

# 固相萃取气相色谱法测定水中 15 种硝基苯类化合物

李利荣 魏恩棋 王艳丽 时庭锐 杨华 郭鸿博  
(天津市环境监测中心, 天津 300190)

**摘要:** 使用 Oasis HLB 固相萃取柱, 以正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为 3:1) 为洗脱溶剂, 采用毛细管柱气相色谱电子捕获检测器同时测定水中 15 种硝基苯类化合物, 以保留时间定性, 外标标准曲线法定量。硝基苯和硝基甲苯在 50.0  $\mu\text{g/L}$  ~ 1 000  $\mu\text{g/L}$ 、其他硝基苯类化合物在 5.00  $\mu\text{g/L}$  ~ 100  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好, 检出限硝基苯和硝基甲苯为 0.035  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.052  $\mu\text{g/L}$ 、其他硝基苯类化合物为 0.003 5  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.005 6  $\mu\text{g/L}$ 。加标水样平行测定的 RSD 为 1.4% ~ 4.0%, 平均回收率为 92% ~ 100%。

**关键词:** 硝基苯类化合物; 固相萃取; 气相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7<sup>+1</sup> 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)03-0060-04

## Determination of 15 Kinds of Nitrobenzenes Compounds in Water by SPE/GC

LI Li-rong, WEI En-qi, WANG Yan-li, SHI Ting-rui, YANG Hua, GUO Hong-bo  
(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300190, China)

**Abstract:** The 15 kinds of nitrobenzenes compounds in water was determined by using capillary gas chromatograph / electronic capture detector with Oasis HLB SPE cartridge, elution solvent of hexane/acetone (volume ratio 3:1). Retention times of the peaks were applied for qualitative analysis. External standard method was used for quantitative analysis. Calibration curves of high correlation were for nitrobenzene and nitrotoluene in a range between 50.0  $\mu\text{g/L}$  and 1 000  $\mu\text{g/L}$ , the other nitrobenzenes compounds in a range between 5.00  $\mu\text{g/L}$  and 100  $\mu\text{g/L}$ . Detection limits were for nitrobenzene and nitrotoluene in a range between 0.035  $\mu\text{g/L}$  and 0.052  $\mu\text{g/L}$ , the other nitrobenzenes compounds in a range between 0.003 5  $\mu\text{g/L}$  and 0.005 6  $\mu\text{g/L}$ . RSD of spiked replicate samples ranged from 1.4% to 4.0%. Average recoveries ranged from 92% to 100%.

**Key words:** Nitrobenzenes; Solid phase extraction; Gas chromatography; Water quality

硝基苯类化合物是硝基芳香族化合物的总称, 是染料合成、油漆涂料、塑料、炸药、医药及农药制造等的中间体, 属高毒污染物。二硝基苯极易燃、易爆, 有剧毒, 具有致癌性; 三硝基甲苯带有爆炸性, 是常用炸药成分之一, 被怀疑具有致癌性。水中存在的硝基苯类物质能够影响水体的自净能力<sup>[1]</sup>。目前国内采用液液萃取填充柱及毛细管柱气相色谱法测定水中硝基苯类化合物的标准方法很多<sup>[2-6]</sup>, 主要采用苯溶剂液液萃取或 GDX 502 固相萃取富集、苯溶剂洗脱、填充柱分离。其他见报道的硝基苯类测定方法<sup>[7-13]</sup>, 有的使用毒性强的苯作为溶剂, 有的采用填充柱分离化合物, 有的分析目标物种类较少。今使用固相萃取富集目标

化合物, 以毒性相对较小的正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为 3:1) 为洗脱溶剂, 采用毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种硝基苯类化合物, 方法简便实用。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N/ECD 气相色谱仪, 美国 Agilent 仪器公司; Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL, 500 mg),

收稿日期: 2011-03-14; 修订日期: 2012-03-29

基金项目: 国家环保标准制修订计划基金资助项目(903)

