

采用气相色谱-质谱联用仪分析

水中硝基苯类化合物

刘鑫顺, 李鑫

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信 GCMS 1000 按照 HJ 716-2014 方法对水样进行加标回收实验。实验结果表明, 在 0.1 $\mu\text{g/mL}$ -10 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 R^2 均大于 0.995, 精密密度为 4.67%-14.52%, 水样加标回收率为 70.5%-95.9%, 方法检出限在 0.02 $\mu\text{g/L}$ -0.05 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 均满足 HJ716-2014 标准要求。

关键词: 水;硝基苯

硝基苯类化合物是一类重要的有机化工原料, 在染料、医药、农药、橡胶、香料及有机合成等化学工业上应用广泛。但是, 硝基苯类化合物具有稳定、高毒性和易在生物体内积累等化学性质。因此, 发展快速、高效、准确的检测水质中硝基苯类化合物的方法对于环境监测及保护人体健康都非常重要。

本文参考 HJ 716-2014, 使用气相色谱-质谱联用仪检测水样中的硝基苯类化合物, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足水样中硝基苯类化合物检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

准确量取 1000mL 水样, 加入盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节水样 pH 值为中性, 置于分液漏斗中, 加入适量的替代物标准溶液。加入 50mL 二氯甲烷萃取 5 分钟, 静置 10 分钟分层, 分离有机相, 再加入 30mL 二氯甲烷重复萃取一次, 合并萃取液经无水硫酸钠干燥, 浓缩至 0.5mL, 加入 5mL 正己烷继续浓缩至 5mL。使用弗洛里硅土柱进行净化, 收集洗脱液至浓缩管中, 将洗脱液浓缩至 0.5mL, 加入适量内标并用二氯甲烷定容至 1mL。混匀后转移至 2mL 样品瓶中, 待测。

1.2 仪器条件

表1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	250°C
	进样方式	分流
	分流比	5:1
	色谱柱系统	DB-5ms (30m×0.25mm×0.25μm)
	升温程序	起始温度40°C, 保持2min, 以5°C/min升至120°C, 保持3min, 再以10°C/min升至230°C
	载气	氦气
	柱流量	1mL/min恒流模式
	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	230°C
	接口温度	280°C
质谱	检测器电压	-1540V
	质量采集范围	40-500amu
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	14min
	采集模式	全扫描

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过进样1μL 50 mg/L十氟三苯基磷 (DFTPP) 的正己烷溶液, 得到DFTPP质谱图, 对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1, DFTPP各离子丰度比均符合HJ 716-2014标准要求。

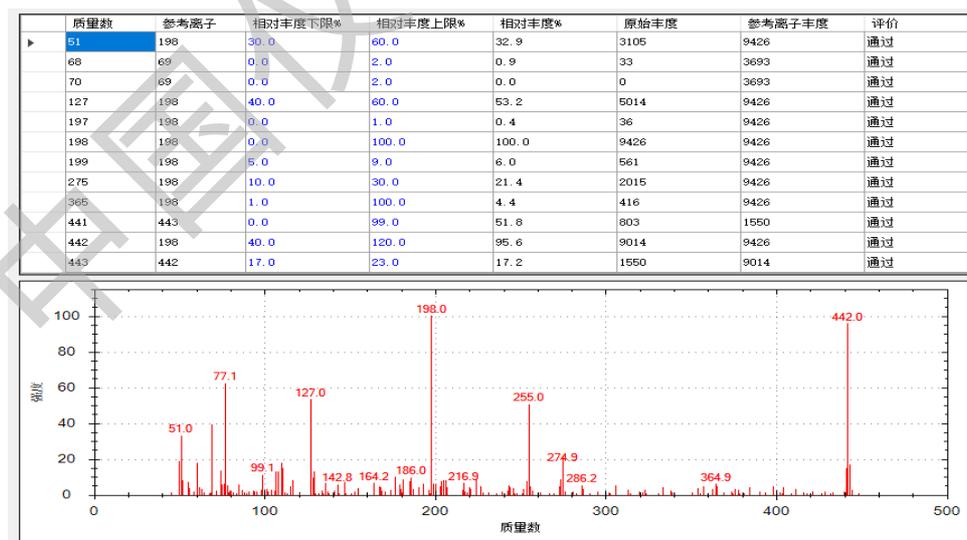


图1 DFTPP性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，目标化合物和替代物（SS）加标浓度均为5 $\mu\text{g/mL}$ ，内标（IS）加标浓度为2 $\mu\text{g/mL}$ 。各目标物、替代物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

