

SPE-GC/MS法测定水中对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯

刘斌¹, 王京平², 陈山¹, 徐民¹, 朱国军¹

(1 盐城市环境监测中心站, 江苏 盐城 224002 2 盐城师范学院化学系, 江苏 盐城 224002)

摘要: 采用 SPE-GC/MS法测定水中对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯, 优化了试验条件。对硝基氯苯在 1.00 mg/L ~ 80.0 mg/L 之间线性关系良好, 2,4-二硝基氯苯在 1.00 mg/L ~ 50.0 mg/L 之间线性关系良好, 方法检出限对硝基氯苯为 0.6 μg/L, 2,4-二硝基氯苯为 2.1 μg/L, 回收率对硝基氯苯为 86.2% ~ 94.7%, 2,4-二硝基氯苯为 87.3% ~ 95.4%。

关键词: 对硝基氯苯; 2,4-二硝基氯苯; SPE; GC/MS法; 水质

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)05-0030-02

The Determination of p-Nitrochlorobenzene and 2,4-Dinitrochlorobenzene in Water by SPE-GC/MS

LU Bin¹, WANG Jing-ping², CHEN Shan¹, XU Min¹, ZHU Guo-Jun¹

(1 Yancheng Environmental Monitoring Central Station, Yancheng, Jiangsu 224002, China;

2 Yancheng Normal College, Department of Chemistry, Yancheng, Jiangsu 224002, China)

Abstract The trace p-nitrochlorobenzene and 2,4-dinitrochlorobenzene in water were determined by SPE-GC/MS after experimental condition optimized. The linear range is from 1.00 mg/L to 80.0 mg/L in p-nitrochlorobenzene, 2,4-dinitrochlorobenzene from 1.00 mg/L to 50.0 mg/L. The linear relations are good. The limit of determination for p-nitrochlorobenzene and 2,4-dinitrochlorobenzene are 0.6 μg/L and 2.1 μg/L respectively. The recovery ranges are 86.2% ~ 94.7% for p-nitrochlorobenzene and 87.3% ~ 95.4% for 2,4-dinitrochlorobenzene.

Key words p-nitrochlorobenzene; 2,4-dinitrochlorobenzene; SPE; GC/MS; Water quality

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, 对生物体有毒害作用, 对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯被美国和中国列为优先控制污染物。目前环境水体中硝基氯苯类化合物的测定方法主要有气相色谱法^[1-3]、高效液相色谱法^[4-6]等。今采用固相萃取(SPE)-气相色谱-质谱法(GC/MS)测定水中痕量对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N/5973I型气相色谱/质谱联用仪, E1源, 带分流/不分流进样口, Agilent G1701DA质谱工作站, 美国 Agilent公司; DB-5MS甲基苯基聚硅氧烷毛细管柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm); 自动进样器, 1.5 mL 样品瓶; LC-18 固相萃取小

柱(6 mL), 12管防交叉污染 SPE萃取装置, 美国 Supelco公司; 氮吹仪。

1 000 mg/L 混合标准贮备液: 准确称取 0.100 0 g 对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯标准品溶解于二氯甲烷中, 定容至 100 mL, -10℃以下避光保存; 1 000 mg/L 内标物贮备液: 准确称取 0.100 0 g 2,6-二氯甲苯标准品溶解于二氯甲烷中, 定容至 100 mL, -10℃以下避光保存; 甲醇、二氯甲烷, 农残级; 对硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯、2,6-二氯甲苯, 分析纯; 重蒸馏水。

1.2 样品前处理

取二氯甲烷 10 mL 分 2 次淋洗 LC-18 固相萃取小柱, 再用 10 mL 甲醇淋洗小柱 2 次, 最后用

收稿日期: 2006-11-22 修订日期: 2007-06-20

作者简介: 刘斌(1967-), 男, 江苏盐城人, 工程师, 本科, 从事环境监测与管理工作。

10 mL 试剂纯水淋洗。在小柱未干时,取 2 000 mL 水样用固相萃取装置以 ≤ 5 mL/min 的流量均匀过柱,再用高纯氮气将小柱吹干,分次将 10 mL 二氯甲烷以 < 5 mL/min 的流量洗脱小柱,洗脱液用氮吹仪浓缩至 1 mL 待测。

1.3 GCMS 条件

柱温 110 °C,保持 5.5 min,以 10 °C/min 升至 180 °C,保持 2 min,载气 He(纯度 $> 99.999\%$);柱流量 1.0 mL/min;进样口温度 250 °C;进样体积 1 μ L;分流比 1:5;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;接口温度 280 °C;电子能量 70 eV;EM 电压 1 080 mV;扫描速率 3 54 次/s;选择离子停留时间 100 ms;溶剂延迟 2 min;扫描方式为选择离子扫描;定量分析为选择离子检测(SM)。待测化合物选择离子质量数见表 1。

