

固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定水中的 硝基苯类有机污染物的分析方法研究

李利荣^{*1}, 吴宇峰¹, 时庭锐¹, 杨家凤¹, 李冬春²

(1. 天津市环境监测中心, 天津 300191; 2. 高利尔(天津)包装有限公司, 天津 300082)

摘要:建立了固相萃取、毛细柱气相色谱-质谱、内标标准曲线法使用选择离子(SIM)监测采集数据定量分析水中硝基苯类有机化合物的分析方法。通过对固相萃取柱的选择、固相萃取条件(样品溶液的 pH、上样速率、上样体积、洗脱液选择及配比)的优化,得出了最佳实验条件。始漏体积达 1.5 L。回收率大于 80%。检出限为 0.015 ~ 0.045 $\mu\text{g/L}$ 。RSD 在 1.1% ~ 5.9% 之间。

关键词:硝基苯类有机化合物;固相萃取;气相色谱质谱仪;水样分析

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1000-072X(2007)03-034-05

硝基苯和硝基苯类化合物是染料、医药、化工、炸药、农药及有机合成等工业生产中的重要原料或中间体。在工业生产中往往排放出多种有毒物质,渗入车间空气或排放水中,从而造成对地表水和地下水的污染^[1]。国家在地表水环境质量标准 GB3838-2002 中规定集中式生活饮用水源地氯代芳烃和硝基取代芳烃应作特定分析项目进行监测^[2]。目前测定硝基苯类化合物主要采用气相色谱的分离技术,但前处理过程中常需要苯作为萃取溶剂^[3]或固相萃取解析溶剂^[4]。国内还见其他方法测定硝基苯类化合物的分析方法^[5-7]。由于苯属致癌物,使用苯作为溶剂容易造成二次污染。本实验利用 C_{18} 或 GDX502 为填料的固相萃取柱萃取富集水样、用 HP-1 或类似极性的毛细柱气相色谱分离、质谱检测器检测、内标标准曲线法定量分析,并通过实验对影响萃取的条件进行了优化。既能满足痕量分析的要求,也能用于硝基苯类化合物含量较高废水的检测分析,同时使用质谱作为检测器定性更加准确。通过对实际样品的检测分析证明该方法是一种准确性好、精密度高、方便实用的测试方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

HP5890/2972 气相色谱/质谱仪;BF-2000A 型氮吹仪;固相萃取装置:Agilent 真空多管处理站;固相萃取柱:Agilent ODS-C18(500 mg), Waters Oasis HLB(1000 mg), Agilent Phenyl(500 mg), 国产 GDX502(500 mg)、GDX501(500 mg)、GDX101(500 mg)、GDX103(500 mg)、GDX401(500 mg)(使用前需净化处理:过孔径为 0.246 ~ 0.175 mm 筛,在索氏提取器中依次经丙酮、二氯甲烷、甲醇各提取 6 h,然后浸于甲醇中,使用时用湿法装柱);注射针:100、50、10 μL ;HP-1 色谱柱:(60 m \times 0.32 mm i.d., 1.0 μm)二甲基聚硅氧烷柱(或相似极性的色谱柱);样品瓶:1 ~ 4 L 棕色具塞磨口玻璃瓶;干燥管:向带筛板的干燥管中加入 5 g 处理过的无水硫酸钠,使用前分别用 10 mL 丙酮和二氯甲烷淋洗以净化干燥柱;精密天平:精密密度为 0.1 mg;容量瓶:棕色;二氯甲烷、甲醇、丙酮:Fisher 公司的农残级溶剂。

调谐物质十氟三苯基膦(DFTPP)(2500 mg/L)。

硝基苯类标准物质:硝基苯、对,间,邻-硝

* 收稿日期:2006-05-16;修订日期:2006-09-12

基金项目:科技部国家科技基础条件平台;环境监测分析方法与检测技术体系建设(2004DKA10150)项目资助

作者简介:李利荣(1972-),女,工程师

基甲苯、对、邻 - 硝基氯苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯(纯度不小于 99%),硝基苯 - D5 内标溶液,浓度为 200 mg/L。

硝基苯类标准贮备溶液:准确称取硝基苯类标准物质,放入 25 mL 容量瓶中,用少量苯溶解,加甲醇至刻度,作为硝基苯类原液(约 1000 mg/L)。标准中间液(250 mg/L):取硝基苯类标准贮备液于 25 mL 容量瓶中,配制成混合标准中间液。

