

# 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

王芳, 陆梅, 梁卫清

(淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

**摘要:** 采用固相萃取 - 气相色谱法测定地表水和底泥中 9 种硝基苯类化合物。方法在 0 mg/L ~ 4.00 mg/L 范围内线性良好, 硝基苯和间 - 二硝基苯的检出限为 0.05 mg/L (水样) 和 0.05 mg/kg (底泥), 其余 7 种硝基苯类化合物的检出限为 0.01 mg/L (水样) 和 0.01 mg/kg (底泥), 标准溶液平行测定的 RSD ≤ 6.5%, 地表水和底泥加标回收率分别为 85.1% ~ 103% 和 78.4% ~ 106%。

**关键词:** 硝基苯类化合物; 固相萃取; 气相色谱法; 地表水; 底泥

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)06-0050-03

## Detem ination of Nitrobenzene Com pounds in Surface Water and Substrate Sludge by SPE-GC

WANG Fang LU Mei LIANG Wei-qing

(Huai an Environmental Monitoring Center, Huai an, Jiangsu 223001, China)

**Abstract** The 9 kinds of nitrobenzene compounds were detem ination in surface water and substrate sludge by gas chromatography with solid-phase extraction. A good linearity was in range from 0 mg/L to 4.00 mg/L. The detection limits of nitrobenzene and *m*-dinitrobenzene were 0.05 mg/L (water samples), 0.05 mg/kg (substrate sludge sample). The detection limits of other 7 nitrobenzene compounds were 0.01 mg/L (water samples), 0.01 mg/kg (substrate sludge sample). Parallel test results of standard solutions were less than 6.5%. Spike recovery ranges of water samples and substrate sludge sample were from 85.1% to 103% and from 78.4% to 106% respectively.

**Key words** Nitrobenzene compounds; SPE; GC; Surface water; Substrate sludge

硝基苯类化合物广泛应用于医药、农药、炸药、染料、造纸、纺织等领域, 其结构稳定, 难以降解, 可通过呼吸道和皮肤侵入人体, 对健康造成危害<sup>[1-2]</sup>。因此, 加强环境中硝基苯类化合物的监测非常重要。地表水中硝基苯类化合物的测定已有国家标准方法<sup>[3-4]</sup>, 底泥中尚未建立。今采用固相萃取 - 气相色谱法测定地表水和底泥中硝基苯类化合物, 并应用于某次污染事故, 结果令人满意。

器, 美国 Agilent 公司; HP-5 型色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

2.000 mg/L 硝基苯类化合物混合标准溶液 (溶剂为甲醇), 包括硝基苯, 硝基氯苯 (邻、间、对), 二硝基苯 (邻、间、对), 2,4-二硝基甲苯, 2,4-二硝基氯苯, 德国 dr 公司; 100 mg/L 混合标准中间液 (溶剂为苯); GDX-502 树脂, 天津化学试剂二厂。

### 1.2 色谱分析条件

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱仪, 带电子捕获检测

收稿日期: 2009-04-15 修订日期: 2009-08-27

作者简介: 王芳 (1980-), 女, 江苏盐城人, 博士, 从事环境监测工作。

进样口温度 250 °C; PECD 检测器温度 300 °C; 载气为氮气 (纯度  $\geq 99.999\%$ ); 柱流量 1.2 mL/min; 进样体积 1  $\mu$ L; 分流比 10:1; 柱升温程序: 120 °C (保持 3 min), 以 20 °C/min 升至 160 °C (保持 2 min), 再以 20 °C/min 升至 200 °C (保持 1 min)。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 地表水

取 500 mL 水样, 以 20 mL/min ~ 30 mL/min 的流量过 GDX-502 柱, 通入氮气吹出水分, 加入 3 mL 苯浸泡 5 min 后, 转移至 10 mL 具塞离心管中。用 2 mL 苯连续浸泡, 洗脱两次, 合并苯液, 用无水硫酸钠脱水后待测。

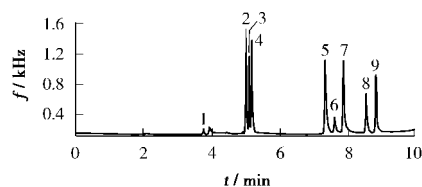
#### 1.3.2 底泥

称取 5.0 g 底泥于 50 mL 玻璃离心管中, 加入 10 mL 苯超声萃取 15 min, 以 3 000 r/min 离心 10 min, 倒出上清液。在残渣中加入 10 mL 苯, 重复上述超声、离心过程, 合并两次上清液, 氮吹后定容至 5 mL, 用无水硫酸钠脱水后待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准色谱峰

0.500 mg/L 硝基苯类化合物标准溶液的气相色谱峰见图 1。



1—硝基苯; 2—间-硝基氯苯; 3—对-硝基氯苯;  
4—邻-硝基氯苯; 5—对-二硝基苯; 6—间-二硝基苯;  
7—邻-二硝基苯; 8—2,4-二硝基甲苯; 9—2,4-二硝基氯苯。

