

固相萃取 气相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物

Determination of Nitrobenzene Compounds in Surface Water by SPE GC-ECD

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 - 电子捕获检测器的分析方法, 同时定量测定地表水中 9 种硝基苯类化合物, 该方法线性关系良好, 硝基苯和间 - 二硝基苯检出限为 0.000 5 mg/L, 其余 7 种硝基苯类化合物检出限为 0.000 1 mg/L, 平均加标回收率在 85.1% ~ 103.4% 之间。

[关键词] 固相萃取; 气相色谱法; 硝基苯类化合物

[中图分类号] X 832 **[文献标志码]** B

硝基苯类化合物广泛用于医药、农药、炸药、染料、造纸、纺织等工业领域, 是一类重要的苯类化合物, 其结构稳定, 种类多且复杂, 难以降解。硝基苯类化合物是高毒性的物质^[1], 通过呼吸道及皮肤侵入人体后, 致使人体引起抽搐、嘴唇和指甲发蓝, 或皮肤发蓝、腹痛、腹泻、头痛、轻度头昏、气促及肢体发冷、神经系统症状, 以及贫血和肝肠疾患, 严重时会对人产生致突或致癌^[2]。因此, 加强环境中硝基苯类同系物的分析与监测至关重要。现采用固相萃取 - 气相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物, 前处理操作简便, 重复性好, 只需一次进样就能完成硝基苯类化合物的全分离, 缩短了分析时间。

1 材料和方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪, 带电子捕获检测器, 美国 Agilent 公司, HP-5 色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

2 000 mg/L 硝基苯、硝基氯苯 (邻、间、对)、二硝基苯 (邻、间、对)、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯标准溶液, 甲醇溶剂, 购于上海安谱科学仪器有限公司。GDX-502 树脂, 天津化学试剂二厂。

1.2 标准曲线的配制

准确吸取一定量混合标准溶液, 用苯定容, 配制成 100 mg/L 标准中间液。临用时再稀释成一系列浓度的标准溶液。

1.3 前处理方法

取水样 500 mL 以 20 ~ 30 mL/min 流速通过

GDX-502 柱。然后通入 N₂ 吹出水液, 加入 3 mL 苯浸泡 5 min, 吸出苯液放入 10 mL 具塞离心管中, 再重复用 2 mL 苯, 连续浸泡, 洗脱两次, 合并苯液, 用无水硫酸钠脱水后, 供色谱分析用。

1.4 色谱分析条件

进样口温度: 250 °C; μ ECD 检测器温度: 300 °C; 载气: 氮气 (纯度 > 99.999%); 柱流速: 1.2 mL/min, 进样量: 1 μL; 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)。

2 结果与分析

2.1 标准色谱图

9 种硝基苯类化合物标准色谱峰如图 1 所示。

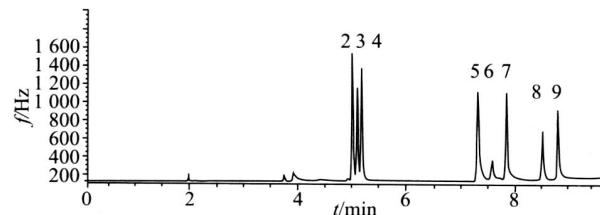


图 1 混合标准溶液色谱图

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

2.2 标准曲线

按该方法测定标准溶液系列, 以峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 如表 1

所示。

表 1 9种硝基苯类的线性范围

化合物	线性方程	R^2
硝基苯	$y = 278.5x - 1.046$	0.999 7
间 硝基氯苯	$y = 6090.6x - 182.4$	0.996 6
对 硝基氯苯	$y = 4336.7x - 264.7$	0.996 9
邻 硝基氯苯	$y = 5580.8x - 334.3$	0.997 4
对 二硝基苯	$y = 7868.3x - 621.7$	0.997 1
间 二硝基苯	$y = 1394.5x + 26.5$	0.996 4
邻 二硝基苯	$y = 6774.5x - 319.2$	0.998 9
2,4-二硝基甲苯	$y = 3221.1x - 210.1$	0.997 1
2,4-二硝基氯苯	$y = 5797.1x - 338.6$	0.994 9

2.3 方法检出限

根据低浓度平行测定的 3 倍标准差计算检出限^[3]。当取样体积为 500 mL 时, 硝基苯和间 - 二硝基苯的检出限为 0.000 5 mg/L, 其余硝基苯类化合物检出限为 0.000 1 mg/L。

2.4 精密度试验

对 2 mg/L 硝基苯混合标准溶液平行测定 6 次, RSD 6.5%。

2.5 准确度试验

在水样中添加 0.050 mg/L 硝基苯混合标准溶

液, 平行测定 6 次, 平均加标回收率 85.1% ~ 103.4% 之间。

2.6 实际水样测定

应用该方法测得某实际地表水样中 9 种硝基苯, 只有对 - 硝基氯苯为 0.000 9 mg/L, 其余均未检出。

3 结论

采用固相萃取、气相色谱 - 电子捕获检测器法同时测定地表水中 9 种硝基苯类化合物, 方法简便、快速, 精密度和准确度均符合要求, 适用于地表水中硝基苯类化合物的监测。

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] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 28-29.

(上接第 38 页)

7.3 注意事项

1) 如果土壤有效磷含量较高, 应改吸取较少量的滤出液, 并加浸提剂稀释至 10.00 mL 后显色。

2) 比色溶液中的磷浓度很低时, 可改用 2 cm 或 3 cm 光径比色槽比色。

参考文献

- [1] HJ/T166-2004 土壤环境监测技术规范 [S].
- [2] NY/T 148-1990 石灰性土壤有效磷测定方法 [S].
- [3] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四

- 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 246-248
- [4] 鲍士旦主编. 土壤农化分析——面向 21 世纪课程教材 [M]. 第三版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 79-82
- [5] ISO 11263: 1994, 土壤质量磷的测定 光谱法测定碳酸氢钠溶液中可溶磷 [S].
- [6] Olsen, S. R., Cole, C. V et Al., Estimation of available P in soils by extraction with sodium bicarbonate USDA circ, 1954: 93-96.
- [7] 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 99-101.