

本身的误差约为 $+(5-8)\%$ ，而本法误差约为 $+1\%$ ，因此用 Zafonte 公式计算比用本法计算的结果高是易理解的。

参 考 文 献

[1] Wu, C. H. and H. Niki, Environ. Sci. & Te-

chnol., 9, 46(1975).

[2] Falls, A. H. et al., Environ. Sci. & Technol., 12, 1398 (1978).

[3] 李金龙等,环境化学论文集 23—34 页,科学出版社 1982年.

[4] Zafonte, L. et al., Environ. Sci. & Technol., 11, 483 (1977).

水中痕量硝基苯类和氯代烃类化合物的毛细管气相色谱分析

李青山

贺尊诗

(东北师范大学环境科学研究所) (中国科学院长春应用化学研究所)

硝基苯类和氯代烃类化合物所造成的水质污染,对人体健康有严重影响,某些还有致癌作用,因此引起了人们的重视。为了详细研究这些化合物的污染状况,建立快速、准确的分析方法是必要的。目前,对硝基苯类和氯代烃类化合物的分析,一般均采用气相色谱法^[1-4]。但同时分析这两类化合物尚未见报道。我们采用国产 GDX-502 树脂吸附,苯洗脱,用附有电子捕获检测器的玻璃毛细管气相色谱法,同时分析了这两类化合物。结果表明,此法操作简便、准确、灵敏,检测下限可达 ppt 级,测定误差小于 $\pm 10\%$ 。

一、仪器与试剂

仪器 SP-2305 全型气相色谱仪,附有 Sc^3H 和 ^{63}Ni 电子捕获检测器。吸附和浓缩装置参见文献^[5]。

试剂 苯、甲醇、丙酮、无水硫酸钠和标准样品均为分析纯。GDX-502 吸附剂,80—100目,天津化学试剂二厂产。

二、水样处理

吸附柱制备 将 1.5 克 GDX-502 吸附剂装入长 10 厘米,内径 1 厘米的玻璃吸附柱内,柱的两端用硅烷化的玻璃毛固定。依次用 20 毫升丙酮、甲醇、苯淋洗净化,直至无干扰峰为止,随后用甲醇封蔽备用。

吸附 把吸附柱内的甲醇排掉后,用 100 毫升纯水洗涤,再将水样数升(视有机物浓度而定)导入吸附柱内,在减压条件下,以 30—50 毫升/分的流速通过吸附柱。

洗脱与浓缩 待水样从吸附柱排出后,用 5 毫升苯浸泡平衡 10 分钟,再用 10 毫升苯连续淋洗。洗脱液加少许无水硫酸钠脱水后,转入浓缩器中,浓缩至 1 毫升以下,用苯定容至 1 毫升,供色谱分析用。

三、色谱测定

色谱条件

柱 I 长 55 米,内径 0.3 毫米 OV-17 玻璃毛细管柱,柱温 $140^{\circ}C$,检测器温度 $220^{\circ}C$,汽化室温度 $250^{\circ}C$,分流比 6:1,极化电压 14 伏。

柱 II 长 43 米,内径 0.35 毫米阿皮松-L 玻璃毛细管柱,柱温 $130^{\circ}C$,检测器温度 $220^{\circ}C$,汽化室温度 $250^{\circ}C$,分流比 10:1,脉冲 400 μs 。

定性方法

双柱定性 在上述色谱条件下,用两根极性不同的玻璃毛细管柱,分别测定标准样品和实际水样的相对保留时间,确定实际水样各色谱峰所对应的化合物。柱 I 分析结果见图 1 和表 1。柱 II 分离效果也很好,色谱图略。