无水硫酸钠:400 °C 烘 4 h,冷却后装瓶,于干燥器中保存。水为二次重蒸水,其中不含有有机物。

1.2 GC 条件

色谱柱:HP-1(60 m × 0.32 mm i. d., 1.0 μm);柱温:60 °C(0 min),10 °C/min 升温到 200 °C(0 min),15 °C/min 升温到 250 °C;进样口温度:280 °C;流速:1.3 mL/min;进样量:1.0 μL。

1.3 MS 条件

传输线温度 280 °C;离子源温度:170 °C;载气为氦气;分流模式,分流比为 5:1;电子轰击源,电离能量 70 eV,扫描方式:SIM;扫描范围:40 ~ 500 amu,扫描速度:1.66 scans/s。

1.4 分析步骤

1.4.1 样品制备 进行分析前应先调节水样 pH 为中性,向每份水样中加入甲醇使甲醇体积分数为 0.50%,混匀。

1.4.2 固相萃取柱的活化 将 C₁₈ 柱置于固相萃取装置的针座圈上,用 5 mL 二氯甲烷淋洗萃取柱,每次清洗后放掉所有溶剂,加入 10 mL 甲醇,在甲醇完全流过萃取柱前(切记不要让柱床变干),加入 10 mL 无有机溶剂的蒸馏水,使柱床处于湿润和活化状态备用。

1.4.3 样品的富集 根据水样浓度准确量取适量制备好的水样(10 ~ 1500 mL)于大容量采样器如分液漏斗中,开启固相萃取装置真空系统,并使水样连续通过活化过的萃取柱,保持流速 20 ~ 25 mL/min 进行萃取,在萃取过程中要始终保持柱床上至少有 1 cm 高水样。当所有样品都通过萃取柱后,用蒸馏水 10 mL 冲洗采样器内壁,继续真空抽吸 10 min。

1.4.4 萃取柱的洗脱 保持管线的连接,在真空歧管装置的萃取缸中放入试管架及接收管,在针座圈和萃取柱之间连接装有 2 cm 高无水硫酸钠的干燥柱用于脱水,用 10 mL 二氯甲烷淋洗萃取柱,

洗脱液经过干燥柱,收集流出液至接受管中,用氮吹仪在 40 °C 下浓缩至 1.0 mL,向其中加入 10 μL 内标标准溶液,混匀,取 1.0 μL 注入气相色谱中,用四级杆质谱检测器分析。

1.5 化合物的定性定量方法

以选择离子方式采集数据,以保留时间和目标化合物的主要离子的荷质比以及其 2 ~ 3 个主要碎片离子峰的绝对丰度与分子离子峰的(或定量目标离子峰)绝对丰度的百分比与标准品吻合度(如不超过 ± 15%)来定性,用标准溶液的内标标准曲线定量计算样品种待测化合物的浓度。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

分别选择了的 HP-1、HP-1701、DB-35MS 柱对标准溶液进行分离测定,发现通过分离条件的优化,都能获得比较好的色谱峰形、分离度和精密度。其中 HP-1 柱的分离效果最好。硝基苯类化合物在 HP-1 柱上的总离子流图见图 1。

2.2 固相萃取柱的选择

选择了 Agilent ODS-C18, Waters Oasis HLB, Agilent Phenyl, GDX502, GDX501, GDX101, GDX103 及活性炭作为固相萃取柱,萃取富集含有 0.5 mL 甲醇和 100 μL 250 mg/L 硝基苯类标准中间液的 100 mL 蒸馏水配制的模拟水样,按实验分析步骤进行回收率分析,每个小柱作 5 次平行分析。分析结果见表 1。

综上所述由于活性炭具有良好的吸附性,但解析困难,回收率低于 50%,因此活性炭柱不适合作为该类有机化合物的固相萃取柱。Agilent-Phenyl 柱对硝基苯的回收率为低于 50%,对其它几种标样的回收率可达 80% ~ 105%,因此只适合作为除硝基苯外的其它几种硝基苯类化合物的萃取柱。其余几种固相萃取柱的萃取回收率均可达 80% ~ 105%。另外从试样数据中发现 ODS C18 和 GDX502 回收率最高,可用于硝基苯类化合物的固相萃取。

