

直接进水样气相色谱法测定水和工业废水中 乙腈、丙烯腈、苯胺及硝基苯

侯定远 唐剑飞

(苏州市环境科学研究所, 苏州 215004)

摘要 直接进水样气相色谱法测定水和工业废水中微量含氮有机污染物具有快速、简便、精确的特点。本法用 530 μm 熔融石英毛细管柱分离, 高灵敏度的氮磷检测器, 进样 1 μl 时检测限分别为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.45 $\mu\text{g/L}$ 、4 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 。这一灵敏度可满足排污监测及环境评价的要求。

关键词 直接进水样气相色谱法, 含氮有机污染物, 氮磷检测器。

乙腈、丙烯腈、苯胺及硝基苯在合成树脂、腈纶纤维、丁腈橡胶、塑料、药品、染料、炸药及农药等生产中广泛使用^[1,2]。在这些工厂的工业废水及附近水域中, 常可检出较高的含量。

丙烯腈、苯胺及硝基苯均为有毒有机物, 国家环保局已将其列入 68 种水中优先控制污染物名单, 而乙腈也为有毒有机物。

水中乙腈的测定尚无通用方法。丙烯腈用比色法及气相色谱法测定^[3]。丙烯腈及乙腈的气相色谱测定用吹脱捕集氢火焰离子化检测的检测限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ (美国 EPA 方法 603)。水中苯胺及硝基苯的测定目前国内推荐的方法为萘乙二胺偶氮光度法, 它实际是测定水中苯胺类及硝基苯类有机物的总量, 方法的检测限为 30 $\mu\text{g/L}$ ^[4]。国外推荐的气相色谱法测定硝基苯用液液萃取后以 FID 或 ECD 检测, 检测限分别为 3.6 $\mu\text{g/L}$ 及 13.7 $\mu\text{g/L}$ (美国 EPA 方法 609)。

本文用直接进水样、530 μm 毛细管柱分离、氮磷检测器检测的气相色谱法测定水和工业废水中乙腈、丙烯腈、苯胺及硝基苯。

对于大气中的乙腈、丙烯腈、苯胺及硝基苯, 可用纯水或乙醇吸收后用本法测定, 同样能得到满意的结果^[5]。

1 实验

1.1 仪器及试剂

(1) HP-5890A 气相色谱仪

(2) HP-3392A 积分仪

(3) 乙腈、丙烯腈、苯胺及硝基苯均为分析纯

(4) 纯水 (经检验应不含上述被测组分)

1.2 标准溶液的配制

在 4 只 10ml 容量瓶中分别注入 8—9ml 纯水 (或用称量瓶, 加 4—5ml 纯水), 准确称量至 0.1mg, 用 50 或 100 μl 微量注射器向 4 只容量瓶中分别滴加数滴分析纯的乙腈、丙烯腈、苯胺及硝基苯, 再称重。最后用纯水冲至刻度, 分别计算出 4 种标准储备溶液中各组分的浓度。

将 4 种标准储备溶液分别逐级稀释, 以配制测定中使用的 $\mu\text{g/L}$ 浓度的使用溶液。由于稀标准溶液不稳定。应用时稀释配制。

也可用微量注射器准确注入法来配制标准溶液, 而用比重来计算浓度。所有标准溶液均应在 4℃ 避光保存、储备溶液应每周配制。

苯胺如存放过久色泽变黄应重新蒸馏。

1.3 样品的采集

用 10ml 具塞比色管或刻度试管采取水样, 由于 4 种被测组分大多不稳定, 采样后应尽快进行分析, 最好不要放置过夜。采样时应将取样管用水样充满, 不要留有气泡。

1.4 气相色谱测定

可用于 4 种组分色谱分离的常用固定液有氧二丙腈, 聚乙二醇、OV-225, OV-101 等。经反复试验, 本文选定 HP-1 (类似于 OV-1, SE-30) 弹性石英毛细管柱来分离测定 4 种组分, 但由于它

们保留值差异较大,如用程序升温法难以达到最佳灵敏度,故分别进行测定。

1.4.1 乙腈、丙烯腈的测定

HP-1 弹性石英毛细管柱,30m×530μm×2.65μm,柱温 50℃(保持 2min)至 200℃,升温速率 50℃/min,汽化温度 200℃,检测室温 220℃,载气(N₂)流量 0.8ml/min,氢气流量 3.5ml/min,空气流量 105ml/min,活性元件功率 750pA。

在上述条件下,乙腈及丙烯腈可得到良好分离,其色谱图见图 1。

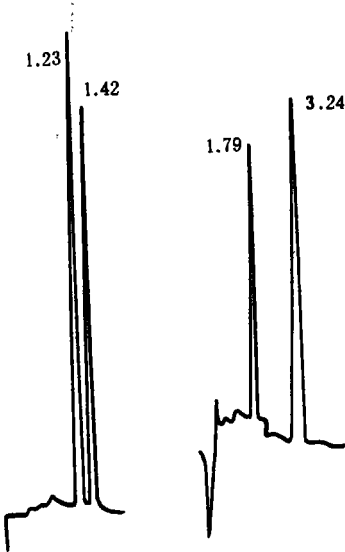


图 1 乙腈、丙烯腈、苯胺和硝基苯的色谱图
乙腈:1.23' 丙烯腈:1.42' 苯胺 1.79'、硝基苯:3.24'

