

便携式 GC-MS 仪快速测定水中硝基苯及其在 应急监测中的应用

郁建桥, 梁宵, 宋兴伟

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210019)

摘要:采用便携式 GC-MS 仪快速测定水中硝基苯,通过优化水中离子强度和顶空加热时间,使方法在 $0 \mu\text{g/L} \sim 300 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,方法检出限为 $2.5 \mu\text{g/L}$ 。标准溶液 6 次测定结果的 RSD 为 $7.8\% \sim 10.9\%$,实际水样的加标回收率为 $80.7\% \sim 103\%$ 。同步测定试验表明,硝基苯与 7 种苯系物分离良好。与国标方法对比,该方法单个样品测定时间由 2 h 缩短为 15 min。将该方法用于应急监测工作中,及时有效的数据可为污水处理及事故调查提供分析和研判依据。

关键词:硝基苯;快速测定;便携式 GC-MS;应急监测;水质

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2020)01-0046-03

Portable GC-MS for Rapid Detection of Nitrobenzene in Water and Its Application in Emergency Monitoring

YU Jian-qiao, LIANG Xiao, SONG Xing-wei

(Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract: A new method of portable gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) was established to rapidly analyze nitrobenzene in water. Ion intensity in solution and heating time of headspace were optimized. Results showed that the concentration of nitrobenzene in water had good linear relationship with the chromatographic peak area in the range of $0 \mu\text{g/L} \sim 300 \mu\text{g/L}$. The method detection limit was $2.5 \mu\text{g/L}$. The relative standard deviations of standard solution by 6 duplicate measurements were between 7.8% and 10.9% , the recoveries were between 80.7% and 103% ($n = 6$). Furthermore, it was found out that Nitrobenzene and seven kinds of VOCs could be separated effectively by synchronous determination. Compared with the national standard method, the determination time of this method for single sample was greatly shortened from 2 hours to 15 minutes. When applied in emergency monitoring, this method could provide timely and effective data for the investigation and handling of pollution accidents.

Key words: Nitrobenzene; Rapid detection; Portable GC-MS; Emergency monitoring; Water quality

硝基苯,又名密斑油、苦杏仁油,是具有苦杏仁味的无色或微黄色油状液体,难溶于水,易溶于有机溶剂。硝基苯属中等毒性物质,可通过吸入、食入、经皮肤吸收等途径进入人体,引发高铁血红蛋白血症、溶血、肝损害、组织癌变等^[1-2]。硝基苯在生产、储藏、运输及使用过程中的意外事故均会污染环境^[3],危害人体健康。环境水样中硝基苯的测定方法有分光光度法、电化学法、固相微萃取-气相色谱法和气相色谱-质谱联用法等^[4-9]。其

中,分光光度法和电化学方法灵敏度不高,应用范围有限^[10-11]。固相微萃取-气相色谱法操作复杂,萃取液易造成二次环境污染^[12]。气相色谱-质谱联用法适合实验室操作,分析时间长,不便于现场快速检测^[13-14]。

收稿日期:2019-01-30;修订日期:2020-01-01

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1719)

作者简介:郁建桥(1966—),男,江苏沭阳人,研究员级高级工程师,理学硕士,从事环境监测技术与管理工作。

目前的研究集中在对实验室经典方法的优化方面,并且取得了一些创新性成果^[15-16],然而尚无使用便携式 GC-MS 快速测定水中硝基苯方法的系统研究。今采用便携式顶空-气相色谱-质谱仪测定水中硝基苯,用顶空加热处理实际水样品,对溶液中离子强度和顶空加热平衡时间进行优化。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

HAPSITE ER 型便携式气相色谱/质谱仪, DB-1 型色谱柱(15 m × 0.25 mm × 1.0 μm), Tri-Bed 型浓缩器(1/3 Tenax、1/3 硅胶和 1/3 活性炭混合吸附填料), 顶空进样器(HAPSITE 辅件), 美国 INFICON 公司; 40 mL 顶空瓶(外径 29 mm, 长 81 mm), 内衬聚四氟乙烯的硅胶垫。

1.00 mg/L 硝基苯标准储备液, 50.0 mg/L 的 7 种苯系物混合标样(苯、甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、邻-二甲苯、乙苯、苯乙烯), 均由国家环保部标样所提供; 1.1 mg/m³ 的 HAPSITE 内部标准气; 超纯水; 氯化钠(分析纯); 甲醇(色谱纯)。

