

朱薇, 李强, 范军, 等. GCMS 测定地表水中 12 种硝基酚含量[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3279-3282.

ZHU Wei, LI Qiang, FAN Jun, et al. Determination of 12 Nitrophenols in surface water by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (10): 3279-3282.

## GCMS 测定地表水中 12 种硝基酚含量

朱薇<sup>1</sup> 李强<sup>2</sup> 范军<sup>2</sup> 黄涛宏<sup>2</sup>

(1. 岛津企业管理(中国)有限公司, 成都, 610063; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 上海, 200233)

**摘要** 本文建立了气相色谱质谱法(GCMS)检测地表水中12种硝基酚含量的方法. 样品经酸碱分配净化后经固相萃取、浓缩后使用GCMS进行分离和检测. 12种硝基酚在对应线性范围内, 线性相关系数 $R$ 均大于0.995.  $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准品重复进样6次, 各组分峰面积RSD值均小于6.0%, 各组分仪器检出限在 $0.01\text{—}0.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .  $2\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $2\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 两个浓度水平加标实验的平均回收率( $n=3$ )为70.0%—100.8%. 实验结果表明, 此方法灵敏度高、重复性好, 能够准确检测地表水中12种硝基酚的含量.

**关键词** 硝基酚, GCMS, 地表水.

## Determination of 12 Nitrophenols in surface water by gas chromatography-mass spectrometry

ZHU Wei<sup>1</sup> LI Qiang<sup>2</sup> FAN Jun<sup>2</sup> HUANG Taohong<sup>2</sup>

(1. Shimadzu China Co., Ltd, Chengdu, 610063, China; 2. Shimadzu China Co., Ltd, Shanghai, 200233, China)

**Abstract** A gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) method was developed for the determination of 12 nitrophenols in surface water. The samples were purified by acid-base distribution and then solid phase extraction was used. After concentration, the samples were separated and detected by GCMS. The linear correlation coefficients ( $R$ ) of 12 nitrophenols were all greater than 0.995 in the corresponding linear range. Repeated injection of  $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  standard sample for 6 times, the RSD values of the peak area were less than 6.0%. The detection limits of each component were calculated to be between  $0.01\text{—}0.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The average recoveries ( $n=3$ ) of the  $2\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  and  $2\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  spiked experiments were 73.1%—100.8%. The experimental results show that this method has high sensitivity and good repeatability, and can accurately detect the contents of 12 nitrophenols in surface water.

**Keywords** nitrophenol, GCMS, surface water.

硝基酚类物质直接作用于能量代谢过程, 可使细胞氧化过程增强, 磷酸化过程抑制<sup>[1]</sup>, 成人口服致死量约  $1\text{ g}$ <sup>[2]</sup>. 硝基酚类也是危害环境的有机污染物, 可在水生生物和人体中残留和浓缩, 具有高毒性和致癌性. 4-硝基酚被我国列入环境优先监测污染物监测名单中. 水源地中硝基酚污染状况进行监测和调查, 对居民饮水安全具有重要意义.

随着环境监测事业的发展, 有机污染物分析逐步成为当前重要的研究方向之一. GCMS在有机污染物分析方面具有分辨率高、定性准确等优点. 固相萃取技术与液相萃取相比有机溶剂用量少、回收率高, 处理时间短、重现性好、富集倍数大, 越来越多的被人们重视和使用<sup>[3]</sup>. 环境水样中硝基酚浓度低, 背景干扰大, 使用固相萃取技术容易富集水样中的痕量硝基酚化合物.

本文参照 HJ 1150-2020《水质 硝基酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》<sup>[4]</sup>, 利用固相萃取法富集水样中硝基酚化合物, GCMS 进行检测, 方法灵敏度高、重现性好、准确、可靠, 可用于水样中硝基酚类化合物的检测.

### 1 实验部分(Experimental section)

#### 1.1 试剂与仪器

二氯甲烷、乙酸乙酯(Honeywell, 美国)为色谱纯; 盐酸、氢氧化钠(科龙, 中国)为分析纯; 浓度为  $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的

12种硝基酚标准溶液(曼哈格, 中国); 浓度 1000 mg·L<sup>-1</sup> 的萘-d8、萘-d10 标准溶液(安谱, 中国)作为内标. 固相萃取柱: 500 mg/6 mL, 填料为二乙烯苯-N-乙炔基吡咯烷酮(安谱, 中国).

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX(Shimadzu, 日本), 固相萃取装置(Shimadzu, 日本), 氮吹浓缩仪(EYELA, 日本).

### 1.2 仪器条件

色谱柱为 SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm(Restek, 美国), 柱温升温程序为初始温度 35 °C 保持 5 min, 以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 160 °C, 以 5 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 180 °C, 再以 40 °C·min<sup>-1</sup> 升温 300 °C 并保持 2 min. 柱流量为 1 mL·min<sup>-1</sup>, 进样口温度为 220 °C, 采用不分流进样, 进样时间 1 min, 进样量为 1 μL.

