

地表水中微量氯代芳烃和硝基取代芳烃化合物的分析方法*

刘 云 沈 幸 鲜啟鸣 邹惠仙** 孙 成

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093)

摘 要 建立了固相萃取、毛细管气相色谱-电子捕获检测、内标标准曲线法定量分析地表水中十三种氯苯、硝基氯苯和硝基苯类化合物的方法。该法对这些化合物的平均回收率在 62%—101% 之间, 变异系数在 3%—27% 之间, 方法最小检测浓度在 0.01—1.31 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 之间。应用本方法对太湖水中的氯代芳烃和硝基取代芳烃化合物进行了三次采样分析, 定量重现性较好。

关键词 固相萃取, 气相色谱, 氯苯, 硝基氯苯, 硝基苯, 地表水。

氯代芳烃和硝基取代芳烃化合物是地表水环境质量标准 (GB3838-2002) 集中式生活饮用水地表水源地所规定的特定分析项目^[1], 其中硝基氯苯、硝基苯等采用 GB/T17131-1991 分析方法, 多氯苯和 *o*, *m*, *p*-二硝基苯等采用《生活饮用水卫生规范》所规定的分析方法。另外, 对硝基氯苯的分析还有化学发光法^[2]、高效液相色谱法^[3]; 氯苯的分析有毛细管柱顶空气相色谱法^[4]; 对 *o*, *m*, *p*-二硝基苯混合物用人工神经网络-伏安法进行定量分析^[5]; 硝基苯的测定方法有离子注入修饰电极检测法^[6]、离子色谱法^[7]。Jehuda 等人用 GC-EI-MS 分析水中 2,4,6-三硝基甲苯和 2,4-二硝基甲苯^[8]; Gyula 等人用气相色谱-电子捕获检测测定 1,2,4-三氯苯和 1,2,3-三氯苯^[9]; Yoshinori 等人用 GC-MS 测水中硝基苯、4-氯硝基苯及 3-氯硝基苯^[10]。

本文建立了固相萃取富集^[11]、毛细管气相色谱分离、电子捕获检测器检测、内标标准曲线法定量分析方法。该法克服了经典预处理方法步骤繁琐、溶剂用量大、填充柱色谱分离不好、外标法定量精密度较差等缺点, 是一种快速灵敏、精密度较好的分析方法。

1 色谱柱的选择

配置电子捕获检测器的 HP6890 气相色谱仪, 色谱柱 HP-5 (30.0m \times 200 μm \times 0.33 μm)、DB-17 (30.0m \times 251 μm \times 0.25 μm)、DB-1 (60.0m \times 320 μm \times 0.25 μm)。

HP-5 与 DB-17 色谱柱条件: 载气为高纯氮气; 流速: 1.2 ml \cdot min⁻¹; 气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 不分流进样, 进样量 1 μl ; 初温 60 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 6 min, 以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 160 $^{\circ}\text{C}$, 以 3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 200 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。

DB-1 色谱柱条件: 载气为高纯氮气; 流速 1.1 ml \cdot min⁻¹; 气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 不分流进样, 进样量 1 μl ; 初温 60 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 190 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 160 $^{\circ}\text{C}$, 以 1.5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 210 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

气相色谱/质谱检联用仪 (HP5890/5971), PTE-5 色谱柱 (30.0m \times 250 μm \times 0.25 μm)。

PTE-5 色谱柱条件: 载气为高纯氮气, 流速 0.9 ml \cdot min⁻¹; 气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 不分流进样, 进样量 1 μl ; 初温 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min。

基于被分析的十三种化合物有一定的极性, 本文选用常用的 HP-5 和 DB-17 色谱柱进行分析, 其标准化化合物的色谱图如图 1 所示。由图 1 可见, 中性柱 DB-17 的分离情况明显优于弱极性柱 HP-5, 因此, 本法选用 DB-17 作为分析柱。图中各色谱峰对应的标准物质浓度见表 1。

2 方法的工作曲线和回收率

DB-17 柱上十三种化合物的标准曲线及其最小检测浓度见表 1。方法的最小检测浓度根据仪器

2004 年 10 月 3 日收稿。

* 国家 863 项目 (No. 2002 AA601011-03-01); ** 通讯联系人: E-mail: hxzhou@nju.edu.cn; Tel: (025) 83592841-808。