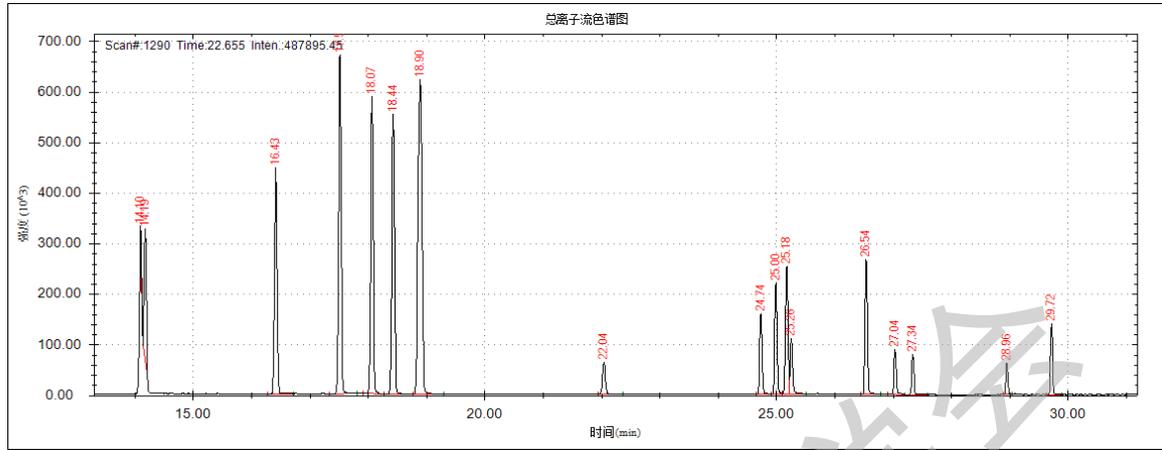


图2 HJ 716-2014 水样加标实验总离子流图 (5 $\mu\text{g/mL}$)

表2 硝基苯化合物、替代物（SS）和内标（IS）的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	硝基苯-d5(SS)	4165-60-0	14.10	82.1	128.1、54.1
2	硝基苯	98-95-3	14.19	77.1	123.1、65.1
3	邻-硝基甲苯	88-72-2	16.43	120.1	65.1、91.1
4	间-硝基甲苯	99-08-1	17.53	91.1	137.1、65.1
5	对-硝基甲苯	99-99-0	18.07	137.1	91.1、65.1
6	对-硝基氯苯	100-00-5	18.44	75.1	111.1、157.0
7	间-硝基氯苯	121-73-3	18.44	111.0	75.1、157.1
8	邻-硝基氯苯	88-73-3	18.90	75.1	111.1、157.0
9	1-溴-2-硝基苯(IS)	577-19-5	22.04	75.1	155.0、50.0
10	对-二硝基苯	100-25-4	24.74	168.0	75.0、50.1、122.1
11	间-二硝基苯	99-65-0	25.00	168.1	76.1、50.1、122.1
12	2,6-二硝基甲苯	606-20-2	25.18	165.0	89.0、63.1
13	邻-二硝基苯	528-29-0	25.26	168.1	63.1、50.1、76.0
14	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	26.54	165.1	89.1、63.1
15	2,4-二硝基氯苯	97-00-7	27.04	202.0	75.1、110.1
16	3,4-二硝基甲苯	610-39-9	27.34	182.1	89.1、63.1
17	2,4,6-三硝基甲苯	118-96-7	28.96	210.0	89.1、63.1
18	五氯硝基苯(SS)	82-68-8	29.72	236.9	214.0、248.9

2.3 标准曲线

使用二氯甲烷溶液分别配制目标物和替代物浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ ，内标浓度为 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准曲线溶液进行分析。15 种硝基苯化合物和 2 种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，满足标准的要求。

