

液液萃取 - 气相色谱法测定水中硝基氯苯类化合物

彭华, 李贝, 王琪, 朱泽军, 刘丹, 刘洋, 郭丽
(河南省环境监测中心, 河南 郑州 450000)

摘要:建立了液液萃取 - 气相色谱法测定水中 15 种硝基氯苯类化合物的方法。中性条件下, 在水样中加入氯化钠, 用环己烷进行萃取, 得到方法检出限为 0.019 ~ 0.044 $\mu\text{g/L}$, 在 10.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 1.0 mg/L 范围内线性良好, 相关系数均 > 0.999。加标水平为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 时, 空白水样加标回收率为 74.8% ~ 104%, 相对标准偏差为 4.79% ~ 11.5%; 实际水样加标回收率为 69.1% ~ 111%, 相对标准偏差为 5.83% ~ 17.6%。方法适用于成分不复杂的实际水样中硝基氯苯类化合物的检测。

关键词:水; 硝基氯苯; 液液萃取; 气相色谱

中图分类号: X832; O657.7⁺¹

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2017)02 - 0019 - 04

Determination of Nitrochlorobenzenes in Water by LLE - GC

PENG Hua, LI Bei, WANG Qi, ZHU Ze-jun, LIU Dan, LIU Yang, GUO Li
(Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450000, China)

Abstract: The method was developed for the determination of fifteen kinds of nitrochlorobenzenes in water by gas chromatography with liquid-liquid extraction. The optimal conditions were discussed in this research. The results indicated that the linearity was good from 10.0 $\mu\text{g/L}$ to 1.0 mg/L and the correlation coefficients were greater than 0.999. The detection limits were from 0.019 to 0.044 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of the blank water sample were 74.8% ~ 104%, and the relative standard deviations were 4.79% ~ 11.5%. The recoveries of the actual water sample were 69.1% ~ 111%, and the relative standard deviations were 5.83% ~ 17.6%. The current method is appropriate for the determination of nitrochlorobenzenes in water with simple matrix.

Key words: Water; Nitrochlorobenzenes; Liquid-liquid extraction; GC

硝基氯苯类化合物广泛应用于农药、医药和合成材料等行业, 随着工业的日渐发达, 已成为一种重要的环境污染物。硝基氯苯类化合物稳定性高、难生物降解^[1], 可引发人体神经系统、肝脏等的疾病^[2], 是一种可疑致癌物^[3]。目前, 已被美国 EPA 及欧洲共同体列为优先控制污染物^[4-5], 在我国也已被列入 68 种水中优先控制污染物黑名单^[6]、“十二五”重点防控化学品种名录和《危险化学品目录》。

我国现行硝基氯苯类化合物的标准分析方法只涉及一氯硝基苯^[7], 且前处理方法——液液萃取使用的萃取剂苯或甲苯毒性较大, 易对环境造成二次污染^[4]。因此, 有必要建立一种能够同时分析水中多种硝基氯苯类化合物、过程简单、可以减少分析过程二次污染的方法。现在已有硝基氯苯类化合物测定方法的基础上^[8-12], 采用液液萃取, 建立同时分析水中 15 种硝基氯苯类化合物的气相色谱法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

6890N 型气相色谱仪 (Agilent 公司, 美国), 配备电子俘获检测器 (ECD 检测器)。

硝基氯苯类标准溶液 (1 000 mg/L); 环己烷 (色谱纯); 氯化钠及无水硫酸钠均在马弗炉中 550 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h 待用。

1.2 实验方法

1.2.1 样品萃取

取 500 mL 水样于 1 L 分液漏斗中, 加入 20 g 氯化钠及 25.0 mL 萃取溶剂, 振摇, 排气, 置于垂直振荡器上, 以 220 r/min 的振摇速度振荡 15 min, 静止 20 min 至有机相和水相充分分离, 将有机相过