作者简介: 李利荣(1972—), 女, 河北衡水人, 高级工程师, 本科, 从事环境监测工作。

美国 Waters 公司。

硝基苯、对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯、对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯、对-二硝基苯、间-二硝基苯、邻-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯标准品(纯度>99%) 美国 Accustandard 公司; 正己烷、丙酮、甲醇(农残级) 美国 Fisher 公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 样品采集与保存

用棕色玻璃样品瓶采集水样,采集前用待测水样将样品瓶清洗2~3次,水样应充满样品瓶,并加盖密封。水样采集后应尽快分析,如不能及时分析,则在冰箱中于4℃条件下避光保存,保存期不超过7d。

### 1.2.2 样品前处理

水样分析前应先过滤,以除去固体杂质,然后用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节水样pH值为中性。向每份水样中加入甲醇,使其体积分数为0.5%,混匀。

水样富集:取适量水样(10 mL~2 000 mL)于上样瓶中,以5 mL/min的流量富集。当所有样品都通过萃取柱后,用10 mL水冲洗上样瓶内壁,继续真空抽吸10 min,或用高纯氮气吹,使萃取柱干燥。

样品洗脱与浓缩:用10 mL正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为3:1)冲洗上样瓶后,以2 mL/min的流量洗脱样品,洗脱液经干燥柱后收集于试管中,定容至10.0 mL,待色谱分析。

### 1.2.3 色谱条件

HP-1 色谱柱(60 m×0.32 mm×0.32 μm); 载气流量 1.0 mL/min; 色谱柱温度 60℃(保持1 min),以10℃/min升至200℃(保持10 min); 进样口温度 250℃; 分流/不分流毛细管柱进样口; 检测器温度 300℃。

## 1.3 定性与定量方法

以保留时间定性,外标标准曲线法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固相萃取吸附剂的选择

由于硝基苯类化合物属于弱极性,水属强极性,因而选择对硝基苯类化合物有较强保留的反向填料作为固定相。将硝基苯类化合物标准中间液

加入空白水样,配制成硝基苯和硝基甲苯质量浓度为0.500 μg/L、其他硝基苯类化合物质量浓度为0.050 μg/L的空白加标模拟水样。选择具有反向固定相的 Agilent ODS C<sub>18</sub>、Waters Oasis HLB、Agilent-Phenyl、国产 GDX 502 固相萃取柱,取模拟水样1 000 mL,以5 mL/min的上样流量萃取富集,用正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为3:1)洗脱,按上述试验步骤进行回收率分析,每种小柱平行测试5次。试验结果表明,ODS C<sub>18</sub>柱对硝基苯、二硝基苯、二硝基甲苯和二硝基氯苯的回收率均<60%,对硝基甲苯和硝基氯苯的回收率>80%,且萃取不同的硝基苯类化合物需采用不同的洗脱条件,同时测定硝基苯与二硝基苯、二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯及2,4,6-三硝基甲苯难以兼顾;GDX 502柱对各硝基苯类化合物的萃取回收率能满足要求,但由于目前尚未有商品化的固相萃取产品,因而不易推广;Phenyl柱对硝基苯和二硝基苯的回收率低;Oasis HLB柱对各硝基苯类化合物的萃取回收率高,且已有成熟、质量稳定的商品化产品。因此,该试验选择商品化的 Oasis HLB柱作为硝基苯类化合物的固相萃取柱。

### 2.2 固相萃取洗脱溶剂的选择

根据洗脱溶剂与被洗脱化合物之间相似相溶的原理、ECD检测器对溶剂的选择性和溶剂毒性,选择甲苯、二氯甲烷、正己烷和环己烷及其与丙酮组成的混合溶剂各10.0 mL,洗脱空白加标水样。用二氯甲烷作为洗脱溶剂时,需在洗脱后转换溶剂为正己烷。

