

GCMS 法测定地表水中 12 种硝基酚含量

GCMS-396

摘要：本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 对地表水中 12 种硝基酚进行检测。结果显示：12 种硝基酚在线性范围内，线性相关系数 R 均大于 0.995，对 0.2 mg/L 标准品重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 值均小于 6.0%，两个浓度水平加标实验的平均回收率 (n=3) 为 73.1%~100.8%。检测方法灵敏度高、专属性好，适用于地表水中硝基酚的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 地表水 硝基酚

硝基酚类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。急性中毒表现为皮肤潮红、口渴、大汗、烦躁不安、全身无力、胸闷、心率和呼吸加快、体温升高(可达 40℃以上)、抽搐、肌肉强直，以致昏迷。最后可因血压下降、肺及脑水肿而死亡。成人口服致死量约 1 g。硝基酚类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。对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。气相色谱质谱法在有

机污染物分析方面具有分辨率高、定性准确等优点。固相萃取技术与液液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。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》，利用固相萃取法富集水样中硝基酚化合物，气相色谱质谱法进行检测，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。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

载气控制方式：柱流量 (1 mL/min)

进样口温度：220℃

进样量：1 μL

进样方式：不分流

柱温程序：35℃ (5 min)_10℃ /min_160℃ _5℃ /
min_180℃ _40℃ /min_300℃ (2 min)