表 1 待测化合物选择离子质量数

化合物	定量离子 m/z	限定离子 m/z
对硝基氯苯	157	159, 111
2,4-二硝基氯苯	202	204, 110
2,6-二氯甲苯	160	

1.4 定性分析

采用定量离子与限定离子的响应比值,结合相对保留时间(RRT)定性的方法定性分析。相对保留时间为目标化合物的保留时间与相关联内标化合物保留时间的比值,在该方法测定条件下,相对保留时间对硝基氯苯为 (1.53 ± 0.03) min, 2,4-二硝基氯苯为 (3.40 ± 0.05) min。限定离子与定量离子的丰度比对硝基氯苯为 $1.15 \times (1 \pm 0.2)$ 、 $0.36 \times (1 \pm 0.2)$, 2,4-二硝基氯苯为 $0.68 \times (1 \pm 0.2)$ 、 $0.50 \times (1 \pm 0.2)$ 。

1.5 定量分析

采用内标法定量。以标准溶液中目标化合物定量离子与内标物定量离子的峰面积之比对目标化合物的质量浓度绘制校准曲线。样品溶液与标准溶液相同条件测定,根据样品中目标化合物定量离子与内标物定量离子的峰面积之比,由校准曲线求得该化合物质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 扫描方式及定性定量离子的选择

测定对硝基氯苯时,选择分子离子(m/z 为

157)作定量离子,同位素离子(m/z 为 159)和碎片离子 $C_6H_4Cl^+$ (m/z 为 111)作限定离子;测定 2,4-二硝基氯苯时,选择分子离子(m/z 为 202)作定量离子,同位素离子(m/z 为 204)和碎片离子 $C_6H_3Cl^+$ (m/z 为 110)作限定离子。在色谱分析中,相对保留时间与柱温和固定相性质有关,与载气流量等其他试验条件无关。该试验采用定量离子与限定离子的响应比值,结合相对保留时间定性的方法定性分析,减少了污染物、背景等的干扰,降低了测定结果的假阳性检出率。由于只检测少数质量碎片,每个离子检测时间相对加长,检测灵敏度提高,准确度和精密度亦有所提高。SM 扫描的总离子流色谱峰见图 1。

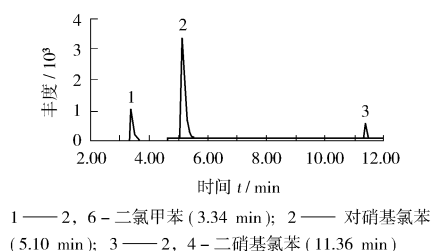


图 1 SM 扫描的总离子流色谱峰

2.2 固相萃取效率

配制 0.50 μ g/L ~ 100 μ g/L 对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯混合标准溶液系列,在上述条件下测定,计算萃取效率。试验结果表明:萃取效率与化合物种类及其质量浓度水平有关;在 LC-18 小柱上,2,4-二硝基氯苯的萃取效率略高于对硝基氯苯;萃取效率随质量浓度的增加而提高;当质量浓度高于 50.0 μ g/L 时,萃取效率 $> 90\%$ 。

2.3 线性范围

配制 1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、80.0 mg/L 对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯混合标准溶液系列,分别加入 1.00 mL 100 mg/L 2,6-二氯甲苯溶液后测定。在 1.00 mg/L ~ 80.0 mg/L 之间,对硝基氯苯响应值的相关系数 ≥ 0.999 ,响应因子的 RSD $\leq 10\%$,线性关系良好;在 1.00 mg/L ~ 50.0 mg/L 之间,2,4-二硝基氯苯响应值的相关系数 ≥ 0.995 ,响应因子的 RSD $\leq 20\%$,亦呈线性关系。

2.4 检出限

(下转第 42 页)