回收率试验结果表明,甲苯对各硝基苯类化合物的洗脱效果很好。二氯甲烷的洗脱效果仅次于甲苯,回收率在70%~100%之间,但二氯甲烷ECD检测器无法检测,必须在进样前转换溶剂。正己烷和环己烷对硝基甲苯和硝基氯苯的回收率可以达到甲苯的洗脱水平,而对其他硝基苯类化合物的洗脱效率则不如甲苯;对硝基苯的洗脱效率在70%以上,增加2.0 mL洗脱溶剂体积,回收率也未见明显提高。因此,如果目标化合物为硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯,则可以考虑使用正己烷作为洗脱溶剂。但对二硝基苯、二硝基甲苯、二硝基氯苯及三硝基甲苯,由于其极性比硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯强,而正己烷和环己烷极性稍弱,因而洗脱效率较低,不适合作为其洗脱溶剂。在正己烷和环己烷中分别加入丙酮增大极性后,二硝基苯和三

硝基甲苯的洗脱效率明显提高。由于环己烷可能存在一定的干扰,因而选择不同配比的正己烷/丙酮混合溶剂(体积比分别为 9:1、3:1、1:1、1:9)作为洗脱溶剂,通过回收率试验,发现正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为 3:1)的洗脱效果最好。

2.3 标准曲线与方法检出限

用正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为 3:1),将硝基苯类化合物标准储备液稀释配制成硝基苯和硝基甲苯质量浓度分别为 50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L,其他硝基苯类化合物质量浓度分别为 5.00 μg/L、10.0 μg/L、

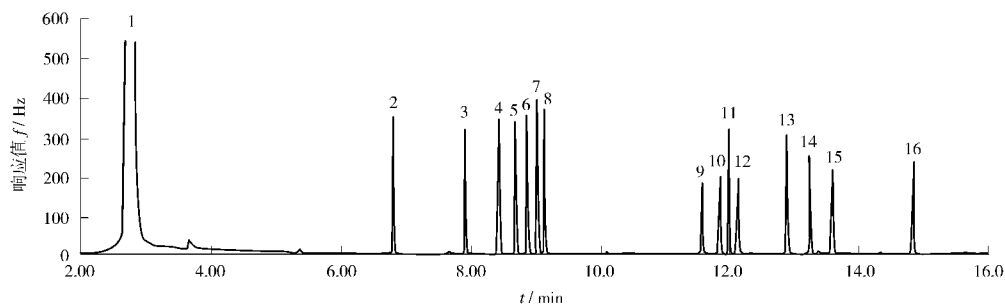
20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 的标准溶液系列,各取 1.0 μL 用上述方法直接进样分析。以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,回归方程与相关系数见表 1。

连续测定 7 个接近于方法检出限(MDL)的实验室空白加标样品,计算标准偏差  $s$ 。按照  $MDL = s \times t_{(n-1, 0.99)}$  (式中  $t$  值取 3.143) 计算该方法测定硝基苯类化合物的检出限,能够满足饮用水、地表水和废水的检测要求,结果见表 1。

15 种硝基苯类化合物标准溶液气相色谱谱见图 1。

表 1 标准曲线与方法检出限  
Table 1 Calibration curve and method detection limits

化合物	回归方程	相关系数 $r$	方法检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
硝基苯	$y = 0.934x - 13.9$	0.999 8	0.035
对-硝基甲苯	$y = 0.377x - 18.0$	0.999 3	0.052
间-硝基甲苯	$y = 0.525x - 3.75$	0.999 6	0.049
邻-硝基甲苯	$y = 0.315x - 18.0$	0.998 9	0.046
对-硝基氯苯	$y = 24.9x + 23.5$	0.998 4	0.003 5
间-硝基氯苯	$y = 38.4x + 5.88$	0.999 2	0.004 0
邻-硝基氯苯	$y = 34.3x + 41.1$	0.999 0	0.004 3
对-二硝基苯	$y = 31.8x + 18.8$	0.999 1	0.005 6
间-二硝基苯	$y = 23.8x + 21.6$	0.999 3	0.004 9
邻-二硝基苯	$y = 22.3x + 12.8$	0.999 5	0.004 1
2,6-二硝基甲苯	$y = 43.0x + 44.2$	0.999 2	0.003 9
2,4-二硝基甲苯	$y = 30.0x + 114$	0.998 5	0.004 1
3,4-二硝基甲苯	$y = 30.3x + 1.99$	0.999 3	0.003 5
2,4-二硝基氯苯	$y = 44.4x + 284$	0.995 5	0.004 6
2,4,6-三硝基甲苯	$y = 29.1x + 75.4$	0.997 8	0.004 3