离子源温度：230℃

接口温度：300℃

检测器电压：相对于调谐结果 +0.3 kV

采集方式：SIM，化合物信息见表 1

■ 样品前处理

样品前处理如图 1 所示：

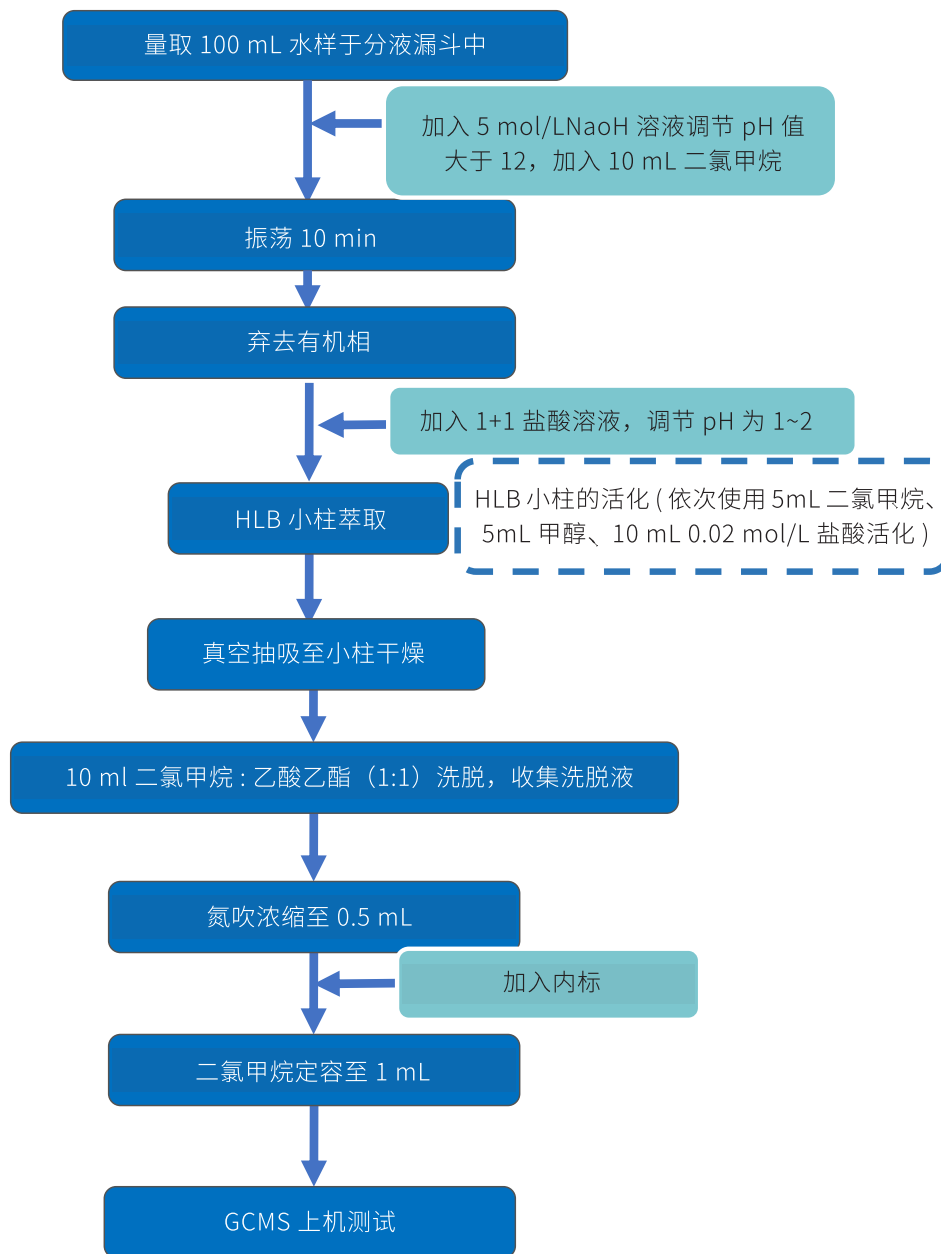


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准样品总离子流图和质量色谱图

12 种硝基酚及内标物的 TIC 图见图 2。部分组分质量色谱图见图 4。

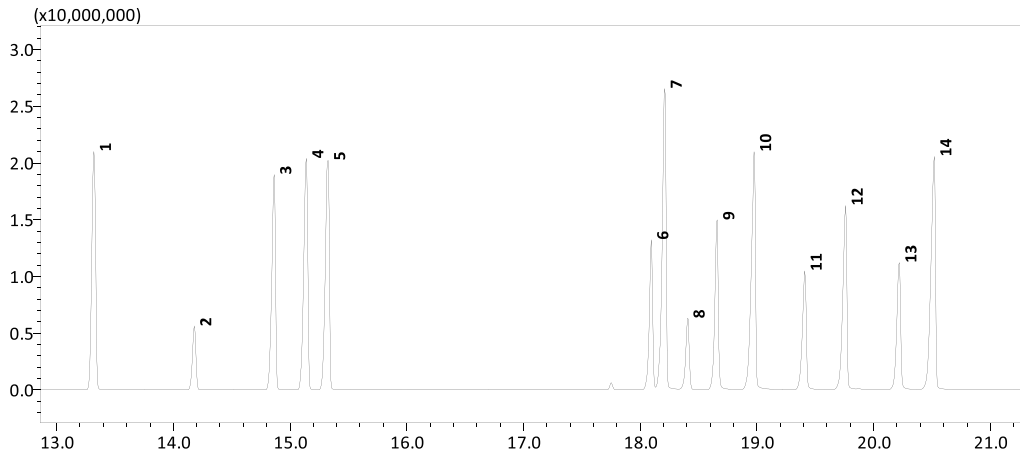
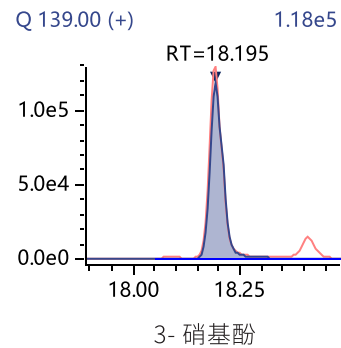
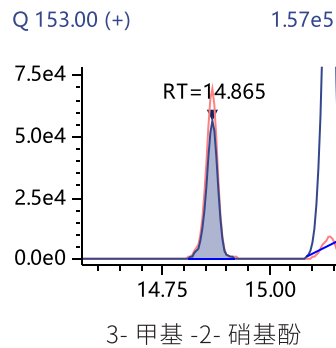
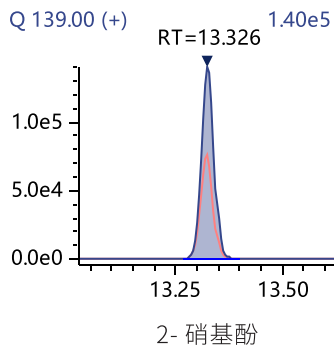


