

Определение 15 нитробензольных соединений в воде

1. Введение

Соединения нитробензола - важный класс органического химического сырья, они широко используются в фунгицидах, инсектицидах, красителях, лекарствах и т. д. Являются высокотоксичными веществами, трудно разлагающимися в природе, могут попадать в организм человека через дыхательные пути, пищеварительный тракт и кожу. «Стандарт качества подземных вод» Китая (GB/T 14848-2017) обязует контролировать содержание 2,4-динитротолуол и 2,6-динитротолуол. В настоящее время в Китае основными методами используемыми для измерения соединений нитробензола являются газовая хроматография и газовая хроматография-масс-спектрометрия, а для пробоподготовки обычно используются жидкостно-жидкостная и твердофазная экстракции.

Данная методика относится к «HJ648-2013 Определение соединений нитробензола в воде - жидкость-жидкостная экстракция / твердофазная экстракция - газовая хроматография». Использование автоматизированной системы ТФЭ для концентрирования 15 нитробензольных соединений в пробах подземных вод, позволяет избежать прямого контакта оператора с растворителями при экстракции. Дальнейший анализ проводится методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата (GC-ECD). При пиковом уровне 1,0 мкг/л извлечение 15 соединений нитробензола составляло 70,4–105,3%, а значения RSD были менее 10,0%, что указывает на то, что автоматизированная система ТФЭ имеет хорошую точность. Метод высокоэффективен, подходит для обнаружения соединений нитробензола в поверхностных и подземных водах.

Ключевые слова: автоматизированная система твердофазной экстракции, газовая хроматография, нитробензол.

2. Оборудование и расходные материалы

Автоматизированная система твердофазной экстракции: ASPE Ultra 06;
Автоматическая рабочая станция дозирования жидкостей: Raykol Auto Prep 200;
Картридж ТФЭ HLB (RayCure, 500 мг/6 мл, кат. номер: RC-204-36477);
Газовый хроматограф с электрон-захватным детектором захвата электронов;
Колонка газовая хроматографическая HP-5 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм);
Метанол (ВЭЖХ), н-гексан (ВЭЖХ), ацетон (ВЭЖХ), сверхчистая вода.

3. Построение градуировочного графика

С помощью интеллектуальной автоматизированной рабочей станции Raykol Auto Prep-200 из смешанного стандартного раствора (100 мг/л) готовится рабочий промежуточный раствор с концентрацией 1 мг/л. Затем, используя настройки программы готовится серия растворов с концентрациями 0,5 мкг/л, 1,0 мкг/л, 5,0 мкг/л, 25 мкг/л и 100 мкг/л для построения стандартного рабочего графика.

