

文章编号 :1002-1124(2011)12-0027-03

毛细管柱气相色谱法测定水中硝基甲苯类化合物的方法研究

张 琳

(辽阳市环境监测站 辽宁 辽阳 111000)

摘 要 本文以甲苯为萃取剂,用毛细管柱进行分离,带电子捕获检测器的气相色谱进行定性定量分析,建立了液液萃取-毛细管柱气相色谱法同时测定水中对硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯 4 种硝基甲苯类化合物的方法。结果表明,该方法对 4 种硝基甲苯类化合物分离以及线性相关性好,平均加标回收率为 90.2%~106.4%,RSD($n=5$)为 0.6%~7.9%,检出限为 0.007~0.053 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。方法操作简单、准确,具有较强的实用性。

关键词 毛细管柱气相色谱法;硝基甲苯类化合物;甲苯

中图分类号:O657.8

文献标识码:A

Research on the method of nitrotoluene compounds in water determined by capillary gas chromatography

ZHANG Lin

(Liaoyang Environmental Monitoring Station, Liaoning 111000, China)

Abstract: The method of liquid-liquid extraction-capillary gas chromatography was established to determine *p*-nitrotoluene, 2, 6-dinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene and 2, 4, 6-trinitrotoluene in the paper. In this method, the nitrotoluene-compounds were extracted by toluene from water, separated by capillary column, qualified and quantified by gas chromatograph with electron capture detector. The results demonstrated that 4 nitrotoluene compounds can be separated completely with good linear correlation. The recoveries ranged from 90.2 % to 106.4% and the accuracy RSD ($n=5$) ranged from 0.6% to 7.9% in this method. The method detection limits were from 0.007 to 0.053 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The method was practical with advantages of simple operation and good accuracy.

Key words: capillary gas chromatography; nitrotoluene-compounds; toluene

国家标准方法^[1]中测定水中硝基苯类化合物主要以有机溶剂苯为萃取剂,众所周知苯为国际癌症研究机构第一类致癌物,长期接触对人体伤害很大。甲苯属于低毒类物质,很多性质与苯比较相像,在人体内可以被氧化成苯甲酸代谢掉,在操作过程中对分析人员的伤害将大大降低。在当今应用中常常替代苯。本实验用甲苯作萃取剂研究了此分析方法的检出限、精密度和回收率等质控参数,结果表明此方法比较准确、可靠。

1 实验部分

1.1 方法原理

测定水中硝基苯类化合物的国家标准方法 GB13194-91 主要以有机溶剂苯为萃取剂,萃取液

经净化(或浓缩)后,进行色谱分析^[2]。以保留时间定性,峰高或峰面积定量。在本实验中以甲苯代替苯作萃取剂。

1.2 主要仪器与试剂

Agilent7890A 气相色谱仪(具 ECD 检测器,采用 ^{63}Ni 放射源);

色谱柱为 HP-1 30m \times 0.32mm \times 0.25 μm 石英毛细管柱。

实验用水为超纯水。无水 Na_2SO_4 (A.R. 在 650 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘烤 4h,置于干燥器中冷却至室温,装瓶);甲苯(HPLC 级);浓 H_2SO_4 (优级纯)。硝基苯类色谱标准物 *p*-MNT、2,6-DNT、2,4-DNT、2,4,6-TNT,纯度不小于 99.9%。

标准溶液的配制:分别称取 *p*-MNT20.0、2,6-DNT5.0、2,4-DNT10.0、2,4,6-TNT 5.0mg 于 100mL 棕色容量瓶中,用少量甲苯溶解,加甲苯至刻度,配置成混合标准溶液。此标准溶液每毫升含 4 种硝基甲苯类化合物分别为 200、50、100、50 μg 。在冰箱 4 $^\circ\text{C}$

收稿日期 2011-09-15

作者简介 张琳(1978-),女,辽宁辽阳人,工程师,从事环境监测与分析工作。

条件下可保存半年。

1.3 气相色谱分析条件

柱温: 110°C(1min)→10°C·min⁻¹→220°C(2min);
载气流速: 2.6mL·min⁻¹, 恒流模式; 进样口: 230°C;
进样方式: 不分流进样; 检测器: 300°C; 尾吹流量:
60mL·min⁻¹。