图 2 标准溶液 TIC 图 (20 mg/L)

表 1 硝基酚组分信息表

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
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	苊-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



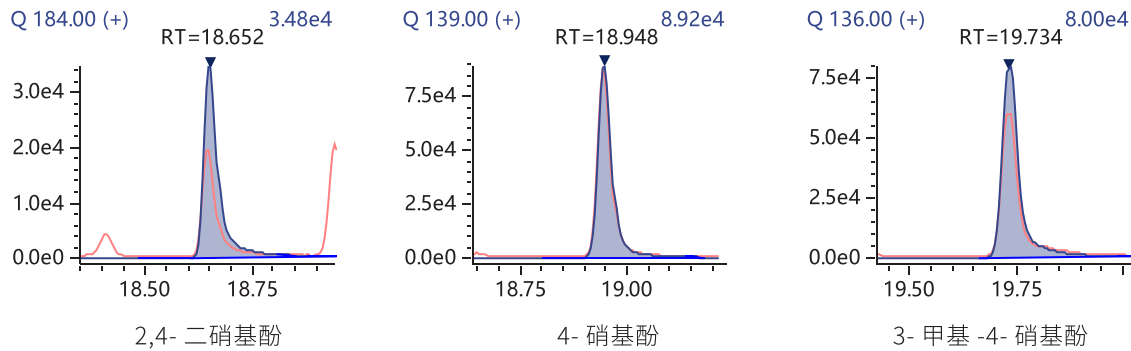


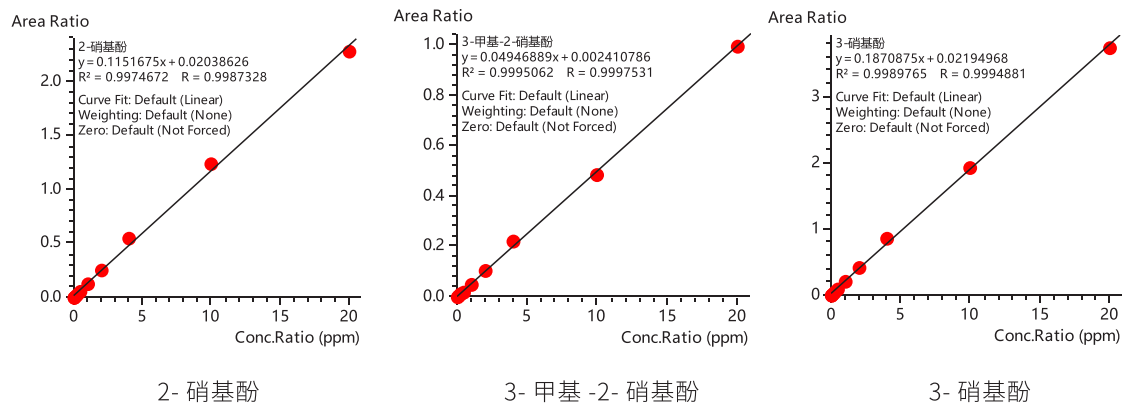
图3 部分硝基酚质量色谱图 (0.2 mg/L)

3.2 标准曲线及仪器定量限

以二氯甲烷为溶剂，配制硝基酚标准溶液，浓度梯度为 0.02、0.04、0.1、0.2、0.4、1.0、2.0、4.0、10、20 mg/L，内标浓度为 2.0 mg/L，以浓度比为横坐标，化合物峰面积比为纵坐标绘制标准曲线，部分化合物标准曲线如图 4 所示。以十倍信噪比计算仪器定量限 (ILOQ)，结果如表 2 所示，各组分在线性范围内 r 大于 0.995，各目标组分仪器定量限在 0.01-0.07 mg/L 范围内。