2.3 固相萃取条件的优化

2.3.1 淋洗溶剂的选择 考虑到淋洗溶剂的极性、溶剂之间的相溶性以及检测器本身的特点,选择二氯甲烷和丙酮作为萃取溶剂,对富集了相同体积相同浓度模拟水样的 ODS-C18 柱,用 V(二氯甲烷):V(丙酮)=100:0;95:5;90:10;50:

50 混合溶剂淋洗回收率比较,发现 100:0,与 95:5 及 90:10 的回收率差别小于 5%, 均可达 80% ~

103%。提高丙酮添加量后,回收率未见明显提高。故单用二氯甲烷作为萃取溶剂。

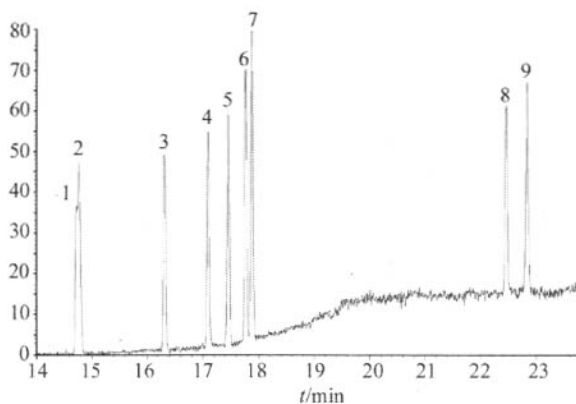


图 1 硝基苯类化合物在 HP-1 柱上的总离子流图

Fig.1 The total ion chromatogram of 8 kinds of aromatic nitro-compounds with HP-1 column

1-硝基苯 D5; 2-硝基苯; 3-邻硝基甲苯; 4-间硝基甲苯; 5-对硝基甲苯; 6-对硝基氯苯; 7-邻硝基氯苯; 8-2,4-二硝基甲苯; 9-2,4-二硝基氯苯

表 1 各种固相萃取吸附剂对加标模拟水样的回收率比较

Tab.1 The recoveries of aromatic nitro-compounds in spiked water samples extracted by different adsorption agents

化合物	碳 18 柱	Oasis HLB 柱	苯基柱	GDX502 柱	GDX501 柱	GDX103 柱	GDX101 柱	活性炭柱
硝基苯	+	+	-	+	+	+	+	-
硝基甲苯	+	+	+	+	+	+	+	-
硝基氯苯	+	+	+	+	+	+	+	-
2,4-二硝基甲苯	+	+	+	+	+	+	+	-
2,4-二硝基氯苯	+	+	+	+	+	+	+	-

注:表中“-”表示回收率低于 60%，“+”表示回收率大于 80%

2.3.2 有机改进剂对回收率的影响 向 100 mL 加有 25 μg 硝基苯类标准物质的蒸馏水中分别加入 0、0.5、1.0、2.0、5.0 mL 甲醇,作回收率实验,结果发现未添加甲醇的回收率稍低,而添加体积分数 0.5% ~ 1.0% 甲醇后回收率有所增加,再加大甲醇的添加量超过 2% 后反而使回收率降低。这可能是因为添加少量甲醇增加了填料和硝基苯类化合物之间的吸附率以及减少容器壁的残留。而当甲醇添加量过多时甲醇又可能将吸附的硝基苯解析下来,从而造成回收率的降低。最佳的甲醇添加量为每升水样添加 5.0 ~ 10.0 mL。

2.3.3 上样速度的影响 上样速度慢吸附效率高但耗时长,在不影响回收率的情况下选择合适的上样速度有利于提高样品的分析速度。实验用 100 mL 加有 100 μL 硝基苯类中间液以及 1.0 mL 甲醇

的模拟水样分别以 5、10、15、20、25、35 mL/min 的速度通过 ODS- C_{18} 柱,结果发现以低于 25 mL/min 的速度上样即可获得高于 85% 的回收率。因此可采用 15 ~ 25 mL/min 为 SPE 上样速度。