1.4.2 苯胺、硝基苯的测定

色谱柱同 1.4.1,柱温 100℃(保持 4min)至 200℃,载气流量 3ml/min,其它条件同 1.4.1。在此条件下苯胺及硝基苯可得到良好分离,其色谱图见图 1。

2 结果及讨论

在进样量为 1μl 时,4 种组分的检测限及测定精密度的见表 1 及表 2(为了比较,同时列举了美国 EPA 的结果)。

如将上述检测限按绝对检测量计算,以丙烯腈为例,本法进水样 1μl 可检出 0.45μg/L 的含量,即 NPD 可检出 4.5×10⁻⁴μg 的丙烯腈,而美

表 1 方法检测限(μg/L)

方 法	乙腈	丙烯腈	苯胺	硝基苯
直接进水样法	0.40	0.45	4.00	10.00
美国 EPA 法		0.60		3.60(FID)
(5ml 水样吹脱捕集)				13.70(ECD)

表 2 方法精密度¹⁾(CV%)

方 法	乙腈	丙烯腈	苯胺	硝基苯
直接进水样法	2.6	3.4	10.9	5.2
美国 EPA 法		5.6		5.9

1) 6 次测定结果

国 EPA 推荐的方法 603,取 5ml 水样吹脱捕集,检测限 0.6μg/L,即 FID 可检出 3×10⁻³μg 丙烯腈。两相比较,即使在取样量相差悬殊的前提下,本法的检测灵敏度仍然高出 1 个数量级。

利用本法对几个化工厂的工业废水及其附近水域的环境水样进行了测定,并作了加标回收试验,取得了满意的结果(见表 3 及表 4)。

表 3 实际水样测定结果(mg/L)

水 样	乙腈	丙烯腈	苯胺	硝基苯
1 (工业废水)	0.01	12.62		
2 (工业废水)		0.22		
3 (深井水)		0.02		
4 (工业废水)			0.14	
5 (湖水)			0.02	
6 (河水)				0.03
7 (河水)				0.05

表 4 方法精确度¹⁾

组 分	水样含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
乙 腈	0.09	0.20	0.28	96.5
丙烯腈	2.16	1.00	3.14	99.3
苯 胺	0.026	0.08	0.11	103.7
硝基苯	0.024	0.10	0.114	91.9

1) 5 次测定结果

用氮磷检测器测定水中含氮有机污染物时,直接进水样的量不宜过大,一般控制在 1—2μl 范围内,因为大多数新型 NPD 的活性元件仍为金属铷盐制成,过量的水将影响灵敏度,且使元件的猝灭时间延长,不利于最先(下转第 74 页)

中,不同接种条件下各有机物的生物降解规律略有不同,总的规律为:

萘>硝基苯>十四烷> β -甲基萘>十六烷>酞酸二丁酯>2,6-二硝基甲苯>对-硝基氯苯>间-硝基苯甲醚>对-硝基甲苯。

2.4 难降解有机物

1,2,3-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯和六氯苯对生物降解作用有较强的阻抗性,实验期间(7—10d)最高降解率为20%—30%。可以推测,这些有机物在环境水体中的生物降解过程很难进行。

3 结论

(1)在多组分混合体系中,化合物结构、微生物源及驯化时间是影响有机物生物降解的主要因素。

(2)在本试验条件下,烷基苯、卤代烃、氯苯

的降解以挥发为主;萘、 β -甲基萘、烷烃、酞酸二丁酯以生物降解为主;硝基芳烃的降解受接种源及驯化期的影响较大;三氯苯、四氯苯和六氯苯的生物降解很难进行。

(3)经过驯化,低浓度多组分混合有机物的生物降解速率可由一级动力学方程描述。

参考文献

- 1 Rubin H E et al. . Appl. Environ. Microbiol. . 1982,43(4):1133
- 2 Bailey R E et al. . Environ. Sci. Technol. . 1983,17(10):617
- 3 John W D et al. . Appl. Environ. Microbiol. . 1990,56(12):3878
- 4 Xiaoming Zhang et al. . Appl. Environ. Microbiol. . 1990,56(4):1119
- 5 Wakeham S G et al. . Environ. Sci. Technol. . 1983,17(10):611
- 6 钱易. 环境科学. 1986,7(2):86
- 7 程桂荪等. 环境科学. 1986,7(6):25
- 8 袁星等. 环境化学. 1991,10(6):24

(上接第70页)馏出组分的测定。

本法由于使用的柱温较低,故在被测组分馏出后,迅速将柱温升至200℃或更高,以吹出可能残留于柱内的水分及其它有机组分,以保证随后的测定不受影响。

对于被测4组分的工业废水,由于含量较高,应用纯水稀释后测定。

考虑到国内外在NPD上用直接进水样法测定有机氮污染物的报道很少^[6],笔者在使用中注意观察了NPD在相同条件下(氮、氢及空气的流量相同,活性元件的功率相同)的本底信号水平及检测灵敏度,发现直接进水样技术对NPD的性能不产生影响。