表 2 标准曲线及仪器定量限

No.	化合物名称	浓度范围 (mg/L)	相关系数 R	ILOQ (mg/L)
1	2-硝基酚	0.02~20	0.9987	0.02
2	3-甲基-2-硝基酚	0.02~20	0.9997	0.04
3	4-甲基-2-硝基酚	0.02~20	0.9979	0.02
4	5-甲基-2-硝基酚	0.02~20	0.9978	0.02
5	2,5-二硝基酚	0.04~20	0.9992	0.04
6	3-硝基酚	0.02~20	0.9994	0.01
7	2,4-二硝基酚	0.04~20	0.9992	0.02
8	4-硝基酚	0.02~20	0.9996	0.01
9	2,6-二硝基酚	0.2~20	0.9989	0.06
10	3-甲基-4-硝基酚	0.04~20	0.9992	0.02
11	6-甲基-2,4-二硝基酚	0.02~20	0.9996	0.01
12	2,6-二甲基-4-硝基酚	0.1~20	0.9993	0.07



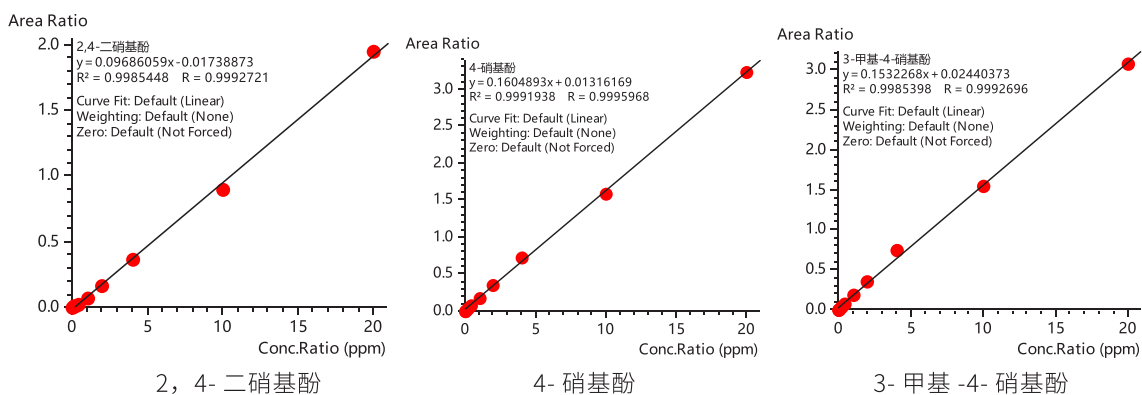


图4 部分硝基酚校准曲线

3.3 重复性

对 0.2 mg/L 的标准品平行分析 6 针，各组分与峰面积结果如表 3 所示，计算峰面积 RSD%。结果显示，各组分 RSD% 在 2.9-5.9% 之间，重复性良好。

表 3 峰面积重复性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	2-硝基酚	291449	286447	279011	274595	266039	258715	4.5
2	3-甲基-2-硝基酚	112174	110257	108005	105379	101753	99020	4.8
3	4-甲基-2-硝基酚	315192	310526	303501	299333	289246	284123	4.0
4	5-甲基-2-硝基酚	307546	303172	296847	292166	282874	281306	3.6
5	2,5-二硝基酚	104245	109007	105063	102691	94261	94360	5.9
6	3-硝基酚	247631	239525	237744	232053	220293	220526	4.7
7	2,4-二硝基酚	76054	77565	75676	75041	72153	72118	2.9
8	4-硝基酚	215479	211504	207510	203605	193747	192332	4.6
9	2,6-二硝基酚	54033	53463	54231	55554	49233	50573	4.6
10	3-甲基-4-硝基酚	226226	220798	217864	213869	200729	201577	4.9
11	6-甲基-2,4-二硝基酚	110790	118570	115272	113200	104118	105083	5.1
12	2,6-二甲基-4-硝基酚	263227	256833	252511	247094	231495	233931	5.1

