

GCMS 法测定纺织品中 15 种硝基苯类化合物含量

GCMS-502

摘要：本文采用溶剂超声提取，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了 15 种硝基苯类化合物含量的检测方法。结果表明，在 0.1~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，15 种硝基苯类化合物线性、重复性良好，样品加标回收率良好。该方法完全满足定量检测分析的要求。

关键词：气相色谱质谱联用仪 纺织品 硝基苯类物质

技术特点：

- ❖ 采用超声萃取前处理方法，操作简单。
- ❖ 采用 SH-Rxi-35Sil MS 色谱柱，15 种硝基苯类化合物分离良好。

硝基苯类化合物是硝基取代的芳香族化合物的总称，主要分为硝基苯、硝基氯苯、硝基甲苯三类，是一种应用广泛的化工中间体，用途涉及制造药品、纺织品染料、农药等多个领域。

大部分硝基苯类化合物性质稳定，具有 POPs 特性、生物富集性和毒性。国际癌症研究机构已将多种硝基苯类物质列入 2B 类致癌物质。欧盟 REACH 也将 2, 4-二硝基甲苯和硝基苯列入 SVHC 清单；美国 EPA 则将硝基苯列为优先监测的污染物之一。

纺织品作为最常见的消费品中类之一，其中的印染助剂可能会有硝基苯类物质的残留。在纺织品使用过程中，硝基苯类物质会通过皮肤接触进入人体，造

成神经系统、消化系统和血液系统的损伤。

为了提升我国纺织产业在国际市场中的竞争力，中国海关总署于 2022 年 3 月发布了行业标准 SN/T 5427-2022《进出口纺织品硝基苯类化合物的测定》。标准采用超声提取纺织品中的硝基苯类化合物，利用气质联用仪检测，内标法定量。

本文在参考 SN/T 5427-2022 标准的基础上，进行了色谱柱选型优化，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了 15 种硝基苯类化合物的检测方法。方法准确，可靠，可为纺织品中硝基苯类化合物的检测提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：	SH-Rxi-35Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm
柱 温 程 序：	60 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _110 $^{\circ}\text{C}$ _2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _120 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)
进 样 口 温 度：	240 $^{\circ}\text{C}$
载 气 控 制 方 式：	恒线速度
线 速 度：	36.5 cm/s
进 样 方 式：	不分流进样
进 样 量：	1 μL
离 子 化 方 式：	EI
离 子 源 温 度：	230 $^{\circ}\text{C}$
色 谱 质 谱 接 口 温 度：	240 $^{\circ}\text{C}$
采 集 模 式：	SIM, 化合物信息见表 1

