

# HJ716-2014 水质硝基苯类化合物的测定-气相色谱质谱法

## 简介

硝基苯类化合物是硝基芳香族化合物的总称，是燃料合成、油漆涂料、塑料、炸药、医药及农药制造等的中间体，属高毒污染物，可经呼吸道、消化道和皮肤浸入人体。其中硝基苯属持久毒性有机污染物，而氯代硝基苯是一种能导致突变、引发癌症、导致畸形的化学物质，在印染、农药等行业作为中间体；二硝基苯极易燃、易爆，有剧毒，具有致癌性；三硝基甲苯带有爆炸性，是常用炸药成分之一，能引起亚急性中毒、慢性中毒，可引起白内障、中毒性肝炎，还能损坏造血系统，被怀疑具有致癌性；用于生产过程中往往因转化不彻底而残留，随废物排水中，从而造成地表水和地下水的污染。因此对水体中硝基苯类化合物的监测具有重要的意义。

中国环境保护标准 HJ716-2014 规定了水质硝基苯类化合物的测定气质联用方法。该标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中 15 种硝基苯类化合物的测定。本文使用 **FULI-CHROMATEC Crystal 9000 GC/MS** 测定水中硝基苯类化合物。参考 HJ716-2014 标准处理样品，从硝基苯类化合物的线性，重现性，灵敏度，表明该仪器配置具有优异的检测性能，完全可以满足方法要求。