3.4 实际样品分析

按照上文所述方法对地表水样品进行了前处理后上机测定，样品测试谱图和加标测试谱图如下图 5 所示。对实际样品进行加标测试，加标浓度为 2 ng/mL、20 ng/mL。样品中各组分含量、样品加标量及加标回收率结果见表 4。结果显示样品加标回收率在 73.1%~100.8% 之间。

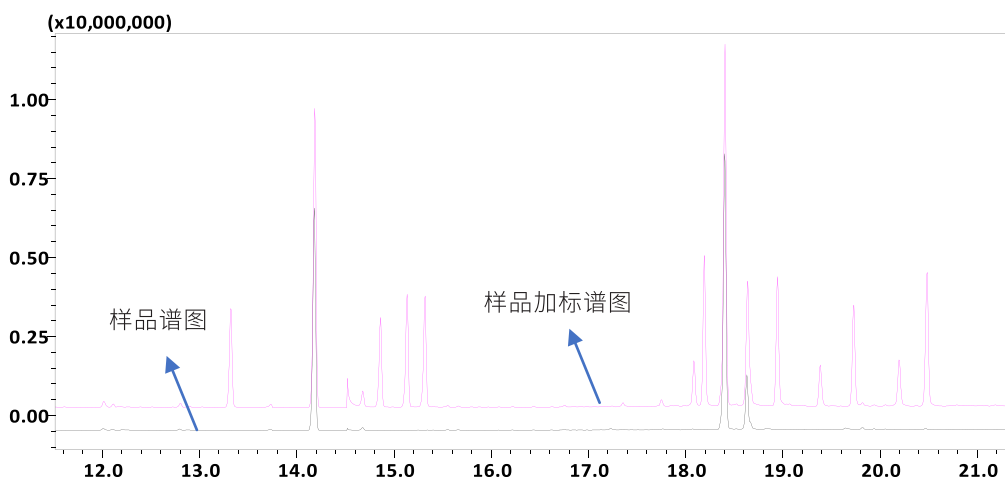


图5 样品测试、加标测试谱图

表 4 实际样品测试结果

No.	化合物名称	样品测试浓度 (ng/mL)	加标平均测试浓度 (ng/mL)	加标浓度 (ng/mL)	平均回收率 (%) (n=3)
1	2- 硝基酚	N.D.	1.46	2	73.1
			14.68	20	73.4
2	3- 甲基 -2- 硝基酚	N.D.	1.48	2	74.2
			15.45	20	77.2
3	4- 甲基 -2- 硝基酚	N.D.	1.48	2	73.8
			15.02	20	75.1
4	5- 甲基 -2- 硝基酚	N.D.	1.49	2	74.3
			15.18	20	75.9
5	2,5- 二硝基酚	N.D.	1.40	2	70.0
			16.07	20	80.4
6	3- 硝基酚	N.D.	1.61	2	80.6
			15.59	20	78.0
7	2,4- 二硝基酚	N.D.	1.48	2	73.9
			15.83	20	79.2
8	4- 硝基酚	N.D.	2.02	2	100.8
			18.01	20	90.0
9	2,6- 二硝基酚	N.D.	1.66	2	83.1
			17.72	20	88.6
10	3- 甲基 -4- 硝基酚	N.D.	1.76	2	88.1
			17.96	20	89.8
11	6- 甲基 -2,4- 二硝基酚	N.D.	1.60	2	80.2
			15.88	20	79.4
12	2,6- 二甲基 -4- 硝基酚	N.D.	1.85	2	92.7
			17.83	20	89.2

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

使用岛津 GCMS-QP2020 NX 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 0.01-0.07 mg/L 范围内。对 0.2 mg/L 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 73.1%~100.8% 范围内。方法重复性好、灵敏度高，可用于地表水中 12 种硝基酚的测定。

岛津应用云