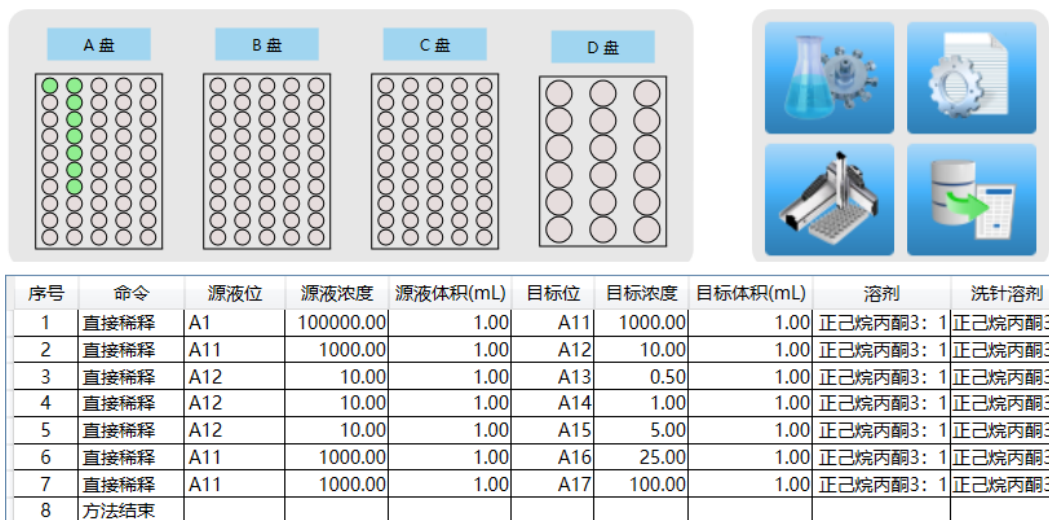


Рис.1. Процедура приготовления растворов с помощью Auto Prep 200 Liquid

4. Концентрирование и очистка проб

4.1 Условия ТФЭ

| | |
|----------------------|---------------------------|
| Система ТФЭ Картридж | ASPE Ultra 06 |
| ТФЭ | HLB (RayCure, 500 mg/6mL) |
| Кондиционирование | н-гексан, метанол, вода |
| Промывка | вода |
| Элюирование | н-гексан+ацетон (3:1) |

4.2 Описание метода

Активируйте картридж ТФЭ HLB с помощью 5 мл н-гексана, 5 мл метанола и 5 мл воды со скоростью 5 мл/мин. Возьмите 500 мл пробы воды, доведите pH примерно до 7 с помощью соляной кислоты или раствора гидроксида натрия, добавьте 20 мл метанола и хорошо встряхните. После пропускания пробы через картридж твердофазной экстракции HLB со скоростью 5 мл/мин, промойте картридж 10 мл воды. Затем продуйте картридж азотом (давление 30 фунтов на квадратный дюйм) в течение 25 минут, а затем элюируйте 10 мл н-гексана + ацетона (3:1) со скоростью 2,0 мл/мл. С помощью безводного сульфата натрия из элюата удалите воду. Разбавьте до 10 мл н-гексаном + ацетоном (3:1) для анализа ГХ/ЭЗД. Подробные инструкции см. на рисунке 2.

| стадия | растворитель | скорость потока (мл/мин) | объём | слив |
|---------------------|---------------------|--------------------------|--------|------|
| 1 кондиционирование | н-гексан | 5 | 5.00 | слив |
| 2 кондиционирование | метанол | 5 | 5.00 | слив |
| 3 кондиционирование | вода | 5 | 10.00 | слив |
| 4 загрузка образца | | 5 | 540.00 | слив |
| 5 промывка | вода | 5 | 10.00 | слив |
| 6 продувка | | 80 | 20.00 | слив |
| 7 сушка | азот | | 30.00 | 1500 |
| 8 очистка насоса | н-гексан:ацетон 3:1 | | 5.00 | |
| 9 элюирование | н-гексан:ацетон 3:1 | 1 | 10.00 | сбор |
| 10 продувка | | 10 | 10.00 | сбор |
| 11 окончание | | | | |

Рисунок-2. Твердофазная экстракция нитробензольных соединений в воде с помощью автоматизированной системы ASPE Ultra 06

5. Условия анализа

5.1 Газовая хроматография

Детектор: ECD. Температура на входе: 250°C.

Программируемое повышение температуры: поддерживайте 50°C в течение 1 мин, повышайте температуру до 100°C со скоростью 10°C/мин, затем до 160°C со скоростью 5°C/мин, затем до 250°C со скоростью 30°C/мин и выдерживают 4 минуты. Температура детектора: 300°C; скорость потока газа-носителя: 20 мл/мин; поток подпиточного газа: 60 мл/мин; метод ввода: без деления потока; объем ввода: 1 мкл.