图 1 FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS 外观图

## 仪器条件

仪器：FULI-CHROMATEC Crystal 9000 GC/MS（浙江福立分析仪器股份有限公司）

色谱柱：DB-1MS，长 30m，内径 0.25mm，膜厚 0.25 $\mu$ m，固定相 100%二甲基聚硅氧烷。

## 气相色谱条件

进样口：250℃

进样方式：分流进样，分流 5:1

柱箱温度：60℃→10℃/min→200℃→15℃/min→250℃

柱流量：1.0ml/min

进样量：1.0μl

## 质谱条件

扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SCAN/SIM）

扫描范围：40~500amu

离子源温度：230℃

传输线温度：280℃

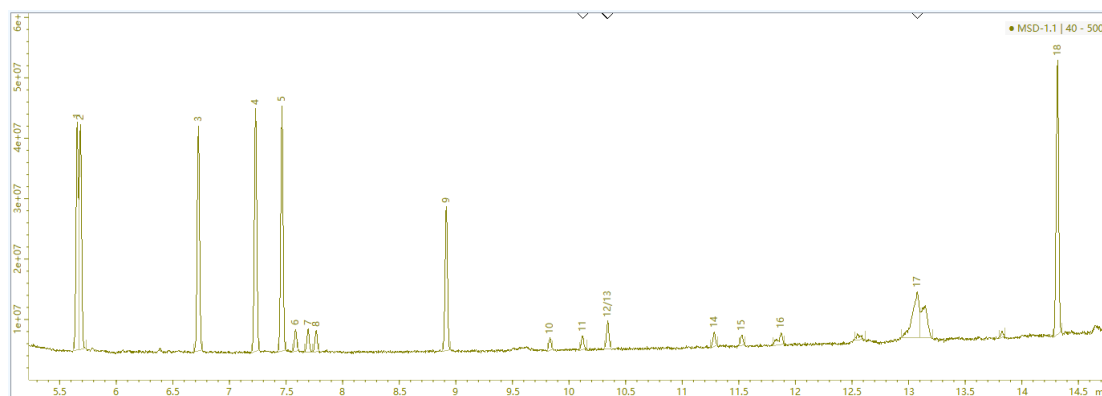
离子能量：70eV

## 校准曲线的绘制

取 5 个 1ml 样品瓶，配置浓度为 0.1ppm、0.5ppm、1.0ppm、2.0ppm、5.0ppm、10.0ppm，添加的内标浓度为 2.0ppm。

## 结果

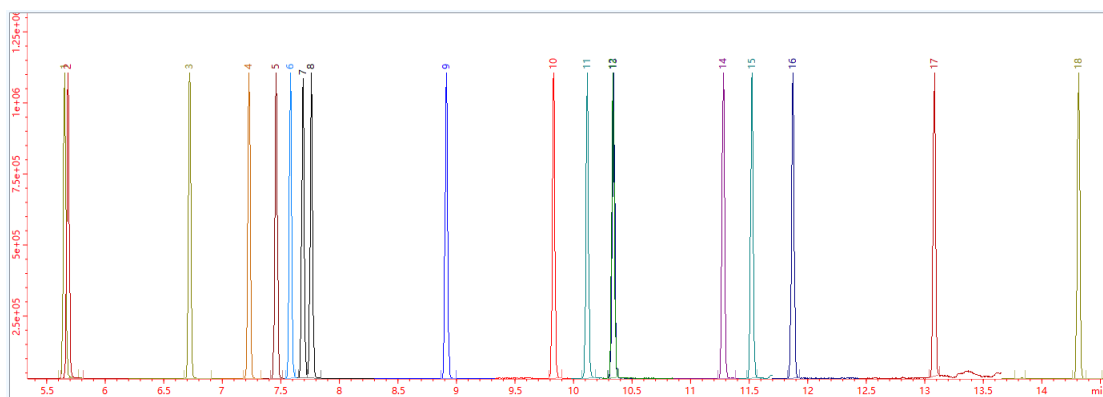
- 1、根据仪器的运行条件，得到 10ppm15 种硝基苯类化合物在 SCAN 模式下的总离子流图，如图 2 所示。



1-硝基苯-d5; 2-硝基苯; 3-邻-硝基甲苯; 4-间-硝基甲苯; 5-对-硝基甲苯; 6-间硝基氯苯; 7-对硝基氯苯; 8-邻硝基氯苯; 9-1-溴-2-硝基苯; 10-对-二硝基苯; 11-间-二硝基苯; 12-邻-二硝基苯; 13-2, 6-二硝基甲苯; 14-2, 4-二硝基甲苯; 15-2, 4-二硝基氯苯; 16-3, 4-二硝基甲苯; 17-2, 4, 6-三硝基甲苯; 18-五氯硝基苯

图 2 10ppm15 种硝基苯类化合物标准物质在 SCAN 模式下的总离子流图

- 2、根据仪器的运行条件，得到 5ppm15 种硝基苯类化合物的 SIM 图，如图 3 所示。



1-硝基苯-d5; 2-硝基苯; 3-邻-硝基甲苯; 4-间-硝基甲苯; 5-对-硝基甲苯; 6-间硝基氯苯; 7-对硝基氯苯; 8-邻硝基氯苯; 9-1-溴-2-硝基苯; 10-对-二硝基苯; 11-间-二硝基苯; 12-邻-二硝基苯; 13-2, 6-二硝基甲苯; 14-2, 4-二硝基甲苯; 15-2, 4-二硝基氯苯; 16-3, 4-二硝基甲苯; 17-2, 4, 6-三硝基甲苯; 18-五氯硝基苯

