

全自动固相萃取-气质联用法测定废水中硝基苯类化合物

刘静, 曾兴宇, 李雪丽, 尤菁, 周东星

(自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要:采用全自动固相萃取处理废水, 气相色谱-质谱联用法测定废水中的 15 种硝基苯类化合物, 通过优化试验条件, 使方法在 0.100 mg/L ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好。方法检出限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.038 $\mu\text{g/L}$, 标准溶液 11 次测定结果的 RSD 为 1.0% ~ 7.5%。对实际水样做 2 个质量浓度水平的加标回收试验, 平均加标回收率为 78.0% ~ 107%。

关键词:硝基苯类化合物; 固相萃取; 气质联用法; 工业废水

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2024)02-0053-03

Determination of Nitrobenzene Compounds in Wastewater by Automatic Solid Phase Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LIU Jing, ZENG Xingyu, LI Xueli, YOU Jing, ZHOU Dongxing

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR(Tianjin), Tianjin 300192, China)

Abstract: Fifteen nitrobenzene compounds in wastewater were extracted by automatic solid phase and determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). By optimizing the test conditions, the method had good linearity in the range of 0.100 mg/L to 10.0 mg/L. The method detection limits were from 0.012 $\mu\text{g/L}$ to 0.038 $\mu\text{g/L}$. The RSDs of 11 measurements of standard solution were from 1.0% to 7.5%. The average spiked recoveries were from 78.0% to 107% when adding two mass concentration levels to practical samples.

Key words: Nitrobenzene compounds; Solid phase extraction; GC-MS; Industrial wastewater

硝基苯类化合物是染料合成、涂料及医药等工业制造领域的中间体^[1], 易随工业废水进入水环境, 其性质稳定, 不易分解, 有较强的生物富集性, 是一类导致突变、致癌、致畸的化学物质^[2-5]。《水质硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法》(HJ 648—2013)^[6]适用范围包括工业废水中 15 种硝基苯类化合物, 检测设备为气相色谱电子捕获检测器, 虽然该检测器灵敏度高, 但响应易受操作条件和复杂水体中杂质的影响。《水质硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 716—2014)^[7]将色谱保留时间与化合物的指纹质谱图结合定性, 可识别出尚未分离或被化学噪声掩盖的色谱峰, 有效提高了定性能力和定量分析精度。然而, 该标准中样品的前处理方法采用液液萃取和固相萃取, 液液萃取法作为传统分离方法, 有机试剂使用量大, 人工手动操作步骤烦琐, 样品平行性较差, 方法检出限较高^[8]。固相萃取法有机试剂使用量少, 选

用集富集、洗脱、浓缩和定容于一体的全自动固相萃取装置, 可有效减少实验人员工作量, 且数据重现性好、准确度高, 更适用于大批量样品的前处理^[9-10]。今采用全自动固相萃取-气质联用法测定工业废水中 15 种硝基苯类化合物, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890B-5975MSD 型气相色谱-质谱联用仪, HLB 固相萃取柱 (500 mg/6 mL), 美国 Agilent 公司; ASPE Ultra 型全自动固相萃取装置, 中国睿科公司。

收稿日期: 2023-02-16; 修订日期: 2024-02-28

基金项目: 天津市重点研发计划基金资助项目 (19YFZCSN01330); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金资助项目 (K-JBYWF-2019-QR03)

作者简介: 刘静 (1983—), 女, 天津人, 高级工程师, 硕士, 主要从事海水利用检验检测研究、涉水产品检测等工作。

1 000 mg/L 的 15 种硝基苯类化合物混合标准溶液(包括硝基苯、邻-硝基甲苯、间-硝基甲苯、对-硝基甲苯、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、2,6-二硝基苯、邻-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、3,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯,溶剂为甲醇),内标为 100 mg/L 的 1-溴-2-硝基苯,替代物为 100 mg/L 的硝基苯- d_5 和 100 mg/L 的五氯硝基苯(溶剂为甲醇),坛墨质检标准物质中心。

1.2 样品采集与前处理

按照标准^[11]要求采集水样,水样应充满采样瓶并加盖密封。若水中有残余氯存在,则在每升水中加入 80 g 硫代硫酸钠除氯。样品采集后于 4 ℃ 下避光冷藏,7 d 内完成萃取,40 d 内完成分析。