参考文献

- 1 王箴. 化工辞典(第二版). 北京:化学工业出版社,1979:4,108,320,574
- 2 化学工业部科学技术情报研究所. 化工产品手册(有机化工原料,上下册). 北京:化学工业出版社,1985:567,569,235,259
- 3 詹姆斯E·郎博顿,詹姆斯J·利希腾伯格编,王克欧等编译. 城市和工业废水中的有机物分析方法. 北京:学术期刊出版社,1989:22—29,81—88
- 4 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京:中国环境科学出版社,1989:421—428
- 5 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染监测方法. 北京:化学工业出版社,1984:511—519
- 6 Giabbai M F et al. . Int. J. Environ. Anal. Chem. . 1985,20(1+4):113

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on a Dose - Response Relationship of *Tradescantia* Micronucleus to Atmospheric SO₂ and NO_x. Luo Buyun, Liu Wenxia et al. (Baoji Station of Environmental Protection and Monitoring, Baoji 721006); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 62-64

A study has been carried out on monitoring atmospheric SO₂ and NO_x by using *Tradescantia* micronucleus technique. The results showed that *Tradescantia* was sensitive to a variation in the atmospheric concentration of SO₂ and NO_x. A *Tradescantia* micronucleus response (frequency) was closely related to the domain doses (concentrations) of SO₂ and NO_x in the air. A linear regression equation of the *Tradescantia* micronucleus frequency as a function of SO₂ and NO_x doses had been deduced. It was found that the response to SO₂ was inferior and opposite to a response to NO_x. This can be used to properly estimate the concentrations of SO₂ and NO_x in the air and to assess the level of air pollution.

Key words: *tradescantia* micronucleus frequency, dose-response relationship, sulfur dioxide, nitrogen oxides.

Study on an Express Determination method of Lead in Stream Sediment by Spectrofluorimetry. Huang Chengzhi, Chi Xizeng (Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 65-68

A simple and express determination method of lead was established by spectrofluorimetry. The complex of Pb²⁺ with Cl⁻, at a concentration ranging from 1.4 to 2.0 mol/L, fluoresced at 485.0 nm, which could be applied to the determination of trace Pb²⁺ when the pH was lower than 6.8 and the complex was excited by 262.5 nm ultraviolet light. Under the conditions of excitation bandpass 10.0 nm, emission bandpass 20.0 nm and at the temperature of 23 ± 3°C, the equation of $\Delta F = 1.01 \times 10^5 c + 0.020$ ($n = 13$, $r = 0.9998$) was followed for 1.0×10^{-7} — 1.0×10^{-5} mol/L Pb²⁺, the determination limit was 5.3×10^{-8} mol/L ($K = 3$). The analytical results of lead in reference stream sediment were compatible with the reference values with the recovery ratios going from 95.9 to 104.9% ($n = 10$), RSD = 2.1%.

Key words: stream sediment, spectrofluorimetry, lead.

Determination of Acetonitrile, Acrylonitrile, Aniline and Nitrobenzene in Water and Discharged Industrial Water by Direct Aqueous Injection Gas Chromatography. Hou Ding' yuan, Tang Jianfei

(Institute of Suzhou Enviromental Science, Suzhou 215004); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 69-70

Direct aqueous injection (DAI) gas chromatography is a rapid, simple and accurate method for the determination of nitrogenous organic pollutant at µg/L levels in water and discharged industrial water. In this method a 0.53 mm id. fused silica capillary column was used in order to enhance resolution. Baccuse of the high sensitivity of nitrogen phosphorous detector a 1 µl sample injection is enough for the determination with satisfactory accuracy, precision and sensitivity.

Key words: direct aqueous injection gas chromatography, nitrogenous organic pollutant, nitrogen phosphorous detector.

Study on Simulating the Biodegradation of Mixed Organic Pollutants in Songhuajiang River. Yuan Xing, Ding Yunzheng et al. (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun 130024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 71-74

A study was made to simulate the biodegradation process of a mixed system of 21 organic pollutants which were detectable in the songhuajiang River, by using the water samples and sediments collected from different sites of the River as the sources of microorganism. The results showed that the main factors affecting the biodegradation included the structures of compounds, the sources of microorganism, and the period of acclimation. Under the conditions of acclimation, the rate of the biodegradation of mixed organic pollutants at a low concentration was found to fit the equation of first order reaction kinetics.

Key words: mixed organic pollutants, biodegradation, simulation.

Method for Preparing a Standard Sulfide Solution and Its Stability. Wen Zhiming, Qi Min et al. (Dept. of Environmental Protection, Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 75-76

A method for preparing a standard sulfide solution has been established by examining the following variables: form of sulfide precipitation, effects of trace heavy metals, dissolved oxygen level in water, acidity of solution, purity of zinc acetate- sodium acetate, and effect of irradiation. The stability of such a standard sulfide solution was also discussed. A standard sulfide solution prepared by this method can be kept stable for at least 2 months in the range of