收稿日期: 2016 - 12 - 27; 修订日期: 2017 - 01 - 06

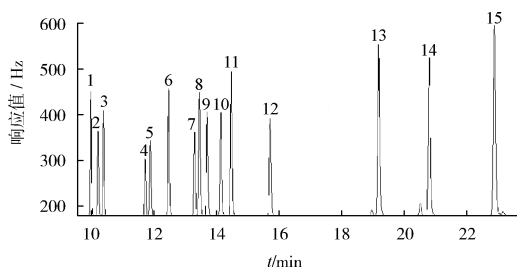
基金项目: 国家高技术研究发展计划基金资助项目 (八六三计划, 2013AA06A308)

作者简介: 彭华 (1967—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境监测工作。

装有无水硫酸钠的玻璃漏斗收集至浓缩瓶中,用适量萃取溶剂冲洗漏斗,一并收集至浓缩瓶中,将全部收集液氮吹浓缩至 1.0 mL,上机测定。

1.2.2 气相色谱条件

HP-5 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 或其他等效色谱柱,进样口温度 250 °C;柱流速为 1.0 mL/min,不分流进样;柱温:初温 60 °C,以 10 °C/min 升温至 120 °C,然后以 3 °C/min 升温至 175 °C,保持 1 min;ECD 检测器温度 260 °C;尾吹流量 60 mL/min。上述条件下,得到 15 种硝基氯苯类标准色谱图如图 1 所示。



1—1-氯-3-硝基苯;2—1-氯-4-硝基苯;3—1-氯-2-硝基苯;4—2-氯-6-硝基甲苯;5—4-氯-2-硝基甲苯;6—3,5-二氯硝基苯;7—4-氯-3-硝基甲苯;8—2,5-二氯硝基苯;9—2,4-二氯硝基苯;10—3,4-二氯硝基苯;11—2,3-二氯硝基苯;12—2,4,6-三氯硝基苯;13—1,2,3-三氯-4-硝基苯;14—2,3,4,5-四氯硝基苯;15—2,3,5,6-四氯硝基苯。

图1 硝基氯苯类化合物标准色谱图

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的确定

2.1.1 萃取剂的选择

合适的萃取剂,不但可实现高效萃取,还可降低能耗和成本,减少对环境的污染。综合考虑溶剂相溶性及溶剂毒性,选用环境较为友好的环己烷和正己烷对同一水样中的硝基氯苯类化合物进行 1 次萃取,结果见图 2,各化合物序号同图 1 中各峰号代表的物质。由图 2 可知,相对于正己烷,环己烷对目标化合物有更好的萃取能力,萃取效率基本在 70% 以上。所以,选择环己烷作为萃取剂。

2.1.2 盐类影响

向液液萃取体系加入一定量的盐,可以减少水分子活度,降低被萃取物质与水的结合能力,从而提高萃取效率^[13]。现向水中加入不同剂量的氯化钠,考察盐类对环己烷萃取硝基氯苯类化合物的影响,结果见图 3,各化合物序号同图 1 中各峰号代表