图 1 硝基苯类化合物标准色谱峰

### 2.2 精密度试验

用该方法平行测定 2.00 mg/L 硝基苯类化合物标准溶液 6 次,  $RSD \leq 6.5\%$ 。

### 2.3 加标回收试验

在地表水和底泥中分别添加 0.050 mg/L 硝基苯类化合物标准溶液, 平行测定 6 次, 结果见表 1。

表 1 加标回收试验结果

化合物	硝基苯	%								
		间-硝基氯苯	对-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	2,4-二硝基氯苯	
地表水	1	84.7	94.3	88.5	82.3	104	105	84.3	79.8	91.7
	2	84.6	95.6	91.2	87.1	99.8	102	88.9	81.5	97.4
	3	85.8	92.1	93.1	81.4	102	98.5	81.4	87.6	95.2
	4	86.2	98.7	95.4	83.5	101	93.7	85.1	88.4	95.0
	5	81.6	99.5	97.4	89.0	107	99.4	87.6	90.4	105
	6	87.5	97.4	98.3	88.2	107	92.7	87.3	91.5	103
均值	85.1	96.3	94.0	85.2	103	98.6	85.8	86.5	97.9	
底泥	1	87.8	79.0	72.5	93.6	78.2	83.5	91.0	97.5	111
	2	89.9	86.4	75.4	97.2	83.2	89.2	93.6	93.4	108
	3	81.3	88.3	84.5	91.8	81.5	88.1	95.2	92.8	107
	4	86.6	81.5	78.2	96.3	84.1	81.6	95.7	94.1	98.7
	5	90.4	87.1	82.1	91.5	86.0	83.4	98.4	99.3	97.5
	6	94.9	83.7	77.4	94.3	85.1	84.7	87.7	91.6	115
均值	88.5	84.3	78.4	94.1	83.0	85.1	93.6	94.8	106	

### 2.4 标准曲线

将 100 mg/L 硝基苯类化合物混合标准中间液配制成 0 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 标准溶液系列, 用该方法重复测定 3 次, 以峰面积均值为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 见表 2。

### 2.5 方法检出限

根据低浓度平行测定的 3 倍标准差计算方法检出限<sup>[3]</sup>, 硝基苯和间-二硝基苯为 0.05 mg/L, 其余 7 种硝基苯类化合物为 0.01 mg/L, 与文献 [5] 的结果相近。底泥中硝基苯和间-二硝基苯的检出限为 0.05 mg/kg, 其余均为 0.01 mg/kg (称取 5.0 g 提取后定容至 5 mL 计)。

### 2.6 实际样品测定

表 2 硝基苯类化合物标准曲线

化合物	回归方程	R <sup>2</sup>
硝基苯	$y = 279x - 1.05$	0.9997
间-硝基氯苯	$y = 6.09 \times 10^3 x - 182$	0.9966
对-硝基氯苯	$y = 4.34 \times 10^3 x - 265$	0.9969
邻-硝基氯苯	$y = 5.58 \times 10^3 x - 334$	0.9974
对-二硝基苯	$y = 7.87 \times 10^3 x - 622$	0.9971
间-二硝基苯	$y = 1.39 \times 10^3 x + 26.5$	0.9964
邻-二硝基苯	$y = 6.77 \times 10^3 x - 319$	0.9989
2,4-二硝基甲苯	$y = 3.22 \times 10^3 x - 210$	0.9971
2,4-二硝基氯苯	$y = 5.80 \times 10^3 x - 339$	0.9949

### 2.6.1 地表水

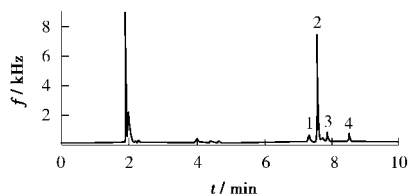
应用该方法测定某次污染事故后采集的 9 个地表水样品, 结果见表 3。4 号水样气相色谱峰见图 2。

### 2.6.2 底泥

因地表水中主要特征污染物为间-二硝基苯和 2,4-二硝基甲苯, 所以进一步采集底泥样品进行验证。2 号底泥样品气相色谱峰见图 3。底泥样品测定结果见表 4。

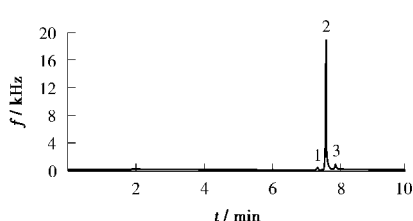
表 3 地表水样品测定结果

样品	硝基苯	邻-硝基 氯苯	对-硝基 氯苯	间-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	2,4-二硝
									基氯苯
1	—	—	—	—	—	0.100	—	0.003	—
2	—	—	—	—	—	0.044	0.001	0.001	—
3	—	—	—	—	—	0.003	—	—	—
4	—	—	—	—	0.002	0.131	0.003	0.006	—
5	—	—	—	—	—	0.005	—	—	—
6	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—
7	—	—	—	—	—	0.023	—	0.004	—
8	—	—	—	—	—	0.009	—	—	—
9	—	—	—	—	0.001	0.061	0.002	0.004	—



1—对-二硝基苯; 2—间-二硝基苯;  
3—邻-二硝基苯; 4—2,4-二硝基甲苯。

图 2 4号水样气相色谱峰



1—对-二硝基苯; 2—间-二硝基苯; 3—邻-二硝基苯。

图 3 2号底泥样品气相色谱峰

表 4 底泥样品测定结果

底泥	硝基苯	邻-硝基 氯苯	对-硝基 氯苯	间-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	2,4-二硝
									基氯苯
1	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—
2	—	—	—	—	0.21	32.4	0.35	—	—

### 3 结语

采用固相萃取 - 气相色谱法测定地表水和底泥中 9 种硝基苯类化合物, 方法简便快速, 精密度和准确度良好, 可应用于污染事故中特征污染物的确定, 为事故溯源提供依据。

#### [参考文献]

[1] 陈萍, 邱瑾. 国内硝基苯废水治理研究进展 [J]. 贵州化工, 2004, 29(2): 30-34.

[2] 刘钦伟, 陈国树, 彭在姜, 等. 环境中微量硝基苯同系物的分析进展 [J]. 环境与开发, 2000, 15(1): 7-10

[3] 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: 481-488

[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: 552-555.

[5] 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]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2): 30-34