检测器的检测限计算而成。

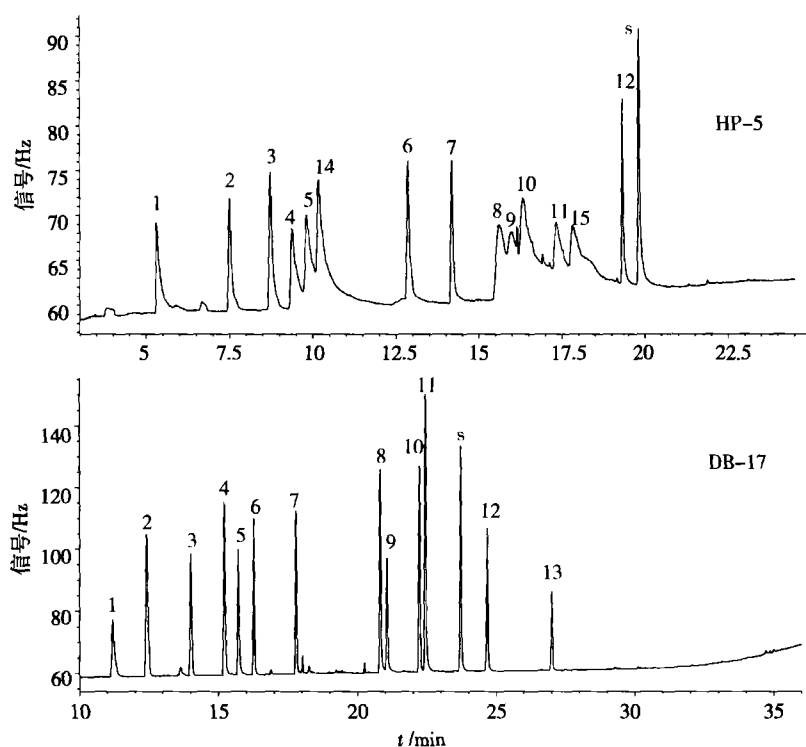


图 1 标准物质在 HP-5 柱和 DB-17 柱上色谱图的比较

标准物质后面括号内的数字为图中对应色谱峰的浓度, 前者是 HP-5 柱, 后者是 DB-17 柱, 单位 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

1. 硝基苯(0.3210, 1.9690), 2. 1,2,4-三氯苯(0.0772, 0.1930), 3. 1,2,3-三氯苯(0.0648, 0.0810),
4. 3-氯硝基苯(0.0862, 0.0809), 5. 4-氯硝基苯(0.1267, 0.1056), 6. 1,2,3,5-四氯苯(0.0395, 0.4940),
7. 1,2,3,4-四氯苯(0.0375, 0.4690), 8. *p*-二硝基苯(0.1606, 0.1506), 9. *m*-二硝基苯(0.3092, 0.2319),
10. *o*-二硝基苯(0.1570, 0.1472), 11. 2,4-二硝基甲苯(0.1200, 0.1000), 12. 六氯苯(0.0386, 0.0290),
13. 2,4,6-三硝基甲苯(未添加, 0.1000), 14. 2-氯硝基苯(0.1236, 未添加), 15. 2,4-二硝基氯苯(0.2060, 未添加),
- s. 五氯甲苯(内标)(0.0200, 0.0200)

Fig. 1 Chromatograms of standard compounds with HP-5 and DB-17 capillary column

表 1 方法的工作曲线及其最低检测浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)