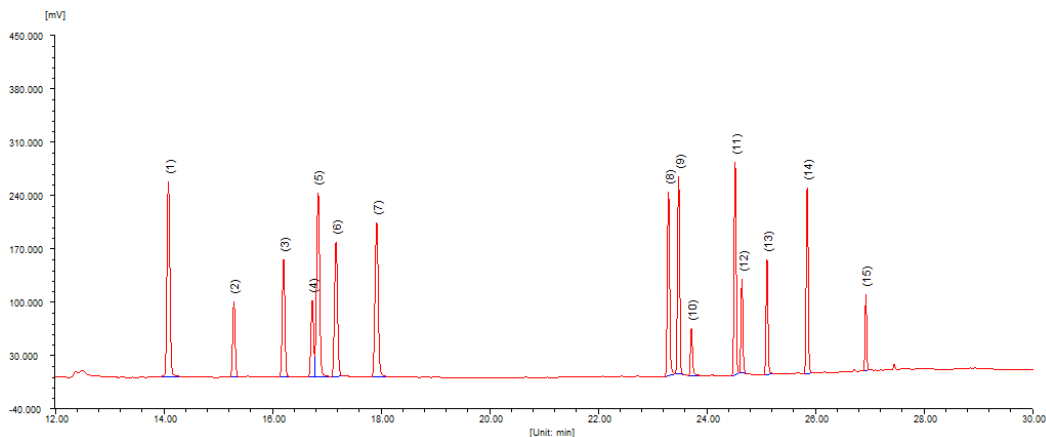


Рис.3.Хроматограмма 15 нитробензольных соединений (100 мкг/л).

6. Проверка правильности метода

Для проверки степень извлечения данного метода, смешанный стандарт нитробензольных соединений (100 мкг/л, 10 мкл) добавили в пробу чистой воды (500 мл) для проверки извлечения стандартного добавления ($n = 3$). Результаты эксперимента представлены в таблице: указано -1. Степень извлечения 15 соединений нитробензола находится в пределах 70,4–105,3%, а значения RSD - менее 10,0%, что соответствует стандартным требованиям для повышенных показателей извлечения.

Табл. 1. Коэффициенты извлечения и значения RSD 15 видов нитробензола

| No | Соединение | Степень извлечения(%) | | | | RSD(%) |
|----|-----------------------|-----------------------|--------|-------|--------|--------|
| | | R1 | R2 | R3 | Avg. | |
| 1 | Нитробензол | 71.66 | 70.35 | 77.34 | 73.12 | 5.08 |
| 2 | о-нитротолуол | 81.45 | 88.76 | 85.45 | 85.22 | 4.30 |
| 3 | м-нитротолуол | 80.70 | 83.43 | 89.71 | 84.61 | 5.46 |
| 4 | п-нитротолуол | 83.50 | 74.40 | 79.35 | 79.08 | 5.76 |
| 5 | м-нитрохлорбензол | 74.78 | 78.96 | 80.91 | 78.22 | 4.00 |
| 6 | п-нитрохлорбензол | 83.45 | 88.16 | 83.35 | 84.99 | 3.23 |
| 7 | о-нитрохлорбензол | 83.44 | 89.56 | 86.36 | 86.45 | 3.54 |
| 8 | п-динитрофенил | 95.67 | 90.91 | 91.33 | 92.64 | 2.84 |
| 9 | м-динитробензол | 82.25 | 85.26 | 82.70 | 83.40 | 1.95 |
| 10 | о-динитробензол | 84.19 | 80.45 | 87.10 | 83.91 | 3.97 |
| 11 | 2,6-динитротолуол | 83.89 | 89.54 | 84.73 | 86.05 | 3.54 |
| 12 | 2,4-динитротолуол | 83.35 | 95.70 | 96.60 | 91.88 | 8.06 |
| 13 | 3,4-динитротолуол | 83.82 | 88.55 | 85.26 | 85.88 | 2.82 |
| 14 | 2,4-динитрохлорбензол | 105.26 | 102.62 | 97.36 | 101.75 | 3.95 |
| 15 | 2,4,6-тринитротолуол | 83.18 | 85.92 | 89.36 | 86.15 | 3.59 |

7. Результаты и выводы

7.1 Поскольку соединения нитробензола плохо растворяются в воде, к пробе воды необходимо добавить определенное количество метанола, чтобы ускорить их растворение, и увеличить степень извлечения.

7.2 Если степень извлечения низкая, ополосните стенки бутылки образца н-гексаном, затем проведите его обезвоживание, объедините с элюентом, а затем упарьте азотом до объема менее 10 мл.

7.3 В этом эксперименте использовалась автоматизированная система твердофазной экстракции ASPE Ultra 06 для достижения отличных показателей извлечения и результатов RSD, поскольку в данном приборе используется высокоточный шприцевой насос для введения растворителя при положительном давлении для кондиционирования и элюирования образца. Скорость потока стабильна и контролируется во время кондиционирования, загрузки пробы, элюирования и других этапов, что обеспечивает идеальную точность и воспроизводимость.