1.2 样品采集与前处理

样品采集按照《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)《水质 采样技术指导》(HJ 494—2009)等现行有效标准规范执行, 按规定添加保存剂, 水样注满容器, 上部不留空间, 采样完成后尽快分析。

1.3 仪器条件

顶空条件: 取样体积为 10 mL, 吹扫气为高纯氮气, 样品平衡温度 60 °C, 平衡时间 15 min, 传输线温度 80 °C, 顶空进样时间 20 s。

色谱条件: 60 °C 维持 1 min, 以 6 °C/min 升温到 80 °C, 再以 12 °C/min 升温到 120 °C, 最后以 26 °C/min 升温到 180 °C, 维持 2 s。载气为高纯氮气。

质谱条件: 电子电离源(EI), 离子源能量 70 eV, 扫描时间 0.75 s, 离子扫描方式为全扫描, 范围为 50 u ~ 300 u。

1.4 测定

取 4.0 g 氯化钠于顶空瓶中, 加入 10.0 mL 水样, 旋紧顶空瓶盖, 充分混合均匀后, 放入顶空装置在 1.3 条件下分析, 期间仪器将自动添加 0.2 mL 内部标准气。

2 结果与讨论

2.1 溶液中离子强度的影响

增加水相中的离子强度可以降低有机物在水相中的溶解度, 有利于有机物挥发, 从而提高检测灵敏度^[17-18]。准备 3 个顶空瓶, 一个不加氯化钠, 其余两个分别加入氯化钠 2 g 和 4 g, 分别加入 10 mL 50 μg/L 的硝基苯标准溶液, 混匀, 顶空加热相同时间后进样测定。结果表明, 3 份样品回收率分别为 69.4%、91.2% 和 97.2%, 即当氯化钠加入量为 4.0 g 时, 溶液达到饱和, 并能显著提高方法灵敏度, 故确定氯化钠的添加量为 4.0 g。

2.2 顶空加热时间对测定结果的影响

找到顶空最佳加热时间点可以提高工作效率和缩短现场应急的监测时间。分别加 4.0 g 氯化钠至 4 个顶空瓶中, 加入 10 mL 50 μg/L 的硝基苯标准溶液, 混匀。按 1.4 所述操作, 分别加热 5 min、10 min、15 min 和 20 min 后进样测量。结果表明, 随着加热时间的增加, 硝基苯的响应值逐渐变大, 不同平衡时间下回收率分别为 79.7%、89.1%、97.2% 和 97.0%, 即加热 15 min 之后, 再延长加热时间, 硝基苯响应值基本不变, 且延长加热时间容易使水汽进入仪器, 影响实验结果, 故方法的最佳平衡时间为 15 min。

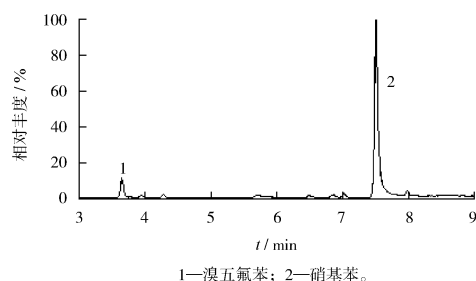
2.3 标准曲线与检出限

配制 10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、150 μg/L 和 300 μg/L 的硝基苯系列, 各取 10 mL, 加 4.0 g 氯化钠, 摇匀, 在 1.4 条件下测定。使用质谱图定量, 定量离子峰面积内标法定量。内标物为溴五氟苯, 定量离子质荷比为 117, 硝基苯定量离子质荷比为 77。以硝基苯和内标物质量浓度之比为横坐标, 以硝基苯和内标物定量离子响应值之比为纵坐标, 利用 HAPSITE ER 的 Calibrate 功能, 建立内标标准曲线。线性回归方程为 $y = 0.124x + 0.464$, 相关性系数为 0.998。其中 50.0 μg/L 的标准溶液总离子流见图 1。

配制 10.0 μg/L 的标准样品做 7 次平行测定, 计算 7 次测定的 SD 值为 0.8 μg/L, 按 $MDL = 3.143 \times SD$ 计算方法检出限, 得到硝基苯的方法检出限为 2.5 μg/L, 满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中硝基苯 17 μg/L 的要求。