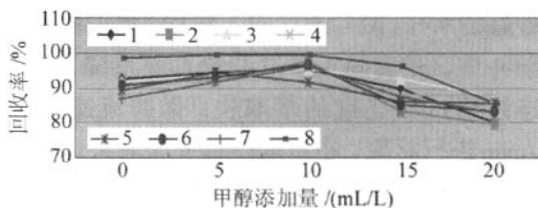


图 2 水样中甲醇添加量对回收率的影响

Fig.2 The recoveries of spiked samples with different amounts of methanol

1-硝基苯; 2-邻硝基甲苯; 3-间硝基甲苯; 4-对硝基甲苯; 5-对硝基氯苯; 6-邻硝基氯苯; 7-2,4-二硝基甲苯; 8-2,4-二硝基氯苯

2.3.4 样品溶液 pH 的影响 向 100 mL 加有 25 μg 硝基苯类标准物质的蒸馏水中分别加入 HCl 或 NaOH 以调节 pH 分别为 5.0、7.0、8.0 后进行萃取分析, 结果显示酸性和碱性水样回收率均低于 20%, 而中性条件下的萃取率高达 86% ~ 101%, 因此萃取此类化合物的最佳酸碱度为中性。

2.3.5 始漏体积实验 在分析低浓度的水样时, 为了达到较低的检出限, 需要富集大体积水样中的待测物。当上样超过一定体积后, 由于化合物保留因子的限制, 最初富集在吸附剂上的化合物被洗脱下来, 导致回收率下降。本实验选择了各含有 25 μg 硝基苯类标准物质的 0.5、1.0、1.5、2.0 L 蒸馏水作为上样体积, 使其分别通过 ODS - C₁₈ 柱(500 mg)和 GDX502 柱(500 mg), 按样品测定

方法测定其回收率。结果 0.5、1.0、1.5 L 模拟水样各化合物的回收率均大于 85%, 而 2.0 L 时回收率均下降约 10%。因此可知 ODS - C₁₈ 柱和 GDX502 柱对于硝基苯类各化合物的穿透体积均可达 1.5 L。

2.4 标准工作曲线和方法评价

2.4.1 标准工作曲线及检出限 分别取 1、2、5、10、20、50 μL 硝基苯类标准中间液于 1.0 mL 二氯甲烷中, 配制成不同浓度的硝基苯类标准使用液, 分别向其中加入 10 μL 内标标准溶液, 取 1.0 μL 直接进样分析。以选择离子方式采集数据, 以保留时间和特征离子来定性, 用内标标准曲线法定量。结果分别见下表 2。

表 2 标样回归方程和相关系数以及方法检出限

Tab. 2 The regression equations, correlation coefficients of standard compounds and method detection limits (MDLs)

化合物	回归方程	相关系数	检出限 ρ ($\mu\text{g/L}$)
硝基苯	$y = 1.20\rho + 0.009$	0.9991	0.015
对 - 硝基甲苯	$y = 0.660\rho - 0.003$	0.9994	0.015
间 - 硝基甲苯	$y = 1.08\rho - 0.018$	0.9992	0.015
邻 - 硝基甲苯	$y = 0.665\rho - 0.025$	0.9990	0.015
对 - 硝基氯苯	$y = 0.668\rho - 0.024$	0.9991	0.015
邻 - 硝基氯苯	$y = 0.987\rho + 0.019$	0.9991	0.015
2, 4 - 二硝基甲苯	$y = 0.762\rho - 0.063$	0.9983	0.030
2, 4 - 二硝基氯苯	$y = 0.484\rho - 0.061$	0.9982	0.045

连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 S。

$$\text{MDL} = S t_{n-1, 0.99}$$

其中: $t_{n-1, 0.99}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n - 1$ 时的 t 值。n 为重复分析的样品数。要求, 加标样品测定平均值与 MDL 比值在 3 ~ 5 之间的化合物数目要大于 50%, 小于 1 和大于 20 的化合物数目要小于 10%, 这说明用于测定 MDL 的初次加标样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3 ~ 5 之间的化合物, 要增加或减少浓度, 重新进行平行分析, 直至比值在 3 ~ 5 之间。选择比值在 3 ~ 5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。各化合物的方法检出限见表 2。