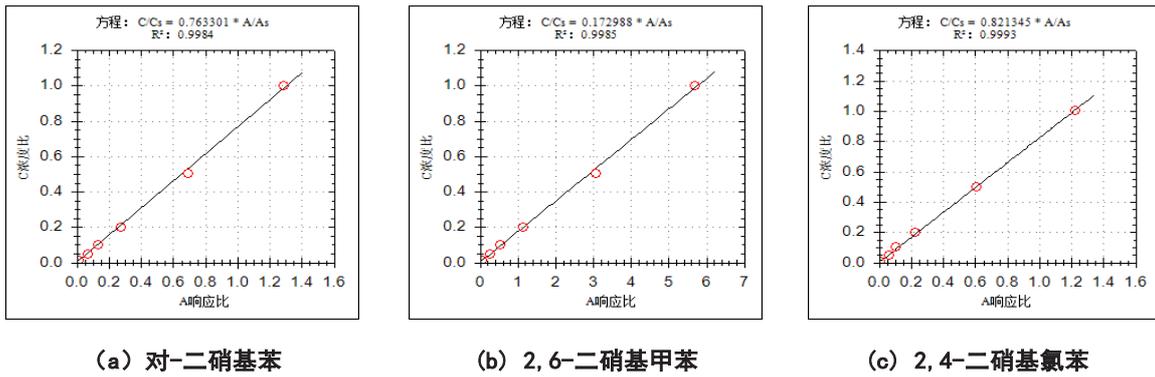


图3 三种代表性物质标准曲线图：(a) 对-二硝基苯，(b) 2,6-二硝基甲苯，(c) 2,4-二硝基氯苯

表3 15种硝基苯化合物和2种替代物的标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R ²	序号	化合物	线性相关系数 R ²	序号	化合物	线性相关系数 R ²
1	硝基苯-d5(SS)	0.9961	7	间-硝基氯苯	0.9973	13	2,4-二硝基甲苯	0.9992
2	硝基苯	0.9959	8	邻-硝基氯苯	0.9976	14	2,4-二硝基氯苯	0.9993
3	邻-硝基甲苯	0.9969	9	对-二硝基苯	0.9984	15	3,4-二硝基甲苯	0.9996
4	间-硝基甲苯	0.9970	10	间-二硝基苯	0.9994	16	2,4,6-三硝基甲苯	0.9999
5	对-硝基甲苯	0.9965	11	2,6-二硝基甲苯	0.9985	17	五氯硝基苯(SS)	0.9975
6	对-硝基氯苯	0.9975	12	邻-二硝基苯	0.9989			

2.4 水样加标回收实验

1) 精密度

分别对水样进行加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的目标物的相对标准偏差 (RSD) 在 7.98%-12.00%范围内，浓度为 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 和 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 时，RSD 分别在 4.67%-14.52%和 6.12%-9.95%范围内，实验结果显著优于标准要求的精密度 (RSD 小于 20.00%)。

表4 15种目标物和2种替代物水样加标精密度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)			化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)		
		0.5	2.0	10.0		0.5	2.0	10.0
1	硝基苯-d5(SS)	8.78%	4.67%	6.12%	间-二硝基苯	10.52%	9.36%	8.67%
2	硝基苯	8.31%	6.36%	6.83%	2,6-二硝基甲苯	7.98%	9.09%	7.82%
3	邻-硝基甲苯	9.24%	7.60%	6.90%	邻-二硝基苯	9.02%	9.61%	8.35%

4	间-硝基甲苯	9.76%	7.20%	6.73%	2,4-二硝基甲苯	8.44%	12.33%	8.40%
5	对-硝基甲苯	8.16%	7.34%	7.20%	2,4-二硝基氯苯	8.21%	14.52%	8.60%
6	对-硝基氯苯	9.19%	7.39%	7.22%	3,4-二硝基甲苯	11.18%	12.36%	9.70%
7	间-硝基氯苯	9.37%	7.63%	7.04%	2,4,6-三硝基甲苯	12.00%	11.05%	9.13%
8	邻-硝基氯苯	8.95%	7.50%	7.12%	五氯硝基苯(SS)	9.33%	8.18%	7.57%
9	对-二硝基苯	11.13%	10.09%	9.95%				

