【化学测定方法】

高效液相色谱法测定工作场所空气中硝基氯苯

吴飞,夏俊鹏

(江苏省扬州市疾病预防控制中心,江苏扬州 225002)

[摘要] 目的:建立高效液相色谱法同时测定空气中(对、邻、间)硝基氯苯的检测方法。方法:应用高效液相色谱,C18 色谱柱,以甲醇:水(65:35)为流动相,流速 1.0 ml/min。二极管阵列检测器在 254 nm 波长下测定吸收值。结果:线性范围 0.05 μg/ml ~ 50 μg/ml,相关系数 $r = 0.9999$,最低检出浓度 0.05 μg/ml,三个浓度水平的样品加标回收率为 96.1% ~ 103.6%,相对标准偏差 RSD 均 < 3.0%。结论:该方法线性范围宽,相关性好,精密度高,准确度好,特异性强。

[关键词] 高效液相色谱法;硝基氯苯;工作场所空气

[中图分类号] O657.7+2 [文献标识码] A [文章编号] 1004-8685(2011)10-2385-02

Determination of nitrochlorobenzene in workplace air by high performance liquid chromatography

WU Fei, XIA Jun-peng

(Yangzhou Center for Disease Control and Prevention, Yangzhou 225002, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of(para-, ortha-, meta-) nitrochlorobenzene in workplace air by high performance liquid chromatography. **Methods:** The samples were carried on a C_{18} column by using the mobile phase consisting of $CH_3OH + H_2O$(65 + 35). The flow rate was 1.0 ml/min. The absorption value was determined at wavelength of 254 nm by DAD. **Results:** The linearity was obtained over the range of 0.05 μg/ml ~ 50 μg/ml. The correlation coefficient was $r = 0.9999$. The limit of detection was 0.05 μg/ml. The recoveries in three levels were 96.1% ~ 103.6% and *RSDs* were less than 3%. **Conclusion:** This method has good accuracy and correlation, high precision, specificity and wide linearity. So it is suitable for determination of nitrochlorobenzene in workplace air.

[Key words] HPLC; Nitrochlorobenzene; Workplace air

硝基氯苯是制备偶氮染料和硫化染料的中间体,也是制造农药,橡胶的原料。有机合成、油漆、涂料、染料及制药厂排放的废水、废气是环境空气中邻(间)硝基氯苯的主要来源。贮运过程中的意外倾倒、泄漏、容器破裂等也会造成硝基氯苯污染事故。硝基氯苯可通过吸入、食入、经皮吸收等途径危害人体,引起急慢性中毒。人体吸收后,产生高铁血红蛋白血症,引起溶血性贫血,呼吸麻痹,长期接触硝基氯苯可产生肝脏和血液系统损害[2],属于潜在职业性致癌物。美国 OSHA 的容许接触限值为:TWA 1 mg/m^3,我国(GBZ2.1-2007)《工作场所有害因素接触限值》规定 TWA 为 0.6 mg/m^3。因此,工作场所空气中硝基氯苯的检测对于环境保护、安全生产和保障职业人群健康具有重要的意义。

目前国内发表的论文中有化工原料中对硝基氯苯的检测方法[3],以及废水中邻(对)硝基氯苯的检测方法[4],工作场所硝基氯苯的测定方法主要有毛细管柱-气相色谱法和盐酸萘乙二胺分光光度法,分光光度法存在特异性差的不足,本文建立了工作场所空气中硝基氯苯类化合物的液相色谱法,该方法准确,高效,适用于工作场所中硝基氯苯的检测。

[作者简介] 吴飞(1976-),女,本科,主管检验师,主要从事理化检验工作。

1 材料与方法

1.1 仪器

L-7000 型高效液相色谱仪(日本日立),SB2200 型超声振荡器,硅胶管(溶剂解吸型,内装 200 mg/100 mg 硅胶,用于蒸气态采样),玻璃纤维滤纸(用于气溶胶态采样)。

1.2 试剂

1.2.1 甲醇 HPLC 级

1.2.2 标准溶液 准确称取邻-硝基氯苯,间-硝基氯苯,对-硝基氯苯各 0.1000 g,溶解于甲醇溶液,定量转移入 100 ml容量瓶,并稀释至刻度,此溶液为 1.0 mg/ml 标准储备液。临用前用甲醇稀释。

1.3 色谱条件

色谱柱:ultimate XB-C18 柱(4.6 × 250 mm,5 μm,120Å);柱温:25℃;

检测波长:254 nm;流动相:甲醇:水 = 65:35;流速:1.0 ml/min;进样体积:20 μl。

1.4 样品采集

在采样现场,打开硅胶管两端,以 200 ml/min 流量采集空气中蒸气态硝基氯苯样品 15 min;气溶胶态样品用玻璃纤维滤纸,以 3 L/min 流量采集 15 min,采集后的样品在室温下至少可保存 7 d[1]。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.5 分析步骤

1.5.1 对照实验 将硅胶管或装好玻璃纤维滤纸的采样夹带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。

1.5.2 样品处理 将前后段硅胶或滤纸分别放入溶剂解吸瓶中,各加入 2.0 ml 甲醇溶液,于超声清洗器中超声 30 min,解吸液或洗脱液供测定。

1.5.3 标准曲线的绘制 用甲醇稀释标准储备液成 0.5 μg/ml、5.0 μg/ml、20.0 μg/ml、50.0 μg/ml 标准系列,参照色谱条件,将色谱仪调至最佳状态,进样 20 μl,绘制标准曲线。

