

关键词

全自动固相萃取；气相色谱；硝基苯

介绍

硝基苯类化合物是一类重要的有机化工原料，广泛应用于杀菌剂、杀虫剂、染料、医药等。属于高毒性物质，在自然环境中很难降解，可经过呼吸道、消化道和皮肤进入人体。我国在《GB/T 14848-2017 地下水质量标准》中规定地下水将2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯作为特定项目进行监测。

本文参考《HJ648-2013 水质硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法》建立了采用全自动固相萃取仪富集地下水样中的15种硝基苯类化合物，避免萃取溶剂对分析人员造成健康威胁，气相色谱-电子捕获检测器（GC-ECD）检测的分析方法。在 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 的加标水平下，15种硝基苯类化合物的回收率均在70.4-105.3%之间，RSD值小于10.0%，表明全自动固相萃取方法具有准确性好、精密度高、便于快速检测等特点，适用于地表水和地下水中硝基苯类化合物的检测。

1. 仪器与耗材

仪器和耗材

睿科 ASPE Ultra 系列全自动固相萃取仪；
 睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站；
 Agilent 7890B GC 气相色谱仪配电子捕获检测器；
 HLB 固相萃取柱（RayCure，500 mg/6mL，货号：RC-204-36477）；
 气相色谱柱：HP-5 气相色谱柱（30m×0.25mm×0.25 μm）

试剂

甲醇（HPLC）；正己烷（HPLC）；丙酮（HPLC）；超纯水

2. 样品前处理

标准曲线配制

使用睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站实现标准品的全自动化配制，可将购买的混合标准液（100mg/L）通过工作站的稀释模式，配制成浓度为 1mg/L 的工作中间液，通过程序设置，吸取该工作液，配制一条浓度分别为 1.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10.0 μg/L, 50 μg/L 和 100 μg/L 的标准工作曲线。

固相萃取条件

全自动固相萃取仪	睿科ASPE Ultra系列全自动固相萃取仪
固相萃取柱	HLB 固相萃取柱（RayCure，500mg/6mL）
活化	正己烷、甲醇、水
淋洗	水
洗脱	正己烷+丙酮（3:1）



睿科 ASPE Ultra 系列全自动固相萃取仪

样品富集与净化

依次用 5mL 正己烷、5mL 甲醇和 5mL 水以 5mL/min 的速度活化 HLB 固相萃取柱。取水样 500mL，用盐酸或氢氧化钠溶液调整 pH 为 7 左右，加入 20mL 甲醇摇匀。以 5mL/min 的速度经 HLB 固相萃取小柱富集后，再用 10mL 水淋洗固相萃取柱。在 25 psi 的氮气压力下吹干固相萃取柱 30min，然后用 10mL 正己烷+丙酮（3:1）以 2.0mL/min 的速度洗脱，洗脱液经无水硫酸钠除水后用正己烷+丙酮（3:1）定容至 10mL，供 GC/ECD 分析。详细步骤见图-1。

命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
活化	正己烷	废溶	5	5	
活化	甲醇	废溶	5	5	
活化	水	废水	5	10	
正置上样		废水	5	540	
淋洗	水	废水	5	10	
气推		废水	80	20	
干燥	氮气			30	1500
清洗注射泵	正己烷丙酮3:1			5	
洗脱	正己烷丙酮3:1	收集	1	10	
气推		收集	10	10	
结束					

图-1 ASPE Ultra 06 水中硝基苯类化合物固相萃取方法

3. 检测条件

气相色谱-质谱联用条件

检测器	ECD
进样口温度	250 °C
程序升温	50°C 保持 1min, 以 10°C/min 升温到 100°C, 再以 5°C/min 升温到 160°C, 再以 30°C/min 升温到 250°C, 保持 4min。
检测器温度	300°C
载气流速度	20mL/min
尾吹气流量	60mL/min
进样方式	不分流
进样量	1μL

色谱图

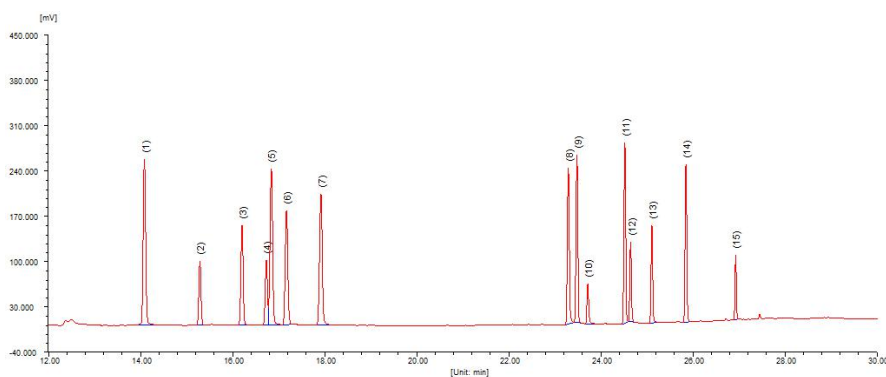


图-2 15 种硝基苯类化合物色谱图 (100μg/L)

4. 方法可行性验证

为了验证该方法的回收率，本实验向纯净水(500mL)中加入硝基苯类化合物混标(100µg/L, 10µL)进行加标回收验证(n=3)，实验结果如表-1

所示。15种硝基苯类化合物的回收率均在70.4-105.3%之间，RSD值小于10.0%，满足标准对加标回收率的要求。

表-1 15种硝基苯的加标回收率及RSD值

编号	化合物名称	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	硝基苯	71.66	70.35	77.34	73.12	5.08
2	邻-硝基甲苯	81.45	88.76	85.45	85.22	4.30
3	间-硝基甲苯	80.70	83.43	89.71	84.61	5.46
4	对-硝基甲苯	83.50	74.40	79.35	79.08	5.76
5	间-硝基氯苯	74.78	78.96	80.91	78.22	4.00
6	对-硝基氯苯	83.45	88.16	83.35	84.99	3.23
7	邻-硝基氯苯	83.44	89.56	86.36	86.45	3.54
8	对-二硝基苯	95.67	90.91	91.33	92.64	2.84
9	间-二硝基苯	82.25	85.26	82.70	83.40	1.95
10	邻-二硝基苯	84.19	80.45	87.10	83.91	3.97
11	2, 6-二硝基甲苯	83.89	89.54	84.73	86.05	3.54
12	2, 4-二硝基甲苯	83.35	95.70	96.60	91.88	8.06
13	3, 4-二硝基甲苯	83.82	88.55	85.26	85.88	2.82
14	2, 4-二硝基氯苯	105.26	102.62	97.36	101.75	3.95
15	2, 4, 6-三硝基甲苯	83.18	85.92	89.36	86.15	3.59

5. 结果与讨论

由于硝基苯类化合物水溶性较差，因此需要在水样中加入一定量的甲醇促进其溶解，有助于提高回收率。

若出现回收率较差的情况可用洗脱液清洗样品瓶壁，脱水干燥后与洗脱液合并，然后氮吹至小于10mL再定容。

6. 总结

标准曲线的配制使用睿科 AP 200 全自动液体样品处理工作站，可实现混标制备、标准曲线制备、样品添加和分液等液体样品处理功能，全程无需人员值守。

本实验采用睿科ASPE Ultra 06全自动固相萃

仪取得了优异的回收率和RSD结果，因为睿科全自动固相萃取仪采用精密的注射泵来控制活化和洗脱的体积，通过正压进行活化、上样、洗脱等步骤，流速稳定可控，从而保证了比较理想的准确度和精密度。



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



全自动固相萃取仪
净化



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年8月版