1—溶剂; 2—硝基苯; 3—邻-硝基甲苯; 4—间-硝基甲苯; 5—对-硝基甲苯; 6—间-硝基氯苯; 7—对-硝基氯苯; 8—邻-硝基氯苯; 9—对-二硝基苯; 10—间-二硝基苯; 11—2,6-二硝基甲苯; 12—邻-二硝基苯; 13—2,4-二硝基甲苯; 14—2,4-二硝基氯苯; 15—3,4-二硝基甲苯; 16—2,4,6-三硝基甲苯。

图 1 标准气相色谱峰

Fig. 1 Chromatography of nitrobenzenes

2.4 精密度与加标回收试验

将地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水

样品经普通定量滤纸过滤,以除去固体干扰物(其中废水宜选取背景干扰较小的样品),用上述方法

测定, 15 种硝基苯类化合物均未检出。向 1.0 L 实际水样中加入各硝基苯类化合物标准溶液配制成高、中、低 3 个质量浓度水平的加标样品, 用上述方法平行测定 6 次, 结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果

Table 2 Test results of precision and spiked recovery

化合物	加标量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
硝基苯	0.500	0.473	94.6	3.5
	2.00	1.93	96.5	2.3
	10.0	9.60	96.0	2.4
对-硝基甲苯	0.500	0.468	93.6	3.0
	2.00	1.97	98.5	1.6
	10.0	9.51	95.1	2.2
间-硝基甲苯	0.500	0.472	94.4	3.6
	2.00	1.96	98.0	1.8
	10.0	9.53	95.3	2.2
邻-硝基甲苯	0.500	0.465	93.0	2.2
	2.00	1.97	98.5	1.5
	10.0	9.57	95.7	2.3
对-硝基氯苯	0.050	0.047	94.0	3.2
	0.200	0.193	96.5	1.8
	1.00	0.960	96.0	1.9
间-硝基氯苯	0.050	0.050	100	2.6
	0.200	0.195	97.5	1.9
	1.00	0.950	95.0	1.8
邻-硝基氯苯	0.050	0.048	96.0	2.9
	0.200	0.193	96.5	2.0
	1.00	0.960	96.0	1.9
对-二硝基苯	0.050	0.047	94.0	2.4
	0.200	0.194	97.0	2.1
	1.00	0.951	95.1	3.3
间-二硝基苯	0.050	0.046	92.0	1.7
	0.200	0.194	97.0	1.9
	1.00	0.957	95.7	2.2
邻-二硝基苯	0.050	0.046	92.0	3.2
	0.200	0.195	97.5	2.2
	1.00	0.957	95.7	2.4
2,6-二硝基甲苯	0.050	0.047	94.0	3.4
	0.200	0.196	98.0	1.9
	1.00	0.948	94.8	2.4
2,4-二硝基甲苯	0.050	0.046	92.0	4.0
	0.200	0.195	97.5	1.9
	1.00	0.954	95.4	2.5
3,4-二硝基甲苯	0.050	0.047	94.0	2.6
	0.200	0.195	97.5	1.4
	1.00	0.952	95.2	2.1
2,4-二硝基氯苯	0.050	0.046	92.0	3.4
	0.200	0.193	96.5	2.6
	1.00	0.953	95.3	2.5
2,4,6-三硝基甲苯	0.050	0.047	94.0	3.8
	0.200	0.193	96.5	2.3
	1.00	0.952	95.2	2.1

(下转第 68 页)

各种元素的样品前处理消解方法不尽相同,测量 40 余种元素至少使用 5 种以上消解方法,即使几组样品前处理消解同时进行,也至少需要 1 d,而且需使用硝酸、硫酸、高氯酸等强酸。XRF 法不需要样品前处理过程,也不使用任何试剂,可在约 1 h 内测量 1 个样品中 40 余种元素,缩短了测量时间。