图 3 5ppm15 种硝基苯类化合物标准物质在 SIM 模式下的 TIC 图

3、根据仪器的运行条件，5ppm 硝基苯标准溶液重复测定 6 次的谱图叠加，如图 4 所示。

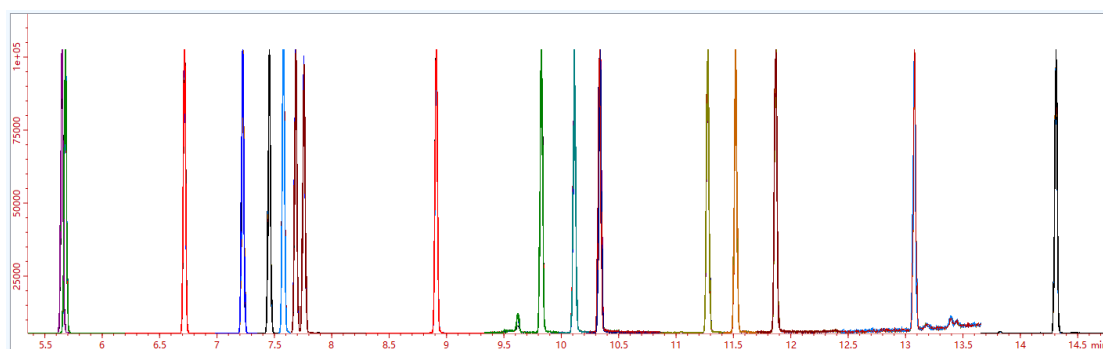


图 4 5ppm 硝基苯重复测定 6 次的谱图叠加

表 1 5μg/mL 标液重复测定数据

组分名	保留时间 RSD/%	峰面积 RSD/%	峰高 RSD/%
硝基苯-d5 (ss)	0.045	2.161	3.660
硝基苯	0.044	2.112	3.059
邻-硝基甲苯	0.029	2.246	1.983
间-硝基甲苯	0.027	2.372	2.188
对-硝基甲苯	0.021	2.082	2.469
间硝基氯苯	0.026	2.599	4.506
对硝基氯苯	0.040	2.161	2.478
邻硝基氯苯	0.037	2.390	1.807
对-二硝基苯	0.018	2.318	3.151
间-二硝基苯	0.018	2.411	1.695
邻-二硝基苯	0.021	1.878	3.302
2, 6-二硝基甲苯	0.022	2.464	3.955
2, 4-二硝基甲苯	0.030	3.008	1.911
2, 4-二硝基氯苯	0.025	2.589	3.465

3, 4-二硝基甲苯	0.020	3.190	4.729
2, 4, 6-三硝基甲苯	0.012	3.243	4.590
五氯硝基苯 (ss)	0.016	3.258	3.747

4、使用校准溶液依次进样，得到各组分的出峰顺序，标准曲线和线性回归系数如下表 3 所示。

表 2 各组分出峰顺序，标准曲线和线性回归系数

目标化合物	保留时间 (min)	线性方程	标准曲线线性相关系数 (R <sup>2</sup> )
硝基苯-d5 (ss)	5.649	Y=3.386X-0.024	0.999
硝基苯	5.678	Y=3.544X-0.155	0.999
邻-硝基甲苯	6.721	Y=2.934X-0.107	0.999
间-硝基甲苯	7.226	Y=4.137X-0.304	0.998
对-硝基甲苯	7.458	Y=3.705X-0.321	0.998
间硝基氯苯	7.580	Y=0.318X-0.023	0.999
对硝基氯苯	7.686	Y=0.251X-0.015	0.999
邻硝基氯苯	7.758	Y=0.243X-0.012	0.999
对-二硝基苯	9.828	Y=0.115X-0.006	0.998
间-二硝基苯	10.115	Y=0.138X-0.011	0.998
邻-二硝基苯	10.338	Y=0.152X-0.016	0.996
2, 6-二硝基甲苯	10.336	Y=0.168X-0.020	0.995
2, 4-二硝基甲苯	11.277	Y=0.131X-0.013	0.995
2, 4-二硝基氯苯	11.520	Y=0.073X-0.010	0.994
3, 4-二硝基甲苯	11.870	Y=0.064X-0.009	0.995
2, 4, 6-三硝基甲苯	13.078	Y=0.057X-0.005	0.995
五氯硝基苯 (ss)	14.313	Y=1.467X-0.211	0.993

5、参照 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》。检出限时采用空白加标，取样量为 1000.0mL（液液萃取）或 1000.0mL（固相萃取），加标浓度为 0.1μg/mL，测定下限为 4 倍检出限。

表 3 各组分检出限、测定下限数据

组分名	液液萃取		固相萃取	
	检出限/μg/L	测定下限/μg/L	检出限/μg/L	测定下限/μg/L
硝基苯-d5	0.0064	0.0258	0.0064	0.0258
硝基苯	0.0065	0.0258	0.0065	0.0258

邻-硝基甲苯	0.0027	0.0107	0.0027	0.0107
间-硝基甲苯	0.0030	0.0118	0.0030	0.0118
对-硝基甲苯	0.0029	0.0115	0.0029	0.0115
间硝基氯苯	0.0266	0.1065	0.0266	0.1065
对硝基氯苯	0.0236	0.0942	0.0236	0.0942
邻硝基氯苯	0.0181	0.0723	0.0181	0.0723
对-二硝基苯	0.0418	0.1672	0.0418	0.1672
间-二硝基苯	0.0233	0.0934	0.0233	0.0934
邻-二硝基苯	0.0382	0.1527	0.0382	0.1527
2, 6-二硝基甲苯	0.0453	0.1814	0.0453	0.1814
2, 4-二硝基甲苯	0.0433	0.1734	0.0433	0.1734
2, 4-二硝基氯苯	0.0348	0.1391	0.0348	0.1391
3, 4-二硝基甲苯	0.0132	0.0528	0.0132	0.0528
2, 4, 6-三硝基甲苯	0.0246	0.0984	0.0246	0.0984
五氯硝基苯	0.0056	0.0223	0.0056	0.0223

## 小结

**FULL-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS** 测定水质中 15 种硝基苯，方法稳定可靠，目标物线性范围良好，灵敏度较高，有很好的重现性，能够对样品进行准确定性定量。