■ 样品前处理

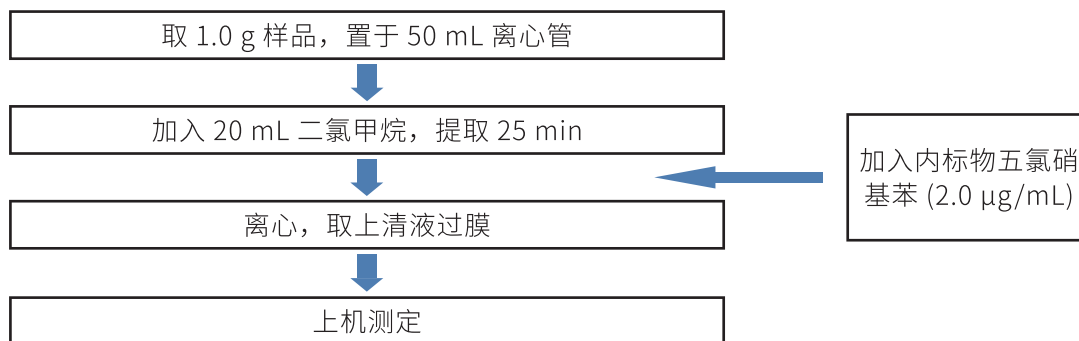


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液色谱图

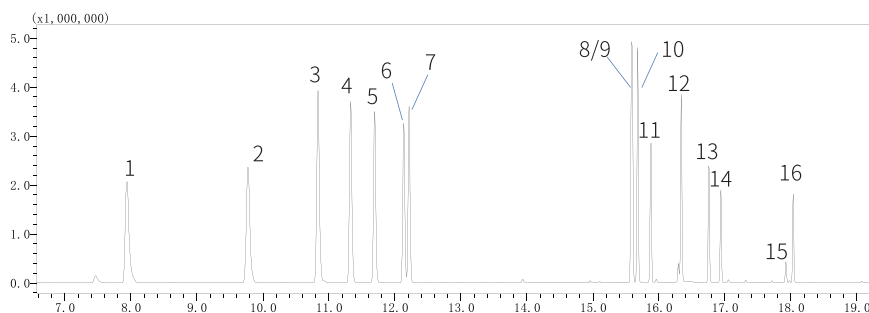


图 2 标准溶液色谱图 (5.0 μg/mL)

表 1 硝基苯类化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	7.936	77	123、65
2	邻-硝基甲苯	2-Nitrotoluene	88-72-2	9.775	120	65、91
3	间-硝基甲苯	3-Nitrotoluene	99-08-1	10.836	91	65、137
4	对-硝基甲苯	4-Nitrotoluene	99-99-0	11.331	137	65、91
5	间-硝基氯苯	1-chloro-3-nitrobenzene	121-73-3	11.693	111	75、157
6	对-硝基氯苯	1-chloro-4-nitrobenzene	100-00-5	12.133	75	111、157
7	邻-硝基氯苯	1-chloro-2-nitrobenzene	88-73-3	12.212	75	111、157
8	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	606-20-2	15.582	165	63、89
9	对-二硝基苯	1,4-Dinitrobenzene	100-25-4	15.599	168	75、50、122
10	间-二硝基苯	1,3-Dinitrobenzene	99-65-0	15.68	168	76、50、92
11	邻-二硝基苯	1,2-Dinitrobenzene	528-29-0	15.878	168	50、63、76
12	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	121-14-2	16.34	165	89、63
13	2,4-二硝基氯苯	1-chloro-2,4-dinitrobenzne	97-00-7	16.76	202	75、110
14	3,4-二硝基甲苯	3,4-Dinitrotoluene	610-39-9	16.938	182	63、89
15	五氯硝基苯 (ISTD)	Quintozine	82-68-8	17.924	237	295、249、214
16	2,4,6-三硝基甲苯	2,4,6-Trinitrotoluene	118-96-7	18.036	210	89、63

3.2 标准曲线及检出限

用二氯甲烷为溶剂，配制硝基苯类化合物标准曲线系列溶液，浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/mL}$ ，含五氯硝基苯内标物 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 。部分化合物出峰质量色谱图及标准曲线信息如下。

