

固相萃取 - 气相色谱法测定水中硝基氯苯类化合物

李贝, 刘丹*, 朱泽军, 王琪, 戎征, 魏佳, 郭悦嵩
(河南省环境监测中心, 河南 郑州 450000)

摘要: 建立固相萃取 - 气相色谱法测定水中 15 种硝基氯苯类化合物的方法。选用 HLB 柱为固相萃取柱, 选用环己烷: 丙酮 (3: 1, V: V) 混合溶剂作洗脱剂, 得到方法检出限为 0.011 ~ 0.040 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。空白水样加标回收率为 73.6% ~ 119%, 相对标准偏差为 6.1% ~ 13.9%, 精密度和准确度良好。对成分不复杂的实际水样进行测定, 加标回收率为 64.1% ~ 118%, 相对标准偏差为 5.8% ~ 15.6%, 该方法能够基本满足成分不复杂的环境水体中痕量硝基氯苯类化合物的测定。

关键词: 硝基氯苯; 固相萃取; 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(2019)01-0032-04

Determination of Nitrochlorobenzenes in Water by Gas Chromatography with Solid-phase Extraction

LI Bei, LIU Dan*, ZHU Ze-jun, WANG Qi, RONG Zheng, WEI Jia, GUO Yue-song
(Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450000, China)

Abstract: A method was developed for the determination of fifteen kinds of nitrochlorobenzenes in water by gas chromatography with solid-phase extraction. The optimal conditions were discussed in this research, the HLB column was selected as a solid phase extraction column, and a mixed solvent of cyclohexane: acetone (3: 1, V: V) was used for elution. The detection limits ranged from 0.011 $\mu\text{g}/\text{L}$ to 0.040 $\mu\text{g}/\text{L}$. The recoveries of spiked reagent water were 73.6% ~ 119%, and the relative standard deviations were 6.1% ~ 13.9%. The recoveries of the spiked actual water sample were 64.1% ~ 118%, and the relative standard deviations were 5.8% ~ 15.6%. The present method meets the requirement of determination of nitrochlorobenzenes in water samples with simple matrix.

Key word: Nitrochlorobenzenes; Solid phase extraction; GC

硝基氯苯是重要的石油化工有机原料, 被广泛应用于医药、橡胶助剂和合成材料等领域^[1], 稳定性高且难以生物降解, 可导致人体中毒^[2], 引起神经系统、肝脏等疾病^[3-4], 美国 EPA 及欧洲共同体均把它们列为优先控制的有毒难降解有机污染物^[5], 我国生态环境部也将其中部分物质列入水中优先控制污染物黑名单^[6]。

固相萃取技术利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附, 去除干扰, 然后再用少量洗脱剂洗脱, 达到分离和富集目标化合物的目的。其具有溶剂用量少、分离效果好、操作简单、省时省力的优点, 大大弥补了传统液液萃取的缺陷^[7-8]。现根据已有测定硝基氯苯类化合物的方法^[9-11], 采用毒性较低的环己烷/丙酮混合溶剂为洗脱溶剂, 对水中 15 种硝基氯苯类化合物进行萃取富集, 结合气相色谱仪对其进行分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

仪器: 6890 N 型气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 配备电子俘获检测器 (ECD 检测器); Waters Oasis HLB 固相萃取柱 (6cc/200 mg, 美国 Waters 公司); Supelclean LC - Florisil 固相萃取柱 (0.17 g/mL, 美国 Supelco 公司); Supelclean LC - 18 固相萃取柱 (0.17g/mL, 美国 Supelco 公司)。

试剂: 硝基氯苯类标准溶液 (1 000 mg/L, 美国

收稿日期: 2018-11-21; 修订日期: 2018-12-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 基金资助项目 (2013AA06A308)

作者简介: 李贝 (1985—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事环境监测工作。

* 通讯作者: 刘丹 23744210@qq.com

Accustandard 公司);环己烷(色谱纯,德国 CNW 公司);丙酮(色谱纯,德国 CNW 公司);氯化钠(优级纯,上海国药集团化学试剂有限公司),在马弗炉中 550℃ 下烘干 4 h;无水硫酸钠(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司),在马弗炉中 550℃ 下烘干 4 h。

1.2 实验部分

1.2.1 样品采集与处理

样品采集:根据《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)、《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)及《水和废水监测分析方法》(第四版)中关于样品的采集与保存的要求,将水样采集于棕色具塞硬质玻璃瓶中,不留气泡,4℃ 下避光保存,7 d 内萃取分析。