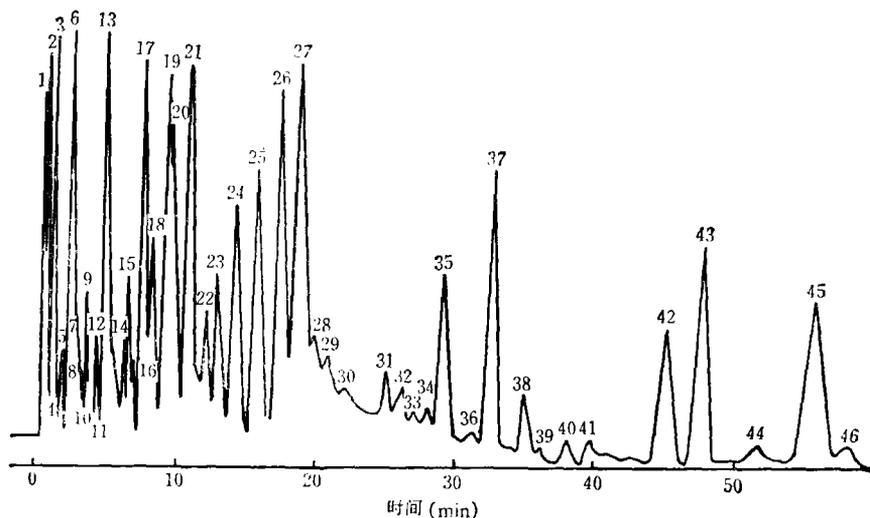


图 1 实际水样(二松江九站)在柱 I 上色谱图

表 1 实际水样中(二松江九站)定性出的化合物

峰号	相对保留时间		化 合 物	峰号	相对保留时间		化 合 物
	OV-17	阿匹松-I			OV-17	阿匹松-I	
2	0.30	0.35	三氯乙烯	25	1.82	2.14	间硝基氯苯
3	0.35	0.45	四氯乙烯	26	1.99	2.24	对硝基氯苯
6	0.48	0.55	四氯化碳	27	2.11	1.97	邻硝基氯苯
9	0.61	0.89	间二氯苯	29	2.35	5.18	1,2,4-三氯苯
12	0.70	0.96	邻二氯苯	31	2.95	2.94	间硝基苯甲醛
13	0.73	1.12	六氯乙烷	32	3.02	3.69	间硝基溴苯
16	0.93	1.77	1,3,5-三氯苯	33	3.28	3.88	对硝基溴苯
17	1.00	1.60	硝基苯	34	3.41	3.23	邻硝基溴苯
20	1.20	2.08	1,2,4-三氯苯	35	3.55	4.20	2,5-二硝基苯苯
21	1.31	1.87	邻硝基甲苯	37	3.94	2.86	邻硝基苯甲醛
22	1.46	2.35	1,2,3-三氯苯	38	4.52	4.29	对硝基苯甲醛
23	1.54	1.71	间硝基甲苯	42	7.15	7.55	2,6-二硝基甲苯
24	1.68	1.86	对硝基甲苯	45	9.96	10.50	2,4-二硝基甲苯

变温定性 根据文献报道^[6], 电子捕获检测器的响应值既取决于化合物, 又取决于检测器的温度。我们在柱 I 上采用改变检测器的温度的方法, 进一步确证了一些组份的定性结果(见图 2 和图 3)。

定量方法

根据电子捕获检测器对各化合物的响应值不同, 将储备液以适当比例混合配制成一系列不同浓度的标准溶液, 绘制标准曲线。

在线性范围内, 采用交替注入水样和标准样的单点校正峰高外标法定量。

四、实际水样的定量

使用本法多次检测了第二松花江(吉林江段)江水、入江口的化工污水和污水处理厂进出口等十几个采样点的硝基苯类和氯代烃类化合物的含量, 结果见表 2。

五、讨论

1. 用电子捕获检测器测定硝基苯类和氯

表 2 第二松花江(吉林江段)江水和化工污水的定量结果 (ppb)

化合物	采 样 地 点											
	北大沟	十号线	大入污厂口	大出污厂口	哈达湾		九站		哨口		红旗	
					右	左	右	左	右	左	右	左
三氯乙烯	11.98	31.14	38.00	26.94	1.20	0.22	1.47	0.06	1.02	0.10	0.97	0.97
四氯乙烯	7.28	8.81	20.97	5.26	0.36	0.02	0.39	0.02	0.46	0.03	0.43	0.35
四氯乙烷	1.61	42.15	88.34	4.27	2.42	0.08	4.90	0.02	2.35	0.09	1.72	1.59
间二氯苯	4.75	—	—	—	—	14.37	56.90	4.95	1.34	1.07	1.53	2.28
六氯乙烷	7.55	0.51	3.89	—	0.03	0.01	0.15	0.01	0.53	0.03	0.38	0.32
硝基苯	49.31	170.92	494.10	361.64	17.50	0.43	20.00	0.30	13.0	0.68	9.91	8.27
135-三氯苯	12.20	8.72	—	—	—	—	—	0.06	0.72	—	—	—
124-三氯苯	57.38	—	559.52	—	0.92	—	1.15	0.11	2.89	0.31	—	—
123-三氯苯	2.34	—	300.76	—	0.32	—	0.60	0.09	1.54	0.19	—	—
邻硝基甲苯	6.03	31.18	475.65	264.65	5.34	0.04	9.53	0.05	8.42	0.63	2.44	1.25
间硝基甲苯	—	54.28	80.12	30.43	0.80	—	1.00	0.07	3.26	0.15	0.44	0.18
对硝基甲苯	3.87	175.43	572.65	227.97	4.47	0.03	3.67	0.60	8.00	0.34	1.42	0.74
邻硝基氯苯	72.29	209.14	262.41	208.65	7.00	0.14	8.44	0.20	5.75	1.03	5.69	6.10
间硝基氯苯	21.58	60.78	196.58	142.39	4.46	0.11	2.50	0.07	3.40	0.17	3.27	3.34
对硝基氯苯	37.20	109.49	232.73	158.37	7.36	0.16	5.93	0.14	4.11	0.33	4.22	4.63
间硝基苯甲醚	—	—	—	—	—	—	—	0.10	1.95	0.17	—	—
邻硝基苯甲醚	—	—	732.52	592.96	3.84	—	8.53	0.09	5.57	0.10	2.84	1.27
对硝基苯甲醚	—	6.04	—	—	1.44	—	1.80	—	2.78	0.21	0.85	—
2,5-二氯硝基苯	9.94	47.44	153.75	119.20	1.57	—	0.75	—	3.32	0.09	0.83	0.61
3,4-二氯硝基苯	3.36	10.00	—	—	2.29	—	1.15	0.05	1.11	0.10	0.72	—
2,6-二硝基甲苯	—	1.39	—	—	0.10	—	0.49	—	0.37	—	—	—
2,4-二硝基甲苯	—	3.02	—	—	0.29	—	0.72	0.07	0.56	0.07	—	—
α-BHC	—	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—	—