取 1.2 L 工业废水样品,用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节 pH 值为中性,加入 6.0 mL 甲醇和 12.0 μ L 替代物标准溶液,混匀。在全自动固相萃取装置中依次放置水样、溶剂、固相萃取小柱和收集管,并确保装置的排废管插入废液瓶中,设置程序:用 5.0 mL 二氯甲烷预洗萃取柱,5.0 mL 甲醇活化萃取柱,5.0 mL 高纯水保持柱床湿润和活化状态;上样体积为 1.0 L,以 5.0 mL/min 的流量连续通过萃取柱富集,氮吹 20 min,干燥固相萃取柱;用 10 mL 二氯甲烷-丙酮(体积比为 3:1)混合溶液以 2.0 mL/min 的流量洗脱样品;洗脱液经红外浓缩并定容至 0.5 mL,加入 20.0 μ L 内标标准溶液,再用二氯甲烷定容至 1.0 mL,混匀。

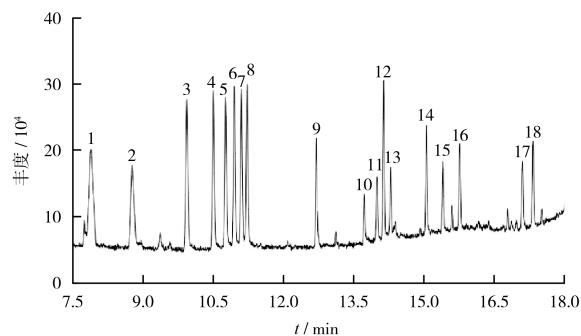
1.3 仪器条件

色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),载气为高纯氮气,进样口温度为 250 ℃,不分流进样,进样体积为 1.0 μ L。柱温:初始温度 50 ℃,保持 2 min;以 10 ℃/min 升温至 200 ℃,保持 1 min;以 15 ℃/min 升温至 270 ℃,保持 5 min。柱流量为 1.0 mL/min。电子轰击电离源(EI),离子源温度为 230 ℃,电离能量为 70 eV;传输线温度为 280 ℃,数据采集方式为 SIM,溶剂延迟为 3 min。内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

15 种硝基苯类化合物在 18 min 内得到较好的峰形及分离效果,1.00 mg/L 的 15 种硝基苯类化合物混合标准溶液总离子流见图 1,质谱参数见表 1。



1—硝基苯- d_5 (SS); 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—1-溴-2-硝基苯(IS); 10—对-二硝基苯; 11—间-二硝基苯; 12—2,6-二硝基苯; 13—邻-二硝基苯; 14—2,4-二硝基甲苯; 15—2,4-二硝基氯苯; 16—3,4-二硝基甲苯; 17—2,4,6-三硝基甲苯; 18—五氯硝基苯(SS)。

图 1 硝基苯类化合物的总离子流

Fig. 1 Total ion flow of nitrobenzene compounds

2.2 萃取条件优化

对 1.2 L 的空白水样加标,加标量为 1.0 mg/L,分别采用 C_{18} 柱、HLB 柱和 Florisil 柱富集空白加标样中的 15 种硝基苯类化合物,考察不同萃取柱对各组分富集的回收率。结果表明, C_{18} 柱、HLB 柱和 Florisil 柱富集的回收率分别为 23.5% ~ 98.0%、72.0% ~ 91% 和 41.8% ~ 113%。故最终选择 HLB 萃取柱用于前处理,富集上述 15 种硝基苯类化合物。

水样流经固相萃取柱的流量过高富集效果较差,流量过低又耗时太长^[12]。对 1.2 L 的空白水样加标,加标量为 1.0 mg/L,通过试验,考察当流量分别为 0.2 mL/min、0.5 mL/min、1.0 mL/min、2.0 mL/min、5.0 mL/min、8.0 mL/min、10 mL/min 时的富集效果。试验表明,当流量在 0.2 mL/min ~ 5.0 mL/min 范围内时,15 种硝基苯类化合物固相萃取后的回收率为 70.0% ~ 110%;当流量在 8.0 mL/min 和 10.0 mL/min 时,15 种硝基苯类化合物固相萃取后的回收率分别下降到 55.0% ~ 83.5% 和 23.0% ~ 57.8%。综合考虑萃取效果和样品处理时间,选择萃取流量为 5.0 mL/min。

待测组分为非极性和弱极性,应尽量选择非极性或弱极性的溶剂作为洗脱液^[13]。考察常用固相萃取洗脱液(包括丙酮、乙酸乙酯、石油醚、正己烷和二氯甲烷)对目标物的洗脱效果,发现乙酸乙酯和石油醚洗脱的基底干扰较大^[14],丙酮、正己烷和二氯甲烷单独使用不能将待测组分洗脱完全。参考国家标准^[6-7],并考虑到正己烷与色谱标准溶液的基体甲醇不互溶,最终选用二氯甲烷-丙酮(体积比为