样品处理:HLB 固相萃取柱活化:依次用 V(环己烷):V(丙酮) = 3:1 的混合溶剂 5 mL 和 5 mL 甲醇预洗,然后用 10 mL 超纯水分 2 次活化 HLB 柱。实验水样以 4~5 mL/min 的速度流经活化的 HLB 柱,当所有水样通过小柱后,加入适量超纯水荡洗试验瓶,继续抽取至无明显液滴滴下后再抽吸约 1 min,然后用 V(环己烷):V(丙酮) = 3:1 的混合溶剂洗脱固相萃取柱,将洗脱液氮吹、定容至 1.0 mL,用气相色谱仪分离目标化合物,ECD 检测,以保留时间定性,外标法定量。

1.2.2 气相色谱条件

色谱柱:HP-5 色谱柱(5% - 苯基 - 甲基聚硅氧烷柱,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度:250℃;柱流量:1.0 mL/min;模式:恒流模式;进样方式:不分流进样;分流阀打开时间:0.75 min;ECD 检测器温度:260℃;尾吹流量:60 mL/min。程序升温:60℃ → 10℃/min → 120℃ → 3℃/min → 175℃(1 min)。该条件下,得到 15 种硝基氯苯类标准溶液色谱图。

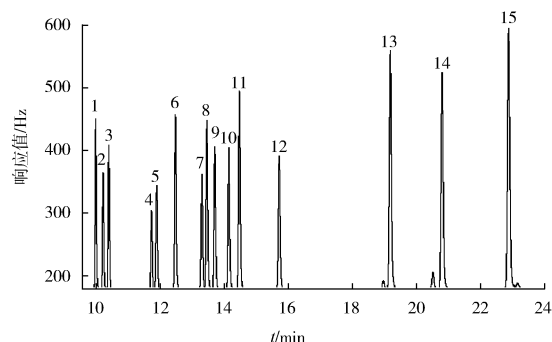
2 结果与讨论

2.1 固相萃取柱的选择

硝基苯类化合物标准色谱图见图 1。选择 HLB 柱、Florisil 柱和 C18 柱这 3 种固相萃取柱,考察它们对目标化合物的萃取效果,结果见图 2,序号对应的化合物名称参见图 1,下同。

由图 2 可见,HLB 柱对目标化合物的回收率基本为 80% ~ 105% 左右,Florisil 柱对目标化合物的回收率整体较 HLB 柱稍差,为 55% ~ 85%。

C18 柱对目标化合物的回收率只能达到 45% ~ 65% 左右。这可能是因为 HLB 柱吸附剂对疏水或亲水污染物都适用,而 C18 柱更适用于疏水性污染物^[13]。所以最终选定固相萃取柱为 HLB 柱。



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

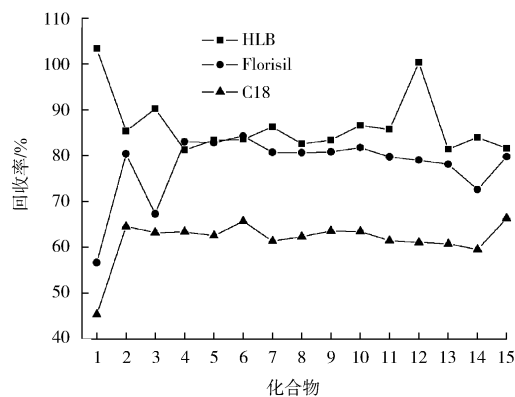


图 2 3 种固相萃取柱萃取效果比较

2.2 洗脱剂的选择

选用正己烷、环己烷、环己烷 + 丙酮(3:1, V:V)和正己烷 + 丙酮(3:1, V:V)4 种不同的洗脱剂,考察它们对目标化合物的洗脱富集效果,结果见图 3。

由图 3 可见,正己烷、环己烷对目标化合物的回收率只能达到 30% ~ 60% 左右,正己烷 + 丙酮对目标化合物的回收率能达到 65% ~ 88% 左右,环己烷 + 丙酮对目标化合物的回收率能达到 75% ~ 105% 左右。所以最终选定洗脱剂为环己烷 + 丙酮。

