硝基甲苯外, 其它几种物质直接进样检测即可满足地表水标准限值的检测需求, 2,4-二硝基甲苯则需进行富集后检测才能满足地表水标准限值的检测需求。由于 2,4-二硝基甲苯不是地表水饮用水源地中规定的 33 项优选特定项目^[6], 只需要每年检测一次, 因此, 液相色谱直接进样法测定硝基苯类化

合物明显提高了饮用水源地硝基苯类日常分析的简便性。

表3 硝基苯类物质的线性方程、相关系数和检出限

化合物名称	保留时间/min	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%
邻二硝基苯	1.907	$y = 0.0142x - 0.0473$	0.9914	5.5	14
对二硝基苯	2.037	$y = 0.0256x - 0.0848$	0.9911	4.8	13
间二硝基苯	2.137	$y = 0.0287x - 0.0834$	0.9909	5.3	14
硝基苯	2.592	$y = 0.0340x - 0.0797$	0.9930	4.9	13
2,4-二硝基甲苯	3.032	$y = 0.0304x - 0.0869$	0.9913	5.2	13
2,4-二硝基氯苯	3.402	$y = 0.0305x - 0.0964$	0.9916	5.4	15
邻硝基氯苯	3.547	$y = 0.0440x - 0.1587$	0.9913	5.3	14
2,4,6-三硝基甲苯	3.837	$y = 0.0181x - 0.0631$	0.9908	4.3	11
对硝基氯苯	4.222	$y = 0.0528x - 0.1533$	0.9912	4.8	12
间硝基氯苯	4.402	$y = 0.0433x - 0.1578$	0.9913	4.4	11

2.5 回收率

选择饮用水源地和地表水水样,分别加入20和100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的硝基苯类标准溶液,重复测定7次,

计算回收率和相对标准偏差,结果见表4。由表4可见,硝基苯类化合物的回收率为79%~136%,相对标准偏差为6.8%~13%,符合监测要求。

表4 水样中硝基苯类物质加标回收率和精密度

化合物	饮用水加标回收率/%		地表水加标回收率/%		RSD/%	
	20 $\mu\text{g}/\text{L}$	100 $\mu\text{g}/\text{L}$	20 $\mu\text{g}/\text{L}$	100 $\mu\text{g}/\text{L}$	20 $\mu\text{g}/\text{L}$	100 $\mu\text{g}/\text{L}$
邻二硝基苯	88~134	102~116	95~110	92~113	11	7.8
对二硝基苯	88~128	101~115	88~101	90~111	11	8.0
间二硝基苯	84~129	102~117	88~98	89~109	12	8.8
硝基苯	82~126	94~111	83~96	89~107	12	7.3
2,4-二硝基甲苯	83~129	79~136	94~108	88~113	11	13
2,4-二硝基氯苯	83~128	87~117	93~105	92~115	11	9.8
邻硝基氯苯	87~131	91~122	94~107	93~115	10	9.8
2,4,6-三硝基甲苯	94~133	92~108	92~110	92~113	10	6.8
对硝基氯苯	93~136	90~105	97~113	93~114	10	6.9
间硝基氯苯	93~133	89~102	95~108	94~115	9.7	7.1

2.6 实际样品测试

按照实验方法对水源地水样、地表水样品均进行检测,结果在样品中均未检出硝基苯类化合物。

3 结语

建立了高效液相色谱法直接测定地表水中的10种硝基苯类化合物的方法,方法前处理简单,精密度和回收率较好,除2,4-二硝基甲苯外,其它9种硝基苯类化合物均符合较低的地表水标准限值检测需求。该法为地表水常规分析等提供了便利。

[参考文献]

- [1] 刘秀华,朱方华,何小波,等.硝基化合物的高效液相色谱(HPLC)分析[J].环境化学,2012,31(3):385-389.
[2] 马淳安,葛小芳,朱英红,等.芳族硝基化合物的电还原反

应性能及其机理研究[J].高校化学工程学报,2006,20(5):728-733.

- [3] 王小芳,金铨,任韧,等.高效液相色谱法同时测定化妆品中的8种硝基苯类化合物[J].中国卫生检验杂志,2014,24(8):1094-1097.
[4] 黄士林,王翠华,唐峰华,等.6种硝基苯化合物对海洋生物的急性毒性研究[J].生态毒理学报,2010,5(3):388-393.
[5] 刘静玲,袁星,郎佩珍.2,4-二硝基甲苯与共存硝基芳烃化合物对斜生栅列藻的联合毒性[J].环境科学,1997,18(5):31-33,36.
[6] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
[7] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

(下转第67页)