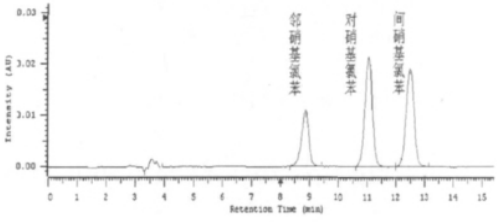

图 1 (对、邻、间)硝基氯苯标准色谱图

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

本实验利用二极管阵列检测器对三种硝基氯苯在 190 nm ~400 nm 之间进行全波长扫描,对 - 硝基氯苯在 273 nm, 215 nm; 间 - 硝基氯苯在 209 nm,250 nm; 邻 - 硝基氯苯在 209 nm,253 nm 处有最大吸收波长。为兼顾各组分的灵敏度,本文选择 210 nm 和 254 nm 分别进行实验比较,发现在 210 nm 处峰形较陡,波长轻微变化就会引起吸光值显著变化; 而在 254 nm 峰形较为平缓,波长轻微的变化不会引起吸光值显著的变化; 并且甲醇的紫外吸收随着波长的增加而降低,因此检测波长为 254 nm 时,能够明显降低背景干扰,提高各组分检测的灵敏度,故选择检测波长为 254 nm。

2.2 流动相的选择

经试验采用甲醇: 水(65: 35) 为流动相,流速 1.0 min/ml 分离效果最佳。该条件下邻 - 硝基氯苯、对 - 硝基氯苯、间 - 硝基氯苯的保留时间分别为: 8.88 min、11.07 min、12.48 min; 分析时间短,色谱峰形对称,相互能达到有效分离。

2.3 线性范围和检出限

按最佳分析条件测定对 - 硝基氯苯、间 - 硝基氯苯、邻 - 硝基氯苯的混合标准溶液系列的峰面积,求得线性方程及相关系数。以仪器 3 倍噪声值表示方法的检出限,以 10 倍噪声值表示方法的定量下限,按采集 45 L 空气样品,计算最低检出浓度和最低定量浓度,结果见表 1。

表 1 方法参数

名称	线性方程	相关系数	检出限 (μg/ml)	定量下限 (μg/ml)
邻 - 硝基氯苯	$y = 1.88 \times 10^4 x - 1.27 \times 10^3$	0.9999	0.015	0.05
对 - 硝基氯苯	$y = 3.82 \times 10^4 x - 2.04 \times 10^3$	0.9999	0.015	0.05
间 - 硝基氯苯	$y = 3.59 \times 10^4 x - 2.50 \times 10^3$	0.9999	0.015	0.05

2.4 精密度实验

取线性范围内的 0.5 μg/ml、5 μg/ml、50 μg/ml 低、中、高三个浓度,按上述条件进行 6 次测定,相对标准偏差,结果见表 2。

表 2 精密度实验($n = 6$)

名称	峰面积(6 次测得均值)			RSD%
	0.5 μg/ml	5 μg/ml	50 μg/ml	
邻 - 硝基氯苯	9399	91105	936812	1.42 ~ 1.93
对 - 硝基氯苯	18929	187292	1910248	1.56 ~ 2.16
间 - 硝基氯苯	17469	174880	1793544	1.47 ~ 2.33

2.5 准确度实验

在硅胶管、玻璃纤维滤纸中分别加入一定量的标准溶液,解吸后,重复测定 6 次,加标回收率见表 3。

表 3 加标回收实验($n = 6$)

名称	加标浓度 (μg/ml)	硅胶管测得均值 (μg/ml)	平均回收率 (%)	玻璃纤维滤纸测得均值(μg/ml)	平均回收率 (%)
对 - 硝基氯苯	0.5	0.4915	98.3	0.4898	98.0
	5.0	4.911	98.2	4.848	97.0
	50.0	50.07	100.1	50.25	100.5
间 - 硝基氯苯	0.5	0.5129	102.6	0.4807	96.1
	5.0	5.022	100.4	4.906	98.1
	50.0	49.83	99.7	49.67	99.3
邻 - 硝基氯苯	0.5	0.5182	103.6	0.4814	96.3
	5.0	5.025	100.5	4.987	99.7
	50.0	49.87	99.7	49.80	99.6

2.6 现场实验

使用本方法对本地某企业进行现场采样和分析测定,检测出对 - 硝基氯苯,测定浓度范围在 0.072 mg/m^3 ~ 0.15 mg/m^3,测定结果与气相色谱法测定结果以及现场情况基本相符,说明本方法适用于现场测定。

3 小结

本方法应用硅胶管采集空气中蒸气态硝基氯苯样品,玻璃纤维滤纸采集气溶胶态采样,甲醇解吸后,通过高效液相色谱法同时测定(对、邻、间)硝基氯苯含量,方法简便,线性范围宽,相关性好,精密度高,准确度好,特异性强,适用于工作场所空气中(对、邻、间)硝基氯苯的测定。

[参考文献]

[1] GBZ/T160.74 - 2004. 工作场所空气中芳香族硝基化合物的测定方法[S].

[2] 王喜庆. 硝基氯苯及饮酒对人体的慢性危害[J]. 环境与职业医学,2002,19(2):104 - 105.

[3] 李秀瑜,侯都兴,赵爱东. 反相高效液相色谱法测定对硝基氯苯、对氯苯胺和苯胺[J]. 精细石油化工,2008,25(4):52 - 54.

[4] 徐水平. 高效液相色谱法测定水和废水中邻(对)硝基氯苯[J]. 中国环境监测,2001,17(3):42.

(收稿日期: 2011 - 07 - 01)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net