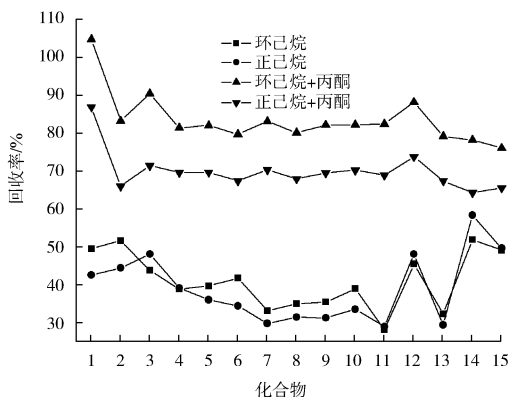


图 3 4 种固相萃取洗脱剂洗脱效果比较

2.3 洗脱剂用量的选择

考察不同用量的环己烷 + 丙酮的洗脱富集效果, 结果见图 4。

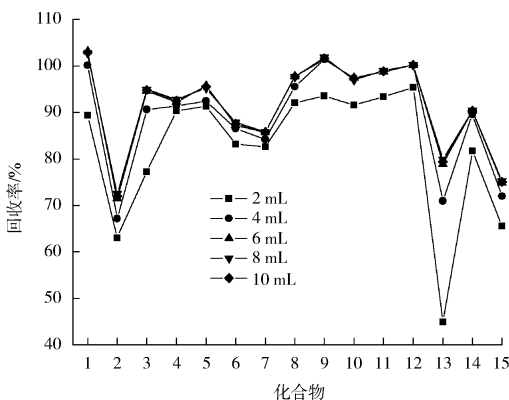


图 4 5 种洗脱剂用量下洗脱效果比较

由图 4 可见, 随着洗脱剂用量的增加, 目标化合物回收率也随之增加。洗脱量 > 6 mL 时, 洗脱效果基本达到平衡。所以最终选定洗脱剂用量为 6 mL。

3 方法性能

3.1 标准曲线与方法检出限

将标准样品逐级稀释成质量浓度为 0.002, 0.010, 0.10, 0.50, 1.0, 2.0 mg/L 的使用液, 以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标进行线性拟合, 得到标准曲线。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010), 对加入 0.1 μg/L 标准样品的空白样品 (500 mL) 进行萃取, 平行测定 7 次, 得到方法检出限, 结果见表 1。

表 1 硝基氯苯类化合物固相萃取方法标准曲线 (n = 7)

化合物序号	标准曲线	相关系数 (r)	检出限 / (μg · L ⁻¹)
1	y = 5 756 x + 39.14	0.999 9	0.022
2	y = 4 737 x + 34.33	0.999 9	0.016
3	y = 3 987 x + 31.31	0.999 8	0.021
4	y = 2 699 x + 30.93	0.999 7	0.015
5	y = 3 865 x + 27.65	0.999 8	0.011
6	y = 6 933 x + 59.86	0.999 8	0.016
7	y = 4 462 x + 44.21	0.999 8	0.015
8	y = 6 104 x + 42.77	0.999 0	0.015
9	y = 6 053 x + 55.46	0.999 8	0.020
10	y = 7 149 x + 45.53	0.999 9	0.021
11	y = 9 054 x + 30.10	0.999 9	0.025
12	y = 5 952 x + 50.70	0.999 8	0.040
13	y = 12 589 x + 44.28	0.999 9	0.022
14	y = 12 071 x + 10.86	0.999 9	0.021
15	y = 14 774 x + 43.68	0.999 9	0.023

由表 1 可知, 在所取浓度范围内, 15 种物质线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 检出限范围在 0.011 ~ 0.040 μg/L, 能够满足实验室对此 15 种硝基氯苯类化合物痕量分析的需要。

3.2 精密度和准确度

对空白水样进行加标实验, 测定方法的精密度和准确度。将 500 mL 加标量分别为 0.5 和 2.5 μg/L 的水样用以上步骤进行实验, 平行测定 7 个样品, 结果见表 2。

表 2 方法回收率和相对标准偏差 (n = 7)

化合物序号	加标量 0.5 μg/L		加标量 2.5 μg/L	
	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%
1	87.8 ~ 112	7.4	82.6 ~ 119	11.2
2	82.2 ~ 104	7.3	87.4 ~ 119	8.9
3	84.0 ~ 105	7.2	82.6 ~ 119	10.4
4	86.3 ~ 102	6.1	90.9 ~ 115	7.9
5	81.2 ~ 97.6	6.5	90.6 ~ 116	8.0
6	89.0 ~ 107	6.7	87.8 ~ 114	8.4
7	88.1 ~ 106	6.4	88.6 ~ 109	9.1
8	88.5 ~ 106	6.5	86.5 ~ 116	9.1
9	87.5 ~ 106	6.5	86.4 ~ 118	9.4
10	87.9 ~ 106	6.7	86.3 ~ 116	9.1
11	91.7 ~ 116	8.0	85.4 ~ 118	9.9
12	86.8 ~ 109	9.3	82.2 ~ 112	9.5
13	93.7 ~ 109	13.9	82.5 ~ 113	9.8
14	78.0 ~ 113	11.3	76.0 ~ 110	10.9
15	73.6 ~ 98.2	11.7	79.3 ~ 116	11.6