离子化方式为电子轰击电离(EI), 离子化能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 接口温度 300 °C 检测器电压相对于调谐结果增加 0.3 kV, 采集模式为 SIM, 参数见表 1.

表 1 12种硝基酚保留时间及用于定量计算的特征离子  
Table 1 Retention time and calculated m/z values of 12 nitrophenols

No.	化合物	英文名称	CAS号	保留时间/min	目标离子	参考离子
1	2-硝基酚	2-Nitrophenol	88-75-5	13.324	139	65, 109
2	萘-d8(内标1)	Naphthalene-D8	1146-65-2	14.184	136	135, 108
3	3-甲基-2-硝基酚	3-Methyl-2-nitrophenol	4920-77-8	14.860	153	136, 108
4	4-甲基-2-硝基酚	4-Methyl-2-nitrophenol	119-33-5	15.136	153	77, 78
5	5-甲基-2-硝基酚	5-Methyl-2-nitrophenol	700-38-9	15.320	153	77, 123
6	2,5-二硝基酚	2,5-Dinitrophenol	329-71-5	18.089	184	63, 53
7	3-硝基酚	3-Nitrophenol	554-84-7	18.189	139	65, 93
8	萘-d10(内标2)	Acenaphthene-d10	15067-26-2	18.404	164	162, 160
9	2,4-二硝基酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	18.649	184	63, 154
10	4-硝基酚	4-Nitrophenol	100-02-1	18.940	139	65, 109
11	2,6-二硝基酚	2,6-Dinitrophenol	573-56-8	19.400	184	63, 126
12	3-甲基-4-硝基酚	3-Methyl-4-nitrophenol	2581-34-2	19.723	136	77, 153
13	6-甲基-2,4-二硝基酚	DNOC	534-52-1	20.199	198	105, 168
14	2,6-二甲基-4-硝基酚	2,6-Dimethyl-4-nitrophenol	2423-71-4	20.480	167	91, 137

### 1.3 样品前处理

酸碱分配净化: 将样品摇匀, 准确量取 100.0 mL, 用 5 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠溶液调节 pH≥12, 置于分液漏斗中, 加入 10 mL 二氯甲烷, 振荡萃取 10 min, 待静置分层后, 弃去有机相, 用 1+1 盐酸溶液调节 pH 值 1—2, 待萃取.

固相萃取: 固相萃取柱依次使用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 甲醇和 10 mL 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液活化, 保持柱头湿润. 将酸碱分配净化后的样品以 3—5 mL·min<sup>-1</sup> 的速率通过固相萃取柱富集后, 继续真空抽吸至小柱完全干燥. 用 10 mL 二氯甲烷: 乙酸乙酯(1:1) 溶液以 1—2 mL·min<sup>-1</sup> 的速率洗脱, 用浓缩管接收洗脱液.

浓缩: 在室温条件下, 将萃取液用氮吹浓缩仪浓缩至 0.5—0.8 mL, 加入 2 μL 内标, 用二氯甲烷定容至 1.0 mL, 转移至进样瓶中待测.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 标准溶液配制

使用二氯甲烷将浓度为 1000 μg·mL<sup>-1</sup> 的 12 种硝基酚混合标准溶液稀释为 0.02、0.04、0.1、0.2、0.4、1.0、2.0、4.0、10、20 mg·L<sup>-1</sup> 的标准序列, 加入 2 μL 的 1000 μg·mL<sup>-1</sup> 内标溶液, 使得内标浓度为 2.0 mg·L<sup>-1</sup>. 12 种硝基酚和两种内标总离子流图(TIC)见图 1, 线性范围、线性相关系数见表 2.

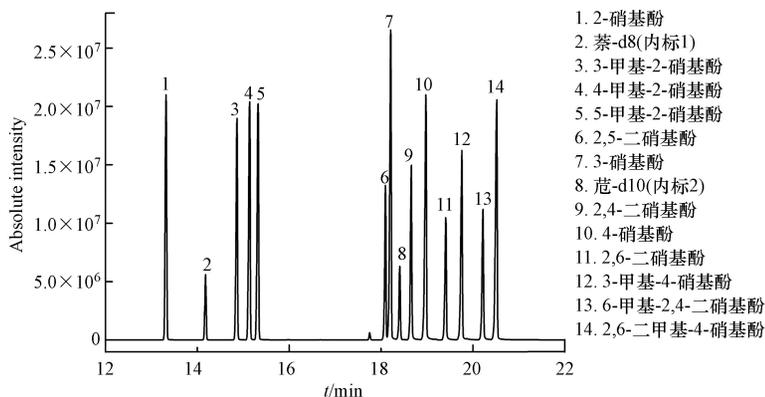


图 1 12种硝基酚和2种内标 TIC图(20 mg·L<sup>-1</sup>)

Fig.1 The TIC diagram of 12 nitrophenols and 2 ISTDs

## 2.2 精密度及定量限

对  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准样品, 重复进样 6 次, 对定量离子积分得到质量色谱图面积, 6 次测定计算峰面积重复性 (RSD). 根据  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的标样数据, 以 10 倍信噪比 (peak to peak) 计算仪器定量限 (iLOQ), 结果如表 2.