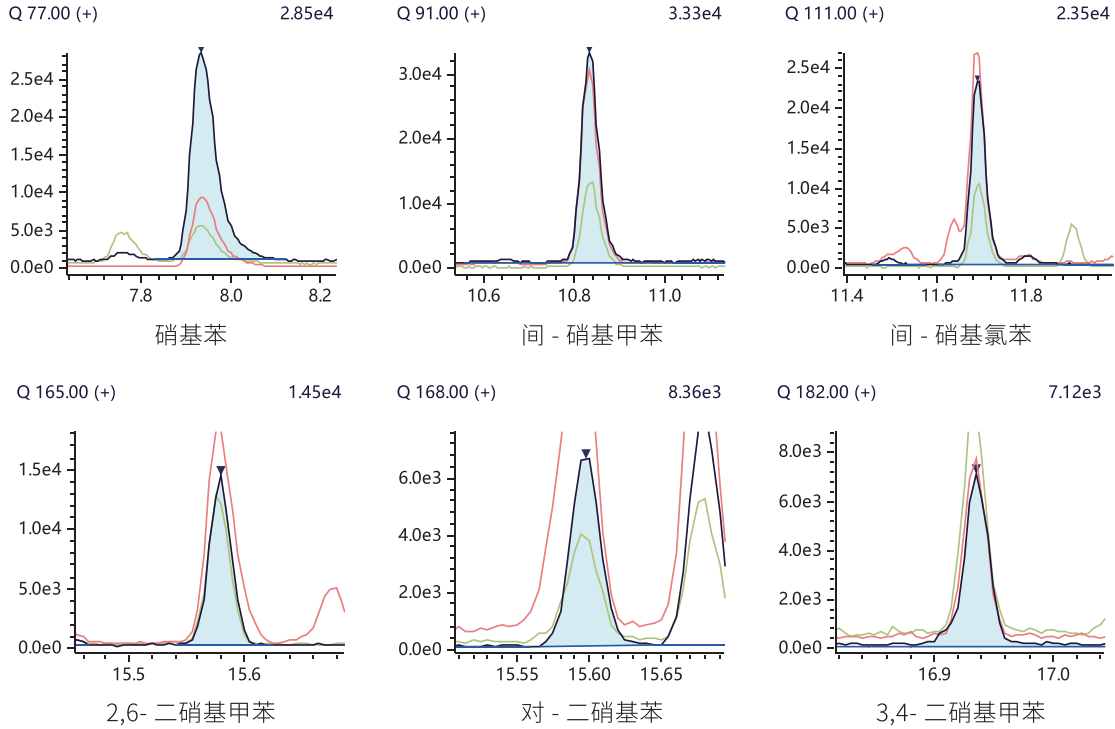
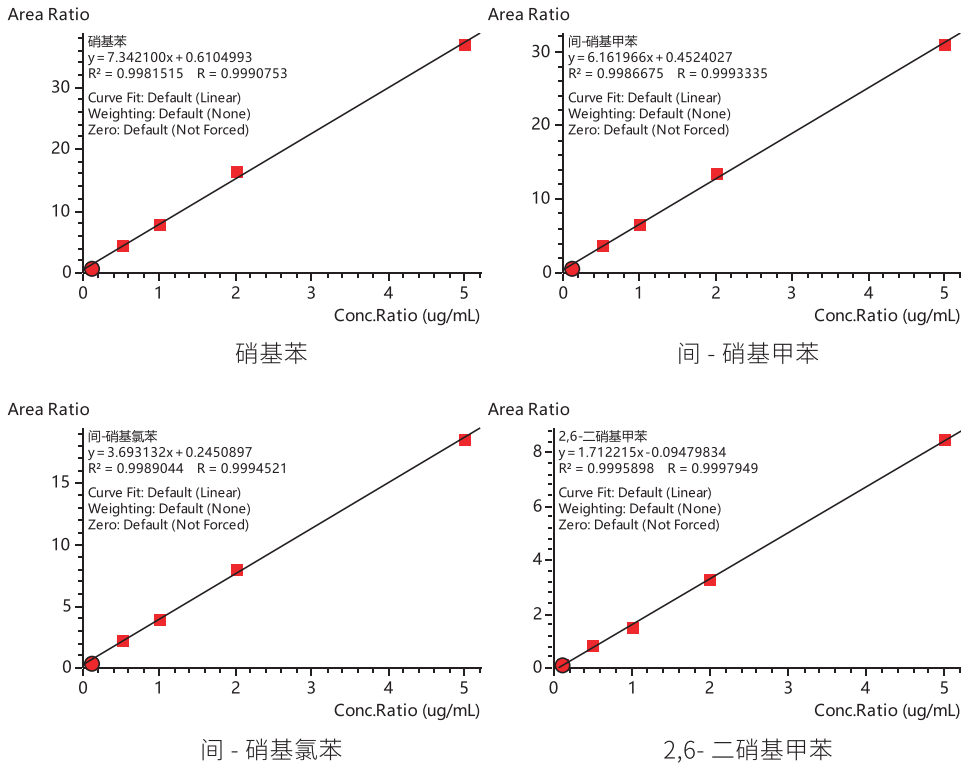