(2) 采用 XRF 法重复测量 10 次 NIST SRM 2783 空气滤膜标准样品,多数元素的测量值与标准值基本一致,测量值的标准偏差较小。采用 XRF 法测量 20 个空气滤膜实际样品,并与 ICP-MS 法作比对,大多数元素两种方法测量结果的相对偏差较小,测量值基本一致。

(3) 传统方法受空白滤膜元素含量不同的影响较大,导致测定结果偏差较大。XRF 法在采样前分别测量空白滤膜的元素含量,测定样品时相应扣除,从根本上消除了空白滤膜元素含量不同引入的误差,数据更加准确。

(4) 传统方法均为破坏性分析方法,样品一旦测定即遭到破坏,无法再用于其他项目的分析。XRF 法为非破坏性分析方法,样品测定后还可用

于其他项目分析。

#### [参考文献]

- [1] 李锦菊,沈亦钦.中美两国环境空气质量标准比较[J].环境监测管理和技术,2003,15(6):24-26.
- [2] 丘红梅,刘桂华,谢建滨.空气中镍、镉等元素及其化合物的微波消解/ICP-AES 法测定研究[J].中国工业医学杂志,2006,19(4):232-233.
- [3] 赵厚银,邵龙义,姚强.北京市冬季部分住宅室内 PM<sub>10</sub> 中化学元素研究[J].环境与健康杂志,2006,23(1):14-17.
- [4] 张志刚.鞍山市环境空气颗粒物中重金属元素分布特征[J].中国环境监测,2009,25(5):103-106.
- [5] 陈波,冯永明,刘洪青.空气滤膜采集大气浮尘样品中多元素的测定[J].岩矿测试,2009,28(5):435-438.
- [6] 郭瑞娣.空气中锂及其化合物超声提取火焰原子吸收测定方法[J].环境监测管理和技术,2010,22(5):70-71.
- [7] 黄辉军,刘红年,蒋维楣,等.南京市主城区大气颗粒物来源探讨[J].气象科学,2007,27(2):162-168.
- [8] 李金香,董树屏,虞统,等.北京夏季典型天气 TSP 组成和来源对比[J].环境科学研究,2007,20(6):87-93.
- [9] 郑南,吉昂,王河锦,等.北京市冬季霾天气可吸入颗粒物的矿物学研究[J].北京大学学报(自然科学版),2009,45(5):825-832.

(上接第 63 页)

### 3 结语

使用 Oasis HLB 固相萃取柱,以正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为 3:1)为洗脱溶剂,采用气相色谱法测定水中 15 种硝基苯类化合物。方法干扰小,萃取效率高,精密度好,检出限低,溶剂毒性小,操作简便,适用于地下水、饮用水、地表水、海水及低背景废水样品中硝基苯类化合物的检测。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室,化工部北京化工研究院环境保护研究所.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,1992:389-399.
- [2] 国家环境保护局.GB 13194-91 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[S].北京:中国标准出版社,1991.
- [3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4 版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [5] 中华人民共和国水利部.SL/T 273.1-2001 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[S].北京:中国水利水电出版社,2001.
- [6] 国家环境保护局,国家技术监督局.GB/T 13904-1992 水质 梯恩梯、黑索金、地恩梯的测定 气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,1992.
- [7] 王芳,陆梅,梁卫清.固相萃取-气相色谱法测定地表水和底泥中硝基苯类化合物[J].环境监测管理和技术,2009,21(6):50-52.
- [8] 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(2):18-20.
- [9] 张春雷,曹秋,颜慧.毛细管柱气相色谱法测定水中 12 种硝基苯类化合物[J].环境科学与管理,2010,35(4):149-151.
- [10] 龙素群,钟志京,林涛,等.对水中硝基苯类固相萃取效率的研究[J].环境化学,2009,28(5):764-765.
- [11] 苏晓燕.固相萃取-毛细管气相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物[J].环境监测管理和技术,2008,20(2):30-34.
- [12] 刘薇,刘侨博.环境样品中硝基苯类化合物测定的预处理方法概述[J].环境科学与管理,2008,33(9):124-126,137.
- [13] 王爽,邓天龙.环境样品中硝基苯类化合物的分析方法研究进展[J].广东微量元素科学,2008,15(2):10-12.