表 2 12 种硝基酚线性范围、线性相关系数、重复性及定量限

Table 2 Linearity range, linear correlation coefficient, repeatability and limit of quantitation of 12 nitrophenols

No.	化合物	线性范围/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	相关系数( $R$ )	RSD/ $\%$ ( $n=6$ )	iLOQ/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
1	2-硝基酚	0.02—20	0.9987	4.5	0.02
2	3-甲基-2-硝基酚	0.02—20	0.9997	4.8	0.04
3	4-甲基-2-硝基酚	0.02—20	0.9979	4.0	0.02
4	5-甲基-2-硝基酚	0.02—20	0.9978	3.6	0.02
5	2,5-二硝基酚	0.04—20	0.9992	5.9	0.04
6	3-硝基酚	0.02—20	0.9994	4.7	0.01
7	2,4-二硝基酚	0.04—20	0.9992	2.9	0.02
8	4-硝基酚	0.02—20	0.9996	4.6	0.01
9	2,6-二硝基酚	0.2—20	0.9989	4.6	0.06
10	3-甲基-4-硝基酚	0.04—20	0.9992	4.9	0.02
11	6-甲基-2,4-二硝基酚	0.02—20	0.9996	5.1	0.01
12	2,6-二甲基-4-硝基酚	0.1—20	0.9993	5.1	0.07

## 2.3 回收率实验

对取自自然水域水样进行加标回收测试. 准确量取  $100.0 \text{ mL}$  水样, 进行  $2$ 、 $20 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  两个浓度水平加标测试, 水样和加标水样前处理如 1.3 所述, 样品中各组分含量、样品加标量及加标回收率结果见表 3.

表 3 12 种硝基酚加标回收率实验结果

Table 3 Results of recovery of 12 nitrophenols

化合物	样品测试浓度/ $(\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1})$	加标平均测试浓度/ $(\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1})$	加标浓度/ $(\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1})$	平均回收率/ $\%$ ( $n=3$ )
2-硝基酚	N.D.	1.46	2	73.1
		14.68	20	73.4
3-甲基-2-硝基酚	N.D.	1.48	2	74.2
		15.45	20	77.2
4-甲基-2-硝基酚	N.D.	1.48	2	73.8
		15.02	20	75.1
5-甲基-2-硝基酚	N.D.	1.49	2	74.3
		15.18	20	75.9
2,5-二硝基酚	N.D.	1.40	2	70.0
		16.07	20	80.4
3-硝基酚	N.D.	1.61	2	80.6
		15.59	20	78.0
2,4-二硝基酚	N.D.	1.48	2	73.9
		15.83	20	79.2
4-硝基酚	N.D.	2.02	2	100.8
		18.01	20	90.0
2,6-二硝基酚	N.D.	1.66	2	83.1
		17.72	20	88.6
3-甲基-4-硝基酚	N.D.	1.76	2	88.1
		17.96	20	89.8
6-甲基-2,4-二硝基酚	N.D.	1.60	2	80.2
		15.88	20	79.4
2,6-二甲基-4-硝基酚	N.D.	1.85	2	92.7
		17.83	20	89.2

### 3 结论(Conclusion)

本文采用 GCMS 建立了地表水中 12 种硝基酚的测定方法. 目标组分在相应线性范围内, 校准曲线线性良好, 相关系数均在 0.995 以上. 各目标组分仪器定量限在  $0.01\text{—}0.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内. 对  $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准品进行 6 次重复测定, 各组分峰面积 RSD 在 2.9%—5.9% 之间. 对实际样品进行分析, 样品加标回收率在 70.0%—100.8% 范围内. 方法重复性好、灵敏度高, 可准确地对地表水中 12 种硝基酚进行测定.

### 参考文献 (References)

- [1] 李卓荣, 尚广东, 刘宗英, 等. 硝基苯并环磷酰胺化合物的还原及其细胞增殖抑制活性的研究 [C]// 北京地区药化学术年会. 北京药学会;北京执业药师协会, 2004.
- [2] 雷忻, 李宗强, 廉振民, 等. 双酚 A 和对硝基酚对泥鳅的急性毒性效应 [J]. 生态学杂志, 2009(11): 2257-2261.
- [3] CAMEL V. Solid phase extraction of trace elements [J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(7): 1177-1233.
- [4] HJ 1150-2020, 水质 硝基酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法 [S].