3:1)混合溶液以 2.0 mL/min 的流量洗脱样品。

盐效应对萃取效率有一定的影响^[15],当氯化钠的加入在 0、0.5 g、1.0 g、2.0 g、5.0 g 时,离子强度对 15 种硝基苯类化合物的萃取效果影响较小。

2.3 标准曲线与方法检出限

将 15 种硝基苯类化合物混合标准物质配制成 0.100 mg/L ~ 10.0 mg/L 的标准系列,内标为 2.0 mg/L,在 1.3 条件下依次测定,以目标物和对内标的响应值之比为纵坐标,质量浓度之比为横坐标,绘制校准曲线,校准曲线呈良好线性关系,相关系数均 ≥ 0.998 ,见表 1。依据标准^[16]在空白试

样中加入 0.100 mg/L 的混合标准溶液,按上述方法分析 11 次,计算方法检出限和 11 次测定结果的 RSD,结果见表 1。由表 1 可知,全自动固相萃取法处理 1.0 L 水样时,方法检出限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.038 $\mu\text{g/L}$,RSD 为 1.0% ~ 7.5%。

2.4 加标回收试验

对工业废水样品做 2 个质量浓度水平 (1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 2.00 $\mu\text{g/L}$) 的加标回收试验,平行试验 6 次,结果见表 2。由表 2 可知,上述 15 种硝基苯类化合物的平均加标回收率为 78.0% ~ 107%,符合国标^[7]对质量控制的要求。

表 1 方法效能验证结果

Table 1 Method effectiveness verification results

化合物	定量离子 m/z	定性离子 m/z	线性方程	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
硝基苯	93	92,94	$y = 4.96x + 0.049$	0.998 7	0.026	7.5
邻-硝基甲苯	127	129,128	$y = 1.74x + 0.031$	0.998 1	0.017	4.9
间-硝基甲苯	127	129,128	$y = 8.63x - 0.182$	0.998 0	0.023	2.1
对-硝基甲苯	127	129,128	$y = 6.52x + 0.121$	0.998 8	0.031	4.6
间-硝基氯苯	173	171,65	$y = 1.30x - 0.002$	0.998 8	0.028	2.0
对-硝基氯苯	138	65,92	$y = 4.07x - 0.043$	0.998 3	0.013	1.9
邻-硝基氯苯	195	197,198	$y = 4.90x - 0.071$	0.998 2	0.034	1.8
对-二硝基苯	161	163,165	$y = 1.24x + 0.012$	0.998 8	0.038	1.0
间-二硝基苯	138	92,65	$y = 1.41x - 0.025$	0.998 3	0.016	2.5
2,6-二硝基氯苯	195	197,199	$y = 2.66x + 0.001$	0.998 6	0.019	2.1
邻-二硝基苯	172	126,174	$y = 1.18x - 0.012$	0.999 0	0.014	4.8
2,4-二硝基甲苯	138	108,65	$y = 1.98x - 0.013$	0.998 5	0.013	3.1
2,4-二硝基氯苯	172	172,42	$y = 1.11x + 0.032$	0.998 9	0.012	3.6
3,4-二硝基甲苯	124	176,206	$y = 1.51x + 0.011$	0.999 3	0.015	3.8
2,4,6-三硝基甲苯	252	222,250	$y = 1.32x - 0.002$	0.998 6	0.016	2.9

表 2 加标回收试验结果

Table 2 Results of recovery test

化合物	本底值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 1.00 $\mu\text{g/L}$		加标量 2.00 $\mu\text{g/L}$		化合物	本底值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 1.00 $\mu\text{g/L}$		加标量 2.00 $\mu\text{g/L}$	
		均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%			均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
硝基苯	—	0.96	96.0	2.02	101	间-二硝基苯	1.51	2.41	90.0	3.65	107
邻-硝基甲苯	1.60	2.63	103	3.20	80.0	2,6-二硝基甲苯	—	0.97	97.0	1.75	87.5
对-硝基甲苯	0.40	1.32	92.0	2.34	97.0	邻-二硝基苯	0.61	1.39	78.0	2.65	102
间-硝基甲苯	0.27	1.33	106	2.33	103	2,4-二硝基甲苯	—	0.79	79.0	1.58	79.0
间-硝基氯苯	—	0.96	96.0	1.63	81.5	2,4-二硝基氯苯	—	0.79	79.0	1.61	80.5
对-硝基氯苯	—	0.99	99.0	1.72	86.0	3,4-二硝基甲苯	1.52	2.40	88.0	3.60	104
邻-硝基氯苯	—	0.95	95.0	1.62	81.0	2,4,6-三硝基甲苯	1.88	2.69	81.0	3.82	97.0
对-二硝基苯	0.58	1.48	90.0	2.31	86.5	基甲苯					