- density modification of DNAPL by using polyphosphors [J]. Environ Sci Technol 2003, 37: 4487-4493
- [23] LONG NO B L, KUEPER B H. The use of upward gradients to arrest downward dense nonaqueous phase liquid (DNAPL) migration in the presence of solubilizing surfactants [J]. Canadian Geotechnical J 1995, 32: 296-308.
- [24] LUNN S R D, KUEPER B H. Removal of pooled dense, nonaqueous phase liquid from saturated porous media using upward gradient alcohol floods [J]. Water Resour Res 1997, 33: 2207-2219
- [25] MBOFF P T, GLEYAER S N, MCBRIDE J F, et al. Cosolvent-enhanced remediation of residual dense nonaqueous phase liquid: experimental investigation [J]. Environ Sci Technol 1995, 29: 1966-1976
- [26] PENNELL K D, POPE G A, ABRIDIA L M. Influence of viscous and buoyancy forces on the mobilization of residual tetrachloromethylene during surfactant flushing [J]. Environ Sci Technol 1996, 30: 1328-1335
- [27] MILLER C T, HILLEH, MOUTERM. Remediation of DNAPL-contaminated substance system using density-motivated mobilization [J]. Environ Sci Technol 2000, 34: 719-724
- [28] HILL E H, MOUTIER M, ALFARO J et al. Remediation of DNAPL pools using dense brine barrier strategies [J]. Environ Sci Technol 2001, 35: 3031-3039
- [29] ROEDER E, FALTA R W, LEE C M, et al. DNAPL to LNAPL transitions during horizontal cosolvent flooding [J]. Ground Water Monitor Resour 2001, 21: 77-88.
- [30] LUNN S R D, KUEPER B H. Manipulation of density and viscosity for the optimization of DNAPL recovery by alcohol flooding [J]. J Contam Hydro 1999, 38: 427-445.
- [31] LUNN S R D, KUEPER B H. Risk reduction during chemical flooding: preconditioning DNAPL density in situ prior to recovery by miscible displacement [J]. Environ Sci Technol 1999, 33: 1703-1708
- [32] RAMBURG C A, PENNELL K D. Density-modified displacement for DNAPL source zone remediation: density conversion and recovery in heterogeneous aquifer cells [J]. Environ Sci Technol 2002, 36: 3176-3187.
- [33] RAMBURG C A, PENNELL K D, KIBBEY T C G, et al. Use of a surfactant-stabilized emulsion to deliver 1-butanol for density-modified displacement of trichloroethene [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 4246-4253
- [34] TOHNSON D N, PEDIT J A, MILLER C T. Efficient near-complete removal of DNAPL from three-dimensional heterogeneous porous media using a novel combination of treatment technologies [J]. Environ Sci Technol 2004, 38: 5149-5156
- [35] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复 [J]. 环境科学进展, 1999, 7(2): 65-71.
- [36] 王虹, 马娜, 叶露, 等. 国外土壤污染防治进展及对我国土壤保护的启示 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 51-53.

本栏目责任编辑 李文峻

(上接第 31 页)

连续分析 7 个接近检出限的实验室空白加标样品 (质量浓度为 $5 \mu\text{g/L}$), 根据浓缩系数和固相萃取效率, 计算方法检出限, 对硝基氯苯为 $0.6 \mu\text{g/L}$, 2,4-二硝基氯苯为 $2.1 \mu\text{g/L}$ 。

2.5 精密度与准确度

平行测定某地表水加标样品 6 次 (加标质量浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$), RSD 对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯分别为 16.3% 和 19.6%; 平行测定某地表水加标样品 4 次 (加标质量浓度为 $100 \mu\text{g/L}$), 加标回收率对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯分别为 86.2% ~ 94.7% 和 87.3% ~ 95.4%。

3 结论

采用 SPE-GCMS 法测定水中对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯, 具有以下优点: ①采用高灵敏的质谱检测器, 方法灵敏度高; ②采用分子离子峰和同位素离子峰分别作为定量离子和限定离子, 结合

相对保留时间定性、定量分析, 测定结果的可靠性强, 假阳性检出率低; ③采用 SPE 装置萃取样品, 减少了手工操作引入的误差, 测定结果的重现性好; ④干扰少, 操作简便, 试剂用量少。

[参考文献]

- [1] 胡睿, 王琳玲, 陆晓华. 固相萃取/气相色谱法测定水中的酚类污染物 [J]. 环境科学与技术, 2005, 28(1): 57-65
- [2] 孙润泰, 陈敏, 于波, 等. 气相色谱法测定水源水中硝基苯类化合物结果分析 [J]. 中国卫生工程学, 2002, 1(3): 149
- [3] 杨雨莉, 母应峰, 姚诚, 等. 毛细管气相色谱法测定水中氯苯类化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 34-35
- [4] 奚稼轩. 固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物 [J]. 环境化学, 2004, 23(2): 235-236
- [5] 苏宇亮, 方黎. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中 12 种酚类化合物 [J]. 现代科学仪器, 2004(4): 55-57
- [6] 徐水平. 高效液相色谱法测定水和废水中邻(对)硝基氯苯 [J]. 中国环境监测, 2001, 17(3): 36-38