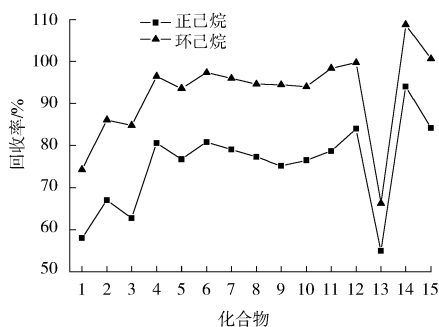


图2 不同萃取剂的影响

的物质。由图 3 可见,氯化钠加入量为 20 g 时,萃取效果最佳,继续增加氯化钠的量对萃取效率无明显提高。故选择 20 g 为氯化钠的最终加入量。

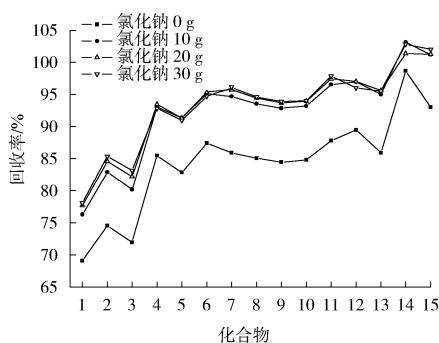


图3 氯化钠添加量的影响

2.1.3 pH 值的影响

控制水样 pH 值目的是抑制化合物的离解,保持中性分子状态,改善其亲脂性,降低目标化合物在水中的溶解度,从而提高萃取效率和选择性。通过调节水样 pH 值分别为 2.0,7.0 和 13.0,考察 pH 值对液液萃取硝基氯苯类化合物的影响,结果见图 4,各化合物序号同图 1 中各峰号代表的物质。

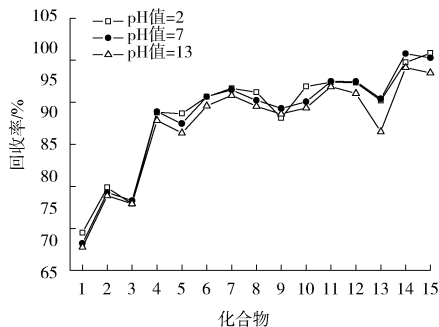


图4 pH 值的影响

由图4可知,pH值为2.0时各化合物的萃取效果稍好于pH值为7.0和13.0时,但差异不显著。因调节样品pH值会增加实验的繁琐性,而且不能带来萃取效果的明显提高,故选择在中性条件下对水中的硝基氯苯类化合物进行萃取。

2.2 方法性能

2.2.1 线性范围及检出限

将硝基氯苯类标准溶液逐级稀释成质量浓度

为10.0,50.0,100.0,500.0 μg/L和1.0 mg/L的使用液系列,按照1.2.2的条件进样,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行线性拟合,结果显示各目标化合物在10.0 μg/L~1.0 mg/L范围内线性良好,相关系数均>0.999(见表1)。

根据文献[14],对各目标化合物质量浓度为0.1 μg/L的空白加标样品进行萃取,平行测定7次,得到方法检出限为0.019~0.044 μg/L(见表1)。

表1 方法的标准曲线、检出限、回收率及精密度

序号	目标化合物	工作曲线	相关系数(r)	检出限/ (μg·L ⁻¹)	加标量 0.5 μg/L		加标量 2.5 μg/L	
					回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	1-氯-3-硝基苯	y=5 890x+32.84	0.999 8	0.030	78.0~106	11.9	78.3~98.7	7.99
2	1-氯-4-硝基苯	y=4 121x+25.18	0.999 7	0.031	76.7~104	11.7	77.5~103	10.7
3	1-氯-2-硝基苯	y=4 901x+28.78	0.999 7	0.032	73.5~99.0	11.5	76.8~102	10.9
4	2-氯-6-硝基甲苯	y=2 894x+19.88	0.999 6	0.022	84.4~114	11.6	79.1~104	10.4
5	4-氯-2-硝基甲苯	y=4 039x+17.24	0.999 8	0.033	83.6~114	11.8	76.3~103	10.8
6	3,5-二氯硝基苯	y=7 190x+51.98	0.999 8	0.031	82.2~114	12.4	87.5~99.6	4.79
7	4-氯-3-硝基甲苯	y=4 686x+30.15	0.999 8	0.022	80.2~103	10.7	76.3~103	9.95
8	2,5-二氯硝基苯	y=7 226x+38.51	0.999 8	0.026	78.6~101	9.56	77.9~104	11.4
9	2,4-二氯硝基苯	y=6 208x+39.04	0.999 8	0.027	81.2~101	9.87	75.5~98.8	9.88
10	3,4-二氯硝基苯	y=6 285x+46.02	0.999 7	0.027	80.6~106	10.9	74.8~103	10.6
11	2,3-二氯硝基苯	y=9 134x+16.72	1.000 0	0.028	79.3~102	10.0	80.5~104	9.22
12	2,4,6-三氯硝基苯	y=6 198x+38.96	0.999 8	0.021	84.3~115	11.8	75.9~99.3	9.58
13	1,2,3-三氯-4-硝基苯	y=12 717x+32.99	0.999 9	0.033	52.1~83.1	13.3	75.3~104	11.5
14	2,3,4,5-四氯硝基苯	y=11 933x-1.521	1.000 0	0.019	82.9~115	12.4	76.8~97.4	8.47
15	2,3,5,6-四氯硝基苯	y=15 312x-15.18	1.000 0	0.044	78.9~109	12.6	75.7~104	11.4