3 结语

建立了工业废水中 15 种硝基苯类化合物的全自动固相萃取-气质联用测定法,该方法检出限低,灵敏度高,精密度与准确度良好。与传统的液液萃

取和手动固相萃取方法相比,该方法可减少操作人员工作量,提高样品前处理效率,适用于大批量工业废水的分析。

(下转第 83 页)

铬含量,且添加量为3 g/kg(水平3)作用效果好于1.5 g/kg(水平2)。

3 结语

在了解土壤理化性质的基础上,通过室内动态培养试验,探讨不同材料复合添加对降低土壤铬有效性的最佳组合,并通过盆栽试验,验证了不同复合材料对小白菜、萝卜吸收铬的影响。结果表明,沸石、泥炭、鸡粪均是降低萝卜吸收铬的显著因素,且当沸石添加量为2 g/kg、4 g/kg,泥炭添加量为2.5%,鸡粪添加量为3 g/kg时对降低萝卜吸收铬效果最佳。上述研究初步阐明了不同复合材料对重金属铬形态及有效性的影响,下一步将继续研究其他改良剂复合添加对不同重金属污染土壤及其他蔬菜的影响,验证其应用的广泛性。

[参考文献]

- [1] SHAHID M, SHAMSHAD S, RAFIQ M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 513-533.
- [2] XU X M, LUO P, LI S H, et al. Distributions of heavy metals in

rice and corn and their health risk assessment in Guizhou Province[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 108(5): 926-935.

- [3] ZHANG Y X, WU Y, SONG B Z, et al. Spatial distribution and main controlling factor of cadmium accumulation in agricultural soils in Guizhou, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424(Pt A): 127308.
- [4] O'DELL R, SILK W, GREEN P, et al. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook. and Arn.) [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(1): 115-124.
- [5] HAIDOUTI C. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 208(1/2): 105-109.
- [6] GARCIA-SANCHEZ A, ALASTUEY A, QUEROL X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils[J]. *Cell*, 1999, 242(1/3): 179-188.
- [7] 刘霞, 刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(Z1): 407-410.
- [8] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. *城市环境与城市生态*, 2001, 14(2): 47-49.
- [9] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(4): 1266-1273.

本栏目编辑 姚朝英 吴珊

(上接第55页)

[参考文献]

- [1] 胡锋, 刘世辉, 陈静. 液液萃取/固相萃取净化/气相色谱法测定工业废水中硝基苯类化合物[J]. *环境研究与监测*, 2016, 29(2): 2440-2444.
- [2] 李利荣, 王艳丽, 戴天有, 等. 气相色谱-质谱法测定水和沉积物中15种硝基苯类化合物的固相萃取净化条件的比较[J]. *理化检验(化学分册)*, 2013, 49(12): 1436-1443.
- [3] PEREZ E, LEN L, PARRA G, et al. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr*, 2009, 1170(1/2): 1551-1562.
- [4] 向彩虹, 董玉莲, 黄天笑. GC-ECD测定水中10种痕量硝基苯类化合物[J]. *分析仪器*, 2014(2): 38-42.
- [5] 张欢燕, 吴诗剑, 刘鸣, 等. GC-ECD测定地表水中的硝基苯类和氯苯类化合物[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(1): 84-88.
- [6] 环境保护部. 水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法: HJ 648—2013[S]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
- [7] 环境保护部. 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法: HJ 716—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.

- [8] 许海青, 刘春力, 张兴磊. 液液萃取和固相萃取测定水质硝基苯类化合物的比较研究[J]. *分析实验室*, 2016, 35(10): 1209-1211.
- [9] 张梦雨, 张康宁, 刘玲花. SPE-UPLC-MS/MS法测定地下水中多种农药残留[J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(2): 46-49.
- [10] 张付海, 胡雅琴, 田丙正, 等. 全自动固相萃取-GC-MS/MS法测定水中多氯联苯[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(4): 49-52.
- [11] 国家环境保护总局. 地表水和污水监测技术规范: HJ/T 91—2002[S]. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [12] 刘静, 曾兴宇, 赵云荣, 等. 大体积固相萃取-气相色谱法测定水中17种氯代有机物[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(2): 17-21.
- [13] 阎正, 封棣, 李申杰, 等. 固相萃取-毛细管气相色谱法测定中草药中13种有机氯农药的残留量[J]. *色谱*, 2005, 23(3): 308-311.
- [14] 刘静, 曾兴宇. 大体积固相萃取-气相色谱法测定海水中10种多氯联苯[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(8): 1183-1186.
- [15] 刘静, 王丽, 曾兴宇, 等. 固相萃取-气相色谱法测定海水中狄氏剂和多氯联苯[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 282-286.
- [16] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.