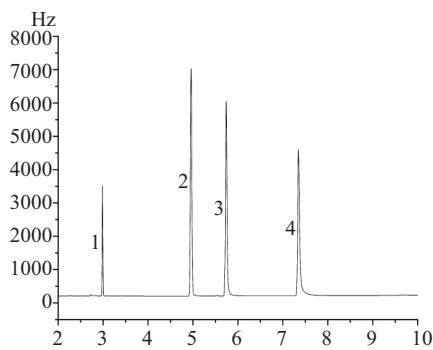
1.4 样品预处理 液液萃取法

取一定体积水标准使用样(200mL), 加入浓硫酸使使用样 pH 小于 4, 加入 10mL 萃取剂甲苯, 使用振荡器萃取 3~5min, 静置 5~10min, 两相分层, 弃去水相, 根据水样实际情况加适量无水 Na₂SO₄ 进行净化, 定容至 10mL。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

按色谱条件(1.3)分析标准样品, 谱图见图 1。



1. 对硝基甲苯 2. 2,6-二硝基甲苯
3. 2,4-二硝基甲苯 4. 2,4,6-三硝基甲苯
图 1 4 种硝基苯类化合物的标准色谱图

Fig.1 Standard chromatogram of 4 nitrotoluene compounds

2.2 标准曲线及方法检出限

标准曲线采用七点法, 分别取标准溶液 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100μL 于 10.0mL 棕色容量瓶中, 加甲苯至刻度, 得到标准浓度系列。按照色谱条件(1.3)对 7 个标准溶液浓度系列进行分析, 以各组分质量浓度为横坐标, 相应目标化合物峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 线性相关性良好。

本实验按连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 S_0 方法检出限按照 $MDL = St_{(n-1, 0.99)}$ 计算。其中 $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 的 t 值, n 为重复分析的样品数^[3]。计算出 4 种硝基苯类化合物的方法检出限。4 种硝基苯类化合物标准曲线的回归方程、线性拟合度及方法检出限结果见表 1。经实验证明方法检出限能

满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[4]中规定的集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值的要求。

表 1 4 种硝基苯类化合物的标准曲线及方法检出限

Tab.1 Standard curves and method detection limits of 4 nitrotoluene compounds

ID	化合物名称	线性回归方程	相关系数	方法检出限 /μg·L ⁻¹
1	对硝基甲苯	$y = 2251.1x + 5.4$	0.9997	0.053
2	2,6-二硝基甲苯	$y = 304185.7x - 640.9$	0.9997	0.007
3	2,4-二硝基甲苯	$y = 145713.0x - 319.8$	0.9998	0.038
4	2,4,6-三硝基甲苯	$y = 315183.1x - 1477.2$	0.9994	0.013

2.3 精密度和加标回收率试验

用本方法分别对地下水、地表水、工业废水实际水样进行测定, 然后按高、中、低浓度进行加标回收率和精密度试验。按照表 2~4 中添加浓度分别在实际水样中加入不同量的硝基苯类化合物混合标准溶液配置水样, 每个浓度分别进行 5 次测定, 按照本方法色谱条件(1.3)进行分析, 测定结果见表 2~4。

由表 2~4 可知, 4 种硝基苯类化合物实际水样平均加标回收率在 90.2%~106.4% 之间, 回收率稳定, RSD 在 0.6%~7.9% 之间。表明该方法具有较好的准确度和精密度。

表 2 地下水加标回收率和精密度实验结果($n=5$)

Tab.2 Groundwater's experimental results of sample spike recovery and RSD

化合物名称	本底值 /μg·L ⁻¹	添加浓度 /μg·L ⁻¹	测定浓度均值 /μg·L ⁻¹	平均回收率 /%	RSD($n=5$) /%
对硝基甲苯	ND	1.00	0.934	93.4	6.3
2,6-二硝基甲苯	ND	0.25	0.226	90.6	2.6
2,4-二硝基甲苯	ND	0.50	0.512	102.4	5.7
2,4,6-三硝基甲苯	ND	0.25	0.266	106.4	7.9
对硝基甲苯	ND	10.00	9.521	95.2	3.4
2,6-二硝基甲苯	ND	2.50	2.495	99.8	2.0
2,4-二硝基甲苯	ND	5.00	4.962	102.0	2.2
2,4,6-三硝基甲苯	ND	2.50	2.624	104.9	2.2
对硝基甲苯	ND	100.0	96.35	96.3	3.9
2,6-二硝基甲苯	ND	25.0	25.49	102.0	4.8
2,4-二硝基甲苯	ND	50.0	49.73	99.5	3.4
2,4,6-三硝基甲苯	ND	25.0	25.99	103.9	6.2