2) 准确度

分析 1L 水样样品加标（浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ ），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 和 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 水样基质的回收率分别为 70.6%-77.8 %、70.5%-80.8%、71.2%-95.9%，均符合标准加标回收率在 70.0%-110.0%的水平。

表5 15种目标物和2种替代物水样加标回收率

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)			序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)		
		0.5	2.0	10.0			0.5	2.0	10.0
1	硝基苯-d5(SS)	77.4%	73.4%	74.4%	10	间-二硝基苯	73.8%	73.5%	90.1%
2	硝基苯	77.0%	71.2%	76.3%	11	2,6-二硝基甲苯	74.5%	74.5%	83.1%
3	邻-硝基甲苯	77.8%	71.0%	71.6%	12	邻-二硝基苯	71.8%	77.0%	88.4%
4	间-硝基甲苯	77.2%	71.0%	71.4%	13	2,4-二硝基甲苯	74.6%	73.0%	94.9%
5	对-硝基甲苯	75.6%	72.5%	71.2%	14	2,4-二硝基氯苯	71.4%	72.0%	91.8%
6	对-硝基氯苯	75.2%	70.5%	73.1%	15	3,4-二硝基甲苯	70.6%	71.5%	90.9%
7	间-硝基氯苯	75.6%	70.5%	73.4%	16	2,4,6-三硝基甲苯	72.8%	76.0%	95.9%
8	邻-硝基氯苯	75.6%	70.5%	72.9%	17	五氯硝基苯(SS)	72.7%	80.8%	93.1%
9	对-二硝基苯	74.4%	75.5%	95.1%					

3) 检出限

方法 HJ 716 建议对 1L 水样进行提取，并浓缩到 1mL 二氯甲烷溶液中。计算的仪器检出限 (0.1 $\mu\text{g/mL}$) 可转换为方法检出限 (0.1 $\mu\text{g/L}$, 1 L 样品)。从下表 6 可知，方法检出

限范围 0.02 $\mu\text{g/L}$ -0.05 $\mu\text{g/L}$ ，全部物质检出限均符合 HJ 716-2014 标准要求的 0.04 $\mu\text{g/L}$ -0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

表6 15种目标物全扫模式方法检出限与标准的方法检出限信息表

序号	化合物	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	标准要求方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	序号	化合物	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	标准要求方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	硝基苯	0.02	0.04	9	间-二硝基苯	0.05	0.05
2	邻-硝基甲苯	0.03	0.04	10	2,6-二硝基甲苯	0.02	0.05
3	间-硝基甲苯	0.02	0.04	11	邻-二硝基苯	0.02	0.05
4	对-硝基甲苯	0.03	0.04	12	2,4-二硝基甲苯	0.03	0.05
5	对-硝基氯苯	0.02	0.05	13	2,4-二硝基氯苯	0.05	0.05
6	间-硝基氯苯	0.02	0.05	14	3,4-二硝基甲苯	0.04	0.05
7	邻-硝基氯苯	0.02	0.05	15	2,4,6-三硝基甲苯	0.02	0.04
8	对-二硝基苯	0.04	0.05				

2.5 结论

本文依据标准 HJ 716-2014，采用禾信 GC-MS 1000 分析了水样中硝基苯类化合物。实验结果：15 种硝基苯化合物和 2 种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，符合标准要求；加标精密度 RSD 在 4.67%-14.52% 范围，显著优于标准要求的精密度 RSD（小于 20.00%）；水样基质加标回收率在 70.5%-95.9% 范围，符合标准水样加标回收率水平（70.0%-110.0%）。目标物方法检出限在 0.02 $\mu\text{g/L}$ -0.05 $\mu\text{g/L}$ 范围内，显著优于 HJ 716-2017 标准要求的 0.04 $\mu\text{g/L}$ -0.05 $\mu\text{g/L}$ 。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ 716-2014 标准要求。

参考文献

[1] HJ 716-2014 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法