Table 1 Regression equation and the minimal concentration

| 组分 | 回归方程 | 相关系数 | 最小检测浓度 |
|----------------|--------------------|--------|--------|
| 硝基苯 | $y = 174x - 23.0$ | 0.9992 | 1.31 |
| 1,2,4-三氯苯 | $y = 14.4x - 4.08$ | 0.9983 | 0.14 |
| 1,2,3-三氯苯 | $y = 7.81x - 1.11$ | 0.9992 | 0.06 |
| 4-氯硝基苯 | $y = 5.18x - 1.82$ | 0.9980 | 0.06 |
| 3-氯硝基苯 | $y = 10.2x - 2.54$ | 0.9976 | 0.08 |
| 1,2,3,5-四氯苯 | $y = 49.3x - 7.00$ | 0.9993 | 0.32 |
| 1,2,3,4-四氯苯 | $y = 4.61x - 0.48$ | 0.9997 | 0.03 |
| <i>p</i> -二硝基苯 | $y = 12.3x - 3.54$ | 0.9984 | 0.01 |
| <i>m</i> -二硝基苯 | $y = 30.8x - 5.94$ | 0.9969 | 0.01 |
| <i>o</i> -二硝基苯 | $y = 11.7x - 2.00$ | 0.9996 | 0.21 |
| 2,4-二硝基甲苯 | $y = 5.26x - 2.33$ | 0.9986 | 0.03 |
| 六氯苯 | $y = 2.59x - 0.23$ | 0.9999 | 0.02 |
| 2,4,6-三硝基甲苯 | $y = 16.8x - 0.97$ | 0.9998 | 0.10 |

y : 待测物质量与内标质量之比; x : 待测物峰面积与内标峰面积之比。

方法的添加回收率及变异系数(4次平行样测定)见表2。

表 2 方法的回收率及变异系数

Table 2 Recovery and Variance Coefficient of the Method

| 组分 | 添加浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ | 回收率/% | 变异系数/% | 组分 | 添加浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ | 回收率/% | 变异系数/% |
|-------------|---------------------------------------|-------|--------|----------------|---------------------------------------|-------|--------|
| 硝基苯 | 4.73 | 70 | 7 | <i>p</i> -二硝基苯 | 0.36 | 83 | 27 |
| 1,2,4-三氯苯 | 0.46 | 70 | 12 | <i>m</i> -二硝基苯 | 0.56 | 72 | 23 |
| 1,2,3-三氯苯 | 0.19 | 64 | 15 | <i>o</i> -二硝基苯 | 0.35 | 62 | 15 |
| 4-氯硝基苯 | 0.19 | 98 | 14 | 2,4-二硝基甲苯 | 0.24 | 101 | 3 |
| 3-氯硝基苯 | 0.25 | 83 | 15 | 六氯苯 | 0.07 | 79 | 15 |
| 1,2,3,5-四氯苯 | 1.19 | 70 | 22 | 2,4,6-三硝基甲苯 | 0.24 | 81 | 6 |
| 1,2,3,4-四氯苯 | 0.11 | 67 | 27 | | | | |

3 定性、定量分析

选择两种不同极性的色谱柱 DB-17 与 DB-1，采用标准加入法，以色谱峰较多的太湖水样作定性分析，结果表明，十三种化合物在 DB-17 柱基本上都得到了很好的分离（见图 2）。与 DB-1 柱对比的结果表明，绝大部分化合物都没有干扰。

水样浓缩后 GC/MS 检测，通过谱库检索可发现所有待检测化合物，进一步证明了结果的可靠性。

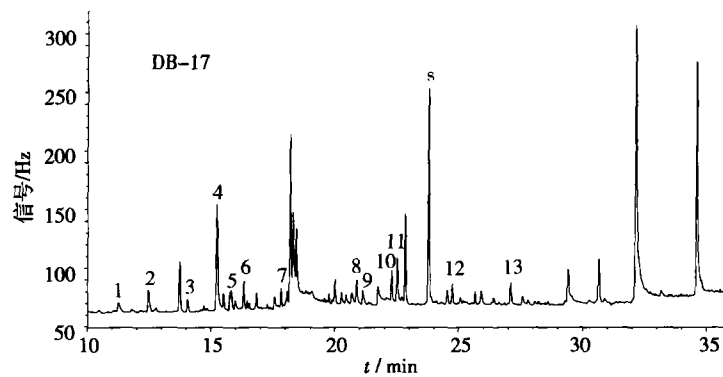


图 2 某水样在 DB-17 柱上的色谱图

1. 硝基苯；2. 1,2,4-三氯苯；3. 1,2,3-三氯苯；4. 3-氯硝基苯；5. 4-氯硝基苯；6. 1,2,3,5-四氯苯；7. 1,2,3,4-四氯苯；
8. *p*-二硝基苯；9. *m*-二硝基苯；10. *o*-二硝基苯；11. 2,4-二硝基甲苯；12. 六氯苯；13. 2,4,6-三硝基甲苯；
s. 五氯甲苯（内标）