(下转第 33 页)

(4) 通过回收率的测定,回收率可达到 97.4%~99.3%。

参 考 文 献

- [1] 徐庆国,吴桂明,满春生.工业含磷废水处理的研究与应用[J].工业水处理,2003,23(12):76-78.
[2] GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼钒酸铵分光光度法[S].国家环

保总局.

- [3] 桑军强,李灵芝,王占生.饮用水净水工艺中磷的去除研究[J].中国环境工程,2003,23(2):189-191.
[4] 蔡佑振.环境样品中总磷测定方法研究[J].福建分析测试,2003,12(3):1818-1821.
[5] GB 5413.22-2010 食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中磷测定[S].中华人民共和国卫生部.

(上接第 28 页)

表 3 地表水加标回收率和精密度实验结果($n=5$)

Tab.3 Surface water's experimental results of sample spike recovery and RSD

化合物名称	本底值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	添加浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定浓度均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均回收率 /%	RSD($n=5$) /%
对硝基甲苯	ND	1.00	0.9277	92.8	2.0
2,6-二硝基甲苯	ND	0.25	0.2256	90.2	1.6
2,4-二硝基甲苯	ND	0.50	0.5186	103.7	3.8
2,4,6-三硝基甲苯	ND	0.25	0.2258	90.3	1.9
对硝基甲苯	ND	10.00	9.597	96.0	0.7
2,6-二硝基甲苯	ND	2.50	2.483	99.3	1.6
2,4-二硝基甲苯	ND	5.00	4.957	99.1	1.7
2,4,6-三硝基甲苯	ND	2.50	2.639	105.6	1.8
对硝基甲苯	ND	100.0	97.35	97.3	0.6
2,6-二硝基甲苯	ND	25.0	24.66	98.6	1.1
2,4-二硝基甲苯	ND	50.0	49.31	98.6	1.0
2,4,6-三硝基甲苯	ND	25.0	25.31	101.2	1.1

表 4 工业废水加标回收率和精密度实验结果($n=5$)

Tab.4 Industrial waste water's experimental results of sample spike recovery and RSD

化合物名称	本底值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	添加浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定浓度均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均回收率 /%	RSD($n=5$) /%
对硝基甲苯	ND	1.00	0.908	90.8	5.7
2,6-二硝基甲苯	ND	0.25	0.232	92.7	2.9
2,4-二硝基甲苯	ND	0.50	0.478	98.5	2.5
2,4,6-三硝基甲苯	ND	0.25	0.261	104.6	2.5
对硝基甲苯	ND	10.00	9.135	91.3	6.6
2,6-二硝基甲苯	ND	2.50	2.340	93.6	2.6
2,4-二硝基甲苯	ND	5.00	4.608	92.2	1.7
2,4,6-三硝基甲苯	ND	2.50	2.289	91.6	5.4
对硝基甲苯	ND	100.0	99.07	99.1	1.4
2,6-二硝基甲苯	ND	25.0	26.56	106.3	3.4
2,4-二硝基甲苯	ND	50.0	50.17	100.3	0.9
2,4,6-三硝基甲苯	ND	25.0	25.17	100.7	0.8

(注:ND为未检出。)

3 结 论

本实验采用以甲苯为萃取剂液液萃取-毛细管柱气相色谱法测定水中 4 种硝基苯类化合物,分离度高,定性、定量准确,回收率和精密度符合要求,检出限低,经证明能满足环境监测分析的要求。因为甲苯比苯毒性低很多,所以用甲苯代替苯作萃取剂是值得推荐的方法。

参 考 文 献

- [1] 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.GB13194-91[S].1991.
[2] 水和废水监测分析方法(第四版)[M].国家环境保护总局.
[3] 环境监测 分析方法标准制订技术导则[S].HJ168-2010 环境保护部.
[4] 地表水环境质量标准.GB3838-2002[S].2002.