2.4.2 方法精密度和回收率 取高、中、低 3 种

浓度的蒸馏水加标样各 100 mL, 分别作回收率和精密度的试验, 结果见表 3。

2.5 实际样品测定

利用所建立的方法分析了某化工厂排放口水样, 对 1.0 L 水样中硝基苯类化合物进行了监测, 同时进行了空白水样及加标水样的测定, 得出该化工厂排水口水样中硝基苯 3.55 $\mu\text{g/L}$ 、对-硝基甲苯 1.86 $\mu\text{g/L}$ 、间-硝基甲苯 0.94 $\mu\text{g/L}$ 、邻-硝基甲苯 0.75 $\mu\text{g/L}$ 、对-硝基氯苯 1.52 $\mu\text{g/L}$ 、间-硝基氯苯 0.55 $\mu\text{g/L}$ 、邻-硝基氯苯 0.43 $\mu\text{g/L}$ 、2, 4-二硝基甲苯和 2, 4-二硝基氯苯未检出, 平行样浓度差值小于 0.005 $\mu\text{g/L}$, 各化合物的加标回收率在 80% ~ 105% 之间。

表 3 不同浓度加标水样经 ODS - C18 柱萃取后的精密度和回收率 ($n = 5$)

Tab.3 The precisions and recoveries of spiked samples ($n = 5$)

化合物	低浓度加标水样			中等浓度加标水样			高浓度加标水样		
	加标浓度	平均回收率	RSD	加标浓度	平均回收率	RSD	加标浓度	平均回收率	RSD
	$\rho(\mu\text{g/L})$	$\%$	$\%$	$\rho(\mu\text{g/L})$	$\%$	$\%$	$\rho(\mu\text{g/L})$	$\%$	$\%$
硝基苯	0.100	90.1	4.2	0.500	94.0	2.0	5.00	92.1	2.3
对-硝基甲苯	0.100	83.2	5.9	0.500	92.3	1.1	5.00	85.7	1.4
间-硝基甲苯	0.100	87.9	5.4	0.500	83.2	1.3	5.00	94.0	2.5
邻-硝基甲苯	0.100	82.7	5.8	0.500	87.3	4.0	5.00	95.7	1.7
对-硝基氯苯	0.100	80.0	3.8	0.500	90.9	2.9	5.00	93.3	2.7
邻-硝基氯苯	0.100	80.4	3.2	0.500	92.7	2.3	5.00	96.6	2.7
2,4-二硝基甲苯	0.100	80.1	5.3	0.500	86.6	4.9	5.00	90.9	3.0
2,4-二硝基氯苯	0.100	81.3	5.6	0.500	83.5	4.6	5.00	93.4	3.4

参考文献

类化合物的测定 树脂吸附/气相色谱法》

- [1] 魏复盛, 齐文启, 华 秀等. 水和废水监测分析方法指南(中册), 北京: 中国环境科学出版社, 2003, 251
- [2] GB3838 - 2002 中华人民共和国地表水环境质量标准
- [3] GB13194 - 91《水质硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定气相色谱法》
- [4] SL/T237.1 - 2001《水中有机物分析方法 痕量硝基苯
- [5] 刘 云, 沈 幸, 鲜 鸣等. 环境化学, 2005, 24(7): 463
- [6] 刘杏恋, 何治柯, 罗庆尧等. 分析化学, 1995, 23: 652
- [7] 刘思东, 张卓勇, 刘 宇等. 分析测试学报, 1998, 17(1): 33

Determination of aromatic nitro-compounds in water by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry

LI Li-rong^{*1}, WU Yu-feng¹, SHI Ting-rui¹, YANG Jia-feng¹ and LI Dong-chun²(1. Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300190; 2. Goglio (Tianjin) Packaging Co., LTD. Tianjin 300082), Fenxi Shiyanshi, 2007, 26(3): 34 ~ 38

Abstract : A method for the determination of aromatic nitro-compounds in water by solid-phase extraction (SPE) and capillary gas chromatography/mass spectrometry was established. Water sample was subjected to SPE using C₁₈ cartridge. The inspected conditions which include the pH value of water sample, load speed, load volume and elution solution were optimized. The maximal load volumes could be 1.5 L. The recoveries were between 80.0% and 105%. The relative standard deviations were in the range from 1.1% to 5.9%. The detection limits were between 0.015 $\mu\text{g/L}$ and 0.045 $\mu\text{g/L}$.

Keywords : Aromatic nitro-compounds ; Solid-phase extraction ; Gas chromatography/mass spectrometry ; Water analysis