Fig. 2 Chromatograms of samples with DB-17 capillary column

4 水样的分析

在平水期、丰水期和枯水期分别采集水样，对太湖流域内 10 个采样点的十三种氯代硝基芳烃类化合物进行了分析。样品分析前用混合标准溶液对标准曲线进行校正，每批样品都做空白对照实验及平行样。按上述方法测得三氯苯的浓度为 $0.07\text{--}0.44\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，四氯苯的浓度为 $0.54\text{--}3.45\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，六氯苯的浓度为未检出— $0.07\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，氯代硝基苯的浓度为 $0.95\text{--}2.50\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，硝基苯的浓度为 $2.35\text{--}7.12\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，二硝基苯的浓度为 $0.12\text{--}0.26\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，2,4-二硝基甲苯的浓度为未检出— $0.04\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，2,4,6-三硝基甲苯的浓度为未检出— $0.12\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 。

平行样的结果表明，这十三种氯代芳烃和硝基取代芳烃化合物浓度的差值均小于 $0.005\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，定量的重现性好。

综上所述，本方法的回收率在 62%—101% 之间，变异系数在 3%—27% 之间，最小检测浓度在 $0.01\text{--}1.31\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间，此方法应用于太湖批量水样的分析，取得了比较满意的结果。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国地表水环境质量标准, GB3838 - 2002, 2002
- [2] 刘杏恋, 何治柯, 罗庆尧等, 2,4-二硝基氯苯的化学发光分析研究. 分析化学, 1995, 23: 652—654
- [3] 徐水平, 高效液相色谱法测定水和废水中邻(对)硝基氯苯. 中国环境监测, 2001, 17(3): 42
- [4] 韩长绵, 朱艳, 瞿卓成, 毛细管柱顶空气相色谱法测定水中氯代苯. 环境科学与技术, 2002, 25: 17—48
- [5] 刘思东, 张卓勇, 刘宇等, 人工神经网络-伏安分析法同时测定邻、间、对二硝基苯. 分析测试学报, 1998, 17(1): 33—36
- [6] 李启隆, 赵敏, 胡劲波等, 离子注入修饰电极检测硝基苯. 分析化学, 1997, 25: 1246—1249
- [7] 赵俐敏, 傅厚敏, 程沧沧等, 离子色谱法测定硝基苯光降解产物中的邻、间、对硝基苯酚及硝酸根. 分析化学, 1999, 27: 701—703
- [8] Jehuda Yinon, Trace Analysis of Explosives in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with a Temperature-Programmed Injector, *Journal of Chromatography A*, 1996, 742: 205—209
- [9] Gyula Wittmann, Tom Huybrechts, Herman Van Langenhove et al., Trace Analysis of Trichlorobenzenes in Fish by Microwave - Assisted Extraction and Gas Chromatography-Electron- Capture Detection, *Journal of Chromatography A*, 2003, 993: 71—78
- [10] Yoshinori Nishikawa, Tameo Okumura, Determination of Nitrobenzenes in River Water, Sediment and Fish Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 1995, 312: 45—55
- [11] Munch J W, Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid - Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry—Method 525. 2, Revision 2. 0, 1995

ANALYTICAL METHOD FOR TRACE CHLOROBENIENE, NITROBENIENE AND CHLORONITROBENZENES IN SURFACE WATER

LIU Yun SHEN Xing XIAN Qi-ming ZOU Hui-xian SUN Cheng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093)

ABSTRACT

A method for the determination of chlorobenzenes, nitrobenzenes, chloronitrobenzenes in water has been established by solid - phase extraction, capillary gas chromatography with electron capture detector. The quantity fixed by inner standard curve method. The average recovery was between 62% and 101%. The relative standard deviation ranged from 3% to 27%. The minimal detection concentration was between $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ and $1.31 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. The content of 13 chloronitrobenzenes in Taihu lake water in three different times by the method was analyzed, the quantitative result recurred well.

Keywords: solid-phase extraction, gas chromatography spectrometry, chlorobenzene, nitrobenzene, chloronitrobenzene, surface water.