

关键词

全自动固相萃取；气相色谱；硝基苯；Fotector Plus；Auto Prep 200；AutoEVA-60

介绍

硝基苯类化合物是一类重要的有机化工原料，广泛用于杀菌剂、杀虫剂、染料、医药等。硝基苯类物质属于高毒性物质，在自然环境中很难降解，可经过呼吸道、消化道和皮肤侵入人体。我国在《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中规定集中式生活饮用水地表水将硝基苯、（间、对、邻）硝基氯苯、（对、间、邻）二硝基氯苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯作为特定项目进行监测。目前国内测定硝基苯类化合物主要采用气相色谱分析方法和气相质谱法。前处理过程普遍采用液液萃取和固相萃取方法，也有文献报道采用固相微萃取和树脂吸附等分离富集方法。

本文建立了分别采用全自动固相萃取仪分离富集水样中的9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）检测分析方法。通过饮用水样品的检测分析证明全自动固相萃取方法准确性好、精密度高、便于快速检测等特点。

1. 仪器和耗材

Raykol Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

Raykol Auto ASPE Ultra 06 全自动固相萃取仪

Raykol AutoEVA-60 全自动浓缩仪

GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪

HLB 固相萃取柱 (RayCure HLB, 500 mg/6 mL, RC-204-36477)

气相色谱柱: HP-5MS 气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

甲醇 (HPLC), 二氯甲烷 (HPLC), 乙酸乙酯, 超纯水等

2. 标准溶液的配制

使用 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站可实现标准品的全自动化配置, 如可将购买的单一标液 (100 mg/L) 通过工作站的配液模式, 配置成浓度为 10 mg/L 的工作中间液, 紧接着可通过程序设置, 吸取该工作液, 配置一条浓度分别为 100 μg/L, 200 μg/L, 400 μg/L, 800 μg/L, 1000

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	活化	正己烷丙酮...	废液2	20	6	0.9
2	活化	CH3OH	废液2	3	5	2.1
3	活化	H2O	废液1	3	6	2.5
4	大体积上样		废液1	10	1000	150.3
5	淋洗	H2O	废液1	10	5	0.9
6	气推		废液1	40	10	1.1
7	吹干					20
8	清洗注射泵	CH3OH		80	2	0.4
9	清洗注射泵	正己烷丙酮...		80	2	0.4
10	洗脱	正己烷丙酮...	收集	2	5	3.1
11	洗脱	正己烷丙酮...	收集	2	5	3.1
12	气推		收集	20	7	1
13	结束					

图 1 .Fotector Plus 水中硝基苯固相萃取方法

μg/L 和 1500 μg/L 的含有内标的标准工作曲线。

3. 样品前处理

3.1 固相萃取净化条件

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

3.2 试验方法

依次用 5 mL 正己烷+丙酮 (3:1) 以 2 mL/min 的速度清洗萃取柱, 再用 5mL 甲醇、5mL 水, 分别以 3 mL/min 的速率活化/平衡 HLB 固相萃取柱, 备用。取水样 1000 mL, 加入 5 mL 甲醇, 以 5 mL/min 的速率经 HLB 固相萃取小柱富集后, 再用 10 mL 水样洗样品瓶并通过固相萃取柱; 再用氮气吹干固相萃取柱, 对于不同型号的小柱, 需要注意吹干时间, 如安谱小柱吹干时间约在 25 min, Waters 小柱的吹干时间需在 35 min 以上; 用 10 mL 正己烷+丙酮 (3:1) 以 2.0 mL/mL 的速率洗脱, 收集的样品用正己烷+丙酮 (体积比 3:1) 定容至 10 mL, 供 GC/ECD 分析。

4. 气相色谱仪条件

检测器：ECD；进样口温度：250℃。程序升温：
50℃保持1 min，以10℃/min升温到100℃，

再以5℃/min升温到160℃，再以30℃/min升温到250℃，保持4 min。检测器温度：300℃；
载气流速：20 mL/min；尾吹气流量：60 mL/min；
进样方式：不分流；进样量：1 μL。

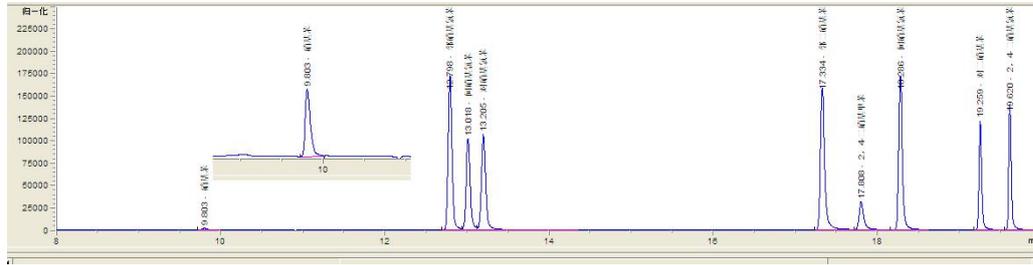


图 2. 硝基苯的色谱图 (200 ug/L)

5. 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
(1000 mL)中加入上述含硝基苯物质 (10 mg/L, 20

μL, 50 μL, 100 μL) 进行加标回收验证 (n=3)。
9种硝基苯类的回收率均在80-98%之间，RSD值小
于5.1%。

名称	加标浓度/ppb	回收率/%	RSD/%
硝基苯	0.10	82.988	3.9
	0.20	93.909	4.1
	1.00	90.378	3.4
间硝基氯苯	0.05	82.661	5.1
	0.20	95.602	4.0
	1.00	83.868	2.4
对硝基氯苯	0.05	90.113	3.6
	0.20	98.190	3.6
	1.00	87.820	3.5
邻硝基氯苯	0.05	91.356	4.9
	0.20	102.975	3.6
	1.00	91.383	2.9
对二硝基苯	0.05	83.796	5.0
	0.20	105.404	2.4
	1.00	104.350	3.3
间二硝基苯	0.05	103.449	3.3
	0.20	104.240	2.5
	1.00	105.035	2.3
邻二硝基苯	0.05	94.767	4.0

	0.20	104.873	3.4
	1.00	106.218	3.4
2,4-二硝基甲苯	0.05	93.486	4.4
	0.20	108.297	2.0
	1.00	105.393	1.3
2,4-二硝基氯苯	0.05	77.971	3.1
	0.20	84.244	3.8
	1.00	103.588	2.3

表 1. 种硝基苯的加标回收率及 RSD 值

6. 解决方案的优势

睿科 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站可实现标准品的全自动化配制，协助实验员轻松地配制混合标准工作曲线。

Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪能同步进行 6 个样品处理，自动连续处理 60 个样品，

从活化、上样、淋洗到洗脱等多种基础命令全部实现自动化，大大提高了仪器精度和可靠性，保证了回收率。

Auto EVA-60 全自动平行浓缩仪可自动完成对样品的快速，平行浓缩。



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



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

自动化样品前处理解决方案领先供应商

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

2020年5月版