图 3 部分硝基苯类物质质量色谱图



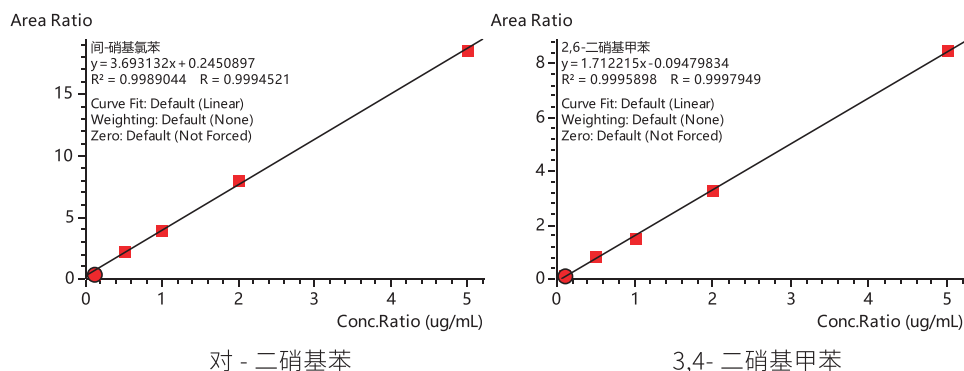


图 4 部分硝基苯类物质标准曲线

取浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硝基苯类化合物标准溶液液，以 3 倍信噪比计算仪器检出限。检出限结果及标准曲线如下表。

表 2 硝基苯类化合物标准曲线相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	硝基苯	0.9990	0.022	9	对 - 二硝基苯	0.9996	0.009
2	邻 - 硝基甲苯	0.9995	0.003	10	间 - 二硝基苯	0.9999	0.011
3	间 - 硝基甲苯	0.9993	0.003	11	邻 - 二硝基苯	0.9998	0.008
4	对 - 硝基甲苯	0.9996	0.013	12	2,4- 二硝基甲苯	0.9998	0.010
5	间 - 硝基氯苯	0.9995	0.003	13	2,4- 二硝基氯苯	0.9987	0.023
6	对 - 硝基氯苯	0.9993	0.006	14	3,4- 二硝基甲苯	0.9997	0.012
7	邻 - 硝基氯苯	0.9993	0.011	15	2,4,6- 三硝基甲苯	0.9981	0.050
8	2,6- 二硝基甲苯	0.9998	0.012				

3.3 重复性测试

取浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液，连续进样 6 针，考察峰面积重复性，测定结果见表 4。

表 3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD%
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	
1	硝基苯	112,246	118,580	119,174	120,814	124,244	127,008	4.24
2	邻 - 硝基甲苯	50,754	51,260	50,761	51,008	52,139	53,596	2.15
3	间 - 硝基甲苯	90,122	89,862	89,104	92,219	93,133	94,786	2.41
4	对 - 硝基甲苯	34,579	34,156	33,618	34,435	35,548	35,391	2.13
5	间 - 硝基氯苯	54,790	55,404	54,291	55,763	56,656	57,555	2.16
6	对 - 硝基氯苯	58,481	61,007	59,435	60,347	62,385	63,892	3.24
7	邻 - 硝基氯苯	62,037	62,610	61,769	62,937	64,976	65,477	2.46
8	对 - 二硝基苯	19,274	19,409	18,551	19,402	18,985	19,974	2.47
9	间 - 二硝基苯	10,440	10,011	10,246	9,909	10,411	10,454	2.30
10	邻 - 二硝基苯	12,417	12,376	12,059	12,612	12,946	13,423	3.82