2.2.2 精密度和准确度

取500 mL纯水于1 L分液漏斗中,加入目标化合物标准溶液使加标水平分别为0.5和2.5 μg/L,然后按照1.2.1的过程进行萃取后测定,平行测定7个样品,结果如表1所示。

由表1可知,当加标水平为0.5 μg/L时,加标回收率为52.1%~115%,相对标准偏差为9.56%~13.3%;加标水平为2.5 μg/L时,加标回收率为74.8%~104%,相对标准偏差为4.79%~11.5%。

2.3 实际应用

取某实际水样进行加标实验,加标质量浓度分别为0.5和2.5 μg/L,平行测定7个样品,结果见表2。结果显示,当加标水平为0.5 μg/L时,加标回收率为44.2%~95.1%,相对标准偏差为8.76%~12.5%;加标水平为2.5 μg/L时,加标回收率为69.1%~111%,相对标准偏差分别为5.83%~17.6%。

表2 实际水样测定的回收率和精密度^① %

序号	化合物	加标量 0.5 μg/L		加标量 2.5 μg/L	
		回收率	RSD	回收率	RSD
1	1-氯-3-硝基苯	74.5~95.1	10.7	75.6~102	9.32
2	1-氯-4-硝基苯	71.4~92.9	11.1	75.5~95.5	8.73
3	1-氯-2-硝基苯	68.8~89.8	8.90	73.5~93.5	5.83
4	2-氯-6-硝基甲苯	73.0~95.1	8.76	71.3~109	13.2
5	4-氯-2-硝基甲苯	72.3~94.1	11.1	70.2~109	8.54
6	3,5-二氯硝基苯	73.9~94.5	11.3	80.5~96.7	9.73
7	4-氯-3-硝基甲苯	70.8~92.2	11.1	71.5~98.3	6.51
8	2,5-二氯硝基苯	71.6~93.7	9.06	72.6~107	8.44
9	2,4-二氯硝基苯	71.3~93.2	9.10	74.4~111	9.45
10	3,4-二氯硝基苯	72.3~94.6	9.57	69.1~110	7.64
11	2,3-二氯硝基苯	70.6~92.4	12.1	76.5~95.4	17.6
12	2,4,6-三氯硝基苯	70.9~93.1	9.13	73.9~94.7	11.7
13	1,2,3-三氯-4-硝基苯	44.2~82.4	12.2	69.3~85.7	13.2
14	2,3,4,5-四氯硝基苯	68.7~90.2	12.3	69.5~95.4	10.2
15	2,3,5,6-四氯硝基苯	71.8~94.2	12.5	72.7~96.6	9.65

①实际水样中各目标化合物均未检出。

3 结语

建立了液液萃取-气相色谱法测定水中痕量硝基氯苯类的方法。液液萃取方法简便易操作,所得结果良好。方法适用于成分不复杂的实际水样,能够满足环境水体中痕量硝基氯苯类化合物的测定。

[参考文献]

- [1] 郭照冰,郑寿荣,郑正,等. MFI型沸石吸附分离水体中混合硝基氯苯的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(6): 773-778.
- [2] 曹美龄,徐立,孙芳,等. 毛细管气相色谱法测定水中10种硝基苯及硝基氯苯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(11): 2465-2467, 2473.
- [3] 沈吉敏,李学艳,陈忠林,等. 臭氧氧化降解水中硝基氯苯 I. 动力学和过程分析[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(4): 540-545.
- [4] 张丽萍,张占恩. 吹扫捕集-GC-MS测定废水中的硝基氯苯[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(4): 306-308, 318.
- [5] 刘斌,王京平,陈山,等. SPE-GC/MS法测定水中对硝基氯苯和2,4-二硝基氯苯[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 30-31, 42.
- [6] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J].