2.4 精密度与准确度

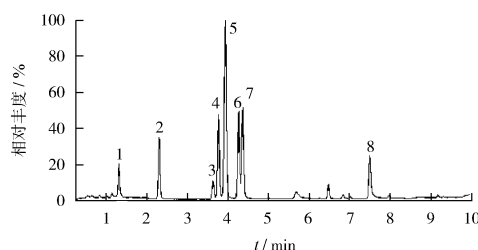
用纯水分别配制 6 个 30.0 μg/L 和 150 μg/L 的硝基苯溶液, 在 1.4 条件下测定, 其 RSD 分别为



1—溴五氟苯; 2—硝基苯。

图 1 标准溶液总离子流

Fig. 1 Total ion current of standard solution



1—苯; 2—甲苯; 3—溴五氟苯; 4—乙苯; 5—间-对二甲苯; 6—苯乙烯; 7—邻-二甲苯; 8—硝基苯。

图 2 苯系物同步测试试验

Fig. 2 Synchronous determination of BTEX

10.9% 和 7.8%。取实际水样(盐城市响水工业园区新民支渠德力化工断面 2019 年 4 月 23 日 10:00 所采水样)分两组做加标回收试验,每组 3 个样品,第一组加标 30 $\mu\text{g}/\text{L}$,第二组加标 150 $\mu\text{g}/\text{L}$,在 1.4 条件下分别测定,结果见表 1。由表 1 可知,两组加标回收率分别为 86.7% ~ 103% 和 80.7% ~ 91.3%。说明方法的精密度和准确度良好,可作为现场应急分析水中硝基苯的方法。

2.5 苯系物同步测定试验

取 9.5 mL 超纯水于顶空瓶中,加入 4.0 g 氯化钠,加入 0.5 mL 1.0 mg/L 的硝基苯标准溶液,使溶液中硝基苯的质量浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{L}$,再加入 2 μL 50.0 mg/L 苯系物混合标样,混合均匀,在 1.3 条件下测定,结果见图 2。由图 2 可见,硝基苯与挥发性有机物的定量离子得到了有效分离,该方法在监测硝基苯的同时还可以检测苯系物。质谱定性的专一性很强^[19-20],试验中使用全扫描模式,亦可有效排除由于同步测定苯系物带来的干扰。

2.6 应急监测实例

2019 年 3 月 21 日,江苏盐城市响水县陈家港镇天嘉宜化工有限公司发生爆炸事故,事故中产生了大量含有硝基苯及多种有机物的污水。为监测污水对周边河流的污染情况,环境应急监测小组立即在相关河流断面布点监测,使用便携式 GC-MS

快速分析现场水样。事故初期,快速测定水中硝基苯有助于锁定消防水流经途径和污染区域,查明周边污染程度。监测结果表明:部分被污染的核心区河流检出硝基苯,为 0.600 mg/L ,超过《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)标准限值的 34 倍;部分河流虽有检出,但未超标;部分河流未检出硝基苯,周边河道闸外、灌河下游及灌河入海口各点位硝基苯均低于标准限值,说明经过采取封堵措施,污染水体没有流入灌河,事故处置组使用截污坝拦截污染水体的措施比较有效。事件中后期,快速测定水中硝基苯有助于持续监测污染水体,调查污染迁移情况,除常设点位外,根据处置需要加测地下水、闸道渗水、河道积水、处理设施出水等点位,及时有效的数据为污水处理及事故调查提供了分析和研判的依据。

3 结语

采用便携式顶空-气相色谱-质谱仪测定地表水中硝基苯,操作简便,样品用量少,组分损失低,回收率良好,对操作环境基本无要求,适合应急现场野外工作需求,且由于不需要使用有机溶剂,不对环境造成二次污染,降低了传统方法中对操作人员造成伤害的可能。由于该方法顶空最佳加热时间为 15 min,同特征污染物保留时间加上系统吹净时间基本一致,可连续测定并将单个样品测定时间控制在 15 min 内,远低于国标方法中 2 h 以上的测定时间,满足应急监测工作及时、快速的要求。

[参考文献]

- [1] BONACKER D, STOIBER T, BOHM K J, et al. Chromosomal genotoxicity of nitrobenzene and benzonitrile [J]. Archives of Toxicology, 2004, 78(1): 49-57.

(下转第 52 页)

表 1 实际样品加标回收率测定结果

Table 1 Results of actual sample recovery

样品	本底值 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%
1-1	52	30	78	86.7
1-2	52	30	80	93.3
1-3	52	30	83	103
2-1	52	150	173	80.7
2-2	52	150	185	88.7
2-3	52	150	189	91.3