11	2,6-二硝基甲苯	10,001	9,826	10,011	9,901	10,321	10,115	1.73
12	2,4-二硝基甲苯	24,369	24,679	24,754	24,931	26,482	27,033	4.34
13	3,4-二硝基甲苯	6,756	6,533	6,579	6,754	6,811	7,093	2.94
14	2,4-二硝基氯苯	10,100	10,604	11,216	10,916	10,823	11,448	4.36
15	2,4,6-三硝基甲苯	5,826	5,967	6,269	6,762	6,864	6,761	7.01

3.4 样品结果及加标回收率测试

称取 1.0 g 纺织品样品，加入目标物至含量为 2.0 mg/kg，按上述前处理后上机测定，测定硝基苯类物质含量结果。平行实验 3 次，以平均结果考察方法回收率。

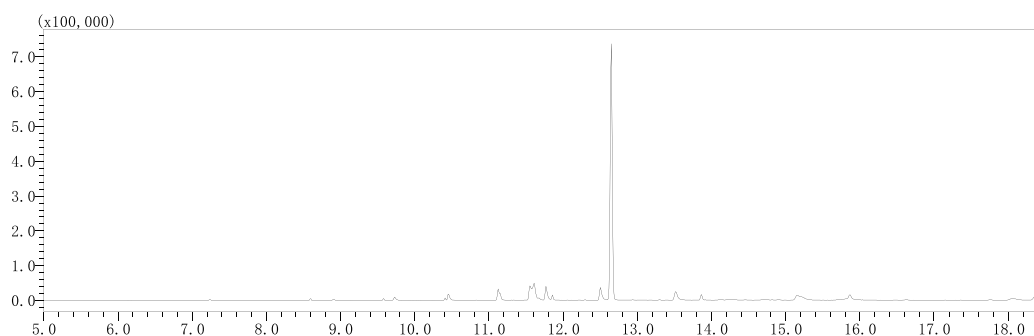


图 5 样品色谱图

表 4 样品及加标回收率测定结果

No.	化合物名称	样品含量	测定结果 (mg/kg)			加标回收率 (%)
			平行 1	平行 2	平行 3	
1	硝基苯	N.D.	2.046	2.053	2.156	104.25
2	邻-硝基甲苯	N.D.	1.999	1.968	1.984	99.18
3	间-硝基甲苯	N.D.	1.963	1.938	1.94	97.35
4	对-硝基甲苯	N.D.	1.95	1.925	1.887	96.03
5	间-硝基氯苯	N.D.	2.002	1.916	1.925	97.38
6	对-硝基氯苯	N.D.	1.992	1.971	1.999	99.37
7	邻-硝基氯苯	N.D.	1.983	1.956	1.965	98.40
8	对-二硝基苯	N.D.	1.988	1.996	1.923	98.45
9	间-二硝基苯	N.D.	1.973	1.962	2.327	104.37
10	邻-二硝基苯	N.D.	1.714	1.959	2.025	94.97
11	2,6-二硝基甲苯	N.D.	2.015	1.989	1.980	99.73
12	2,4-二硝基甲苯	N.D.	2.029	1.989	2.024	100.70
13	3,4-二硝基甲苯	N.D.	2.069	2.006	2.106	103.02
14	2,4-二硝基氯苯	N.D.	2.005	2.018	2.113	102.27
15	2,4,6-三硝基甲苯	N.D.	2.125	2.141	2.512	112.97

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪,建立了纺织品中 15 种硝基苯类物质含量的检测方法。在 0.1~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内, 15 种硝基苯类化合物线性相关系数均在 0.995 以上, 取浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 小于 8%; 样品加标回收率为 94.97%~112.97%。本方法可作为纺织品种硝基苯类物质检测的参考方法。

岛津应用云