中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.

- [7] 肖洋,王新娟,韩伟,等. 地表水环境质量标准有机物指标检测分析方法整合[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(2): 28-32, 35.
- [8] 环境保护部. 水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法: HJ 648—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [9] 环境保护部. 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法: HJ 716—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [10] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 有机物指标: GB/T 5057. 8—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [11] 中华人民共和国水利部. 水中有机物分析方法 痕量硝基苯类化合物的测定 树脂吸附/气相色谱法: SL/T 237. 1—2001[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2002.
- [12] 张欢燕,吴诗剑,刘鸣,等. GC-ECD测定地表水中的硝基苯类和氯苯类化合物[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 84-88.
- [13] 陈忠林,沈吉敏,纪峰,等. 液液微萃取气相色谱法快速测定硝基苯[J]. 中国给水排水, 2006, 22(6): 77-79.
- [14] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

(上接第13页)

[参考文献]

- [1] SUFFET I H, CORADO A, CHOU D, et al. AWWA taste and odor survey [J]. Journal of the American Water Works Association, 1996, 88(4): 168-180.
- [2] 于建伟,李宗来,曹楠,等. 无锡市饮用水臭味突发事件致嗅原因及潜在问题分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1771-1777.
- [3] LI L, WAN N, GAN N Q, et al. Annual dynamics and origins of the odorous compounds in the pilot experimental area of Lake Dianchi, China [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(5): 43-50.
- [4] 马晓雁,高乃云,李青松,等. 上海市饮用水中痕量土臭素和2-甲基异冰片年变化规律及来源研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 902-908.
- [5] ZUO Y, LI L, ZHANG T, et al. Contribution of Streptomyces in sediment to earthy odor in the overling water in Xionghe Reservoir, China [J]. Water Research, 2010, 44(20): 6085-6094.
- [6] SUFFET I H, KHIARI D, BRUCHET A. The drinking water taste and odor wheel for the millenium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(6): 1-13.
- [7] 秦宏兵,张晓赞,范苓,等. 苏州太湖饮用水源地异味物质种类及其与环境因子相关性分析[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(3): 38-42.

- [8] 李继影,张晓赞,徐恒省,等. 太湖水源地主要异味物质变化规律及来源初探[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(3): 69-71.
- [9] 范苓,秦宏兵,张晓赞. 顶空固相微萃取-气相色谱法/质谱法同时测定富营养化水体中9种异味物质[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2014, 13(3): 355-359.
- [10] 王亚超,徐恒省,王国祥,等. 氮、磷等环境因子对太湖微囊藻与水华鱼腥藻生长的影响[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(1): 7-10.
- [11] TUNG S C, LIN T F, YANG F C, et al. Seasonal change and correlation with environmental parameters for 2-MIB in Feng-Shen Reservoir, Taiwan [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 145: 407-416.
- [12] UWINS H K, TEASDALE P, STRATTON H. A case study investigating the occurrence of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB) in the surface waters of the Hinze Dam, Gold Coast, Australia [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(5): 231-238.
- [13] WESTERHOFF P, RODRIGUEZ H M, BAKER L, et al. Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs [J]. Water Research, 2005, 39: 4899-4912.
- [14] JULIETTE L S, GREG L B, PAUL V Z. A review of cyanobacterial odorous and bioactive metabolites: Impacts and management alternatives in aquaculture [J]. Aquaculture, 2008, 280: 5-20.