由表 2 可知, 对空白水样进行加标实验, 加标回收率范围为 73.6% ~ 119%, 相对标准偏差为

6.1%~13.9%,精密度和准确度良好。

4 实际水样测定

对成分不复杂的地表水样进行测定,仅有1-氯-4-硝基苯检出,检出质量浓度为0.13 μg/L,对其进行加标实验,加标浓度为1.0 μg/L,处理步骤同空白加标,平行测定7个样品,结果见表3。

表3 实际水样测定结果(n=7)

化合物序号	加标回收率/%	RSD/%	化合物序号	加标回收率/%	RSD/%
1	76.7~90.6	6.2	9	81.9~97.3	6.2
2	88.6~105	6.0	10	73.6~88.2	6.4
3	101~118	5.8	11	77.8~93.0	6.6
4	69.4~84.0	6.3	12	64.5~83.4	8.4
5	69.5~84.5	6.6	13	95.0~97.1	15.6
6	71.8~90.4	7.6	14	77.1~97.2	12.1
7	88.0~104	6.1	15	64.1~84.6	11.3
8	78.2~93.3	6.3			

由表3可知,对成分不复杂的实际水样进行测定,加标回收率为64.1%~118%,相对标准偏差为5.8%~15.6%,基本能够满足成分不复杂的环境水体中痕量硝基氯苯类化合物的测定。

5 结语

实验建立了固相萃取-气相色谱法测定水中痕量硝基氯苯类的方法,固相萃取方法操作简便,

精密度和准确度良好。将方法应用于实际水样中,能够基本满足成分不复杂的环境水体中痕量硝基氯苯类化合物的测定。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室. 化学品毒性法规环境数据手册[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.
- [2] 邓权. 液液萃取-气相色谱法测定地表水中硝基氯苯[J]. 化学分析计量,2018,27(1):47-50.
- [3] 李宪,张凤林,唐维. 职业性急性对硝基氯苯中毒特点及诊断分级探讨[J]. 中国工业医学杂志,2016,29(1):44-46,73.
- [4] 彭华,李贝,王琪,等. 液液萃取-气相色谱法测定水中硝基氯苯类化合物[J]. 环境监控与预警,2017,9(2):19-22.
- [5] 赵悠悠,赵临强. 土壤中对硝基氯苯的检测[J]. 山西农业科学,2014,42(3):268-271.
- [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] 孙海红,钱叶苗,宋相丽,等. 固相萃取技术的应用与研究新进展[J]. 现代化工,2011(S2):21-24,26.
- [8] 沈斐,苏晓燕,李睿,等. 固相萃取-气相色谱法测定水环境中邻苯二甲酸酯[J]. 中国环境监测,2014(1):150-153.
- [9] 李利荣,魏恩棋,王艳丽,等. 固相萃取气相色谱法测定水中15种硝基苯类化合物[J]. 环境监测管理与技术,2012(3):60-63,68.
- [10] 张蓓蓓,章勇,赵永刚. SPE-GC-ECD法测定水体中五种硝基苯类化合物[J]. 环境监控与预警,2010(2):18-20.
- [11] 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.

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2019 年度《中国环境监测》

《中国环境监测》是由生态环境部主管、中国环境监测总站主办的环保科技学术期刊,是中文核心期刊、中国科技核心期刊,其国际标准连续出版物编号为ISSN 1002-6002,国内统一刊号为CN 11-2861/X。期刊一贯坚持学术性、专业性与实用性相结合的办刊原则,宣传国家有关生态环境保护工作的方针政策和法律法规,介绍国内外先进的环境监测技术,交流环境监测科研成果。今年,本刊在保持原有栏目“特约来稿、特别关注、环境质量管理、调查评价、应急预案、环境遥感、仪器设备”等栏目的基础上,针对新技术应用和标准方法(规范)研究增设了“监测新技术、标准研究”两个栏目。期刊所载文章具有重要的指导作用,是从事生态环境保护特别是环境监测工作的管理干部和科研人员的必备工具书。

期刊为大16开,双月刊,国内外公开发行人,邮发代号:2-804。每年出版6期,每双月月末出版,定价为30元/期,全年总价180元。(注:以上价格均包含邮寄费)

订阅方式:1. 通过当地邮局订阅,邮发代号:2-804。

2. 通过本刊网页(<http://www.cnemce.cn>)“下载专区”下载“2019年《中国环境监测》期刊征订单”,填写回执后发送E-mail至编辑部。

开户名称:中国环境监测总站 开户银行:中国工商银行北京市和平里支行

银行账号:0200 0042 0908 9114 334 统一社会信用代码:1210 0000 4000 1187 63