注：表中“—”表示未检出。

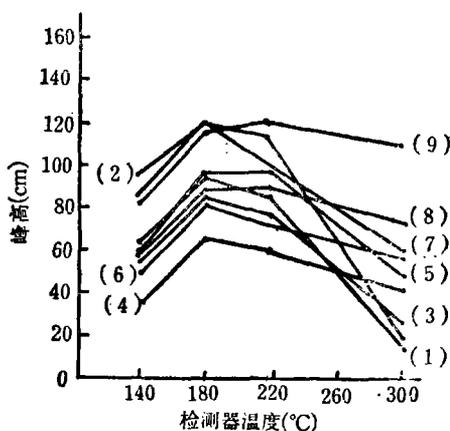
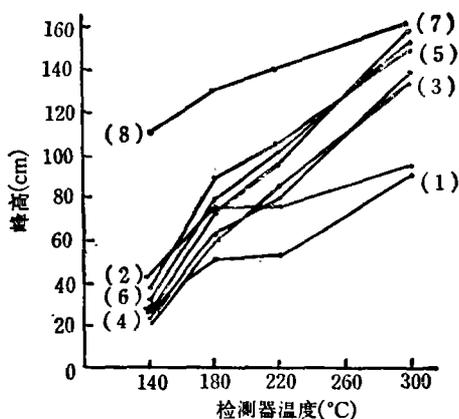


图 2 检测器温度对氯代烃类化合物峰高值的影响

- (1) 六氯乙烷 (2) 四氯乙烷 (3) 124-三氯苯
- (4) 邻二氯苯 (5) 123-三氯苯 (6) 135-三氯苯
- (7) 间二氯苯 (8) 四氯乙烯

图 3 检测器温度对硝基苯类化合物峰高值的影响

- (1) 对硝基甲苯 (2) 邻硝基甲苯 (3) 间硝基甲苯
- (4) 对硝基氯苯 (5) 邻硝基氯苯 (6) 硝基苯
- (7) 邻硝基苯甲醚 (8) 间硝基氯苯 (9) 邻硝基氯苯

表 3 20 种化合物的回收率

化 合 物	回收率%	化 合 物	回收率%
间二氯苯	78.0	对硝基氯苯	94.5
邻二氯苯	77.1	邻硝基氯苯	96.8
1,3,5-三氯苯	65.0	邻硝基溴苯	94.5
1,2,4-三氯苯	63.6	间硝基溴苯	98.0
1,2,3-三氯苯	64.0	邻硝基苯甲醚	88.5
硝基苯	94.0	六氯苯	92.5
邻硝基甲苯	98.0	2,5-二氯硝基苯	90.0
间硝基甲苯	98.0	2,4-二硝基甲苯	79.6
对硝基甲苯	98.0	α -BHC	78.8
间硝基氯苯	96.0	γ -BHC	81.0

代烃类化合物时, 都有很高的灵敏度和选择性, 但检测器温度对响应值也有很大影响(见图 2 和 3), 这正是电子捕获检测器的特征。例如, 二氯苯在 300°C 时峰高值约为 140°C 时的 6 倍, 硝基甲苯在 300°C 时峰高值却为 180°C 时的 1/6 倍, 而氯代烷烃、硝基苯和硝基氯苯在 180—220°C 时, 检测器温度对峰高值影响不大。根据这一实验事实就可选择和 控制检测器温度, 以达到提高被测组份的灵敏度或降低干扰组份的灵敏度的目的, 从而帮助进一步定性某些组份。

2. 为了验证本方法的可靠性, 我们按实际水样分析步骤所述, 对部分模拟水样进行了精密度及回收率试验, 结果见表 3。重复

九次, 测定的变动系数为 1.2—5.8%, 用回收率总平均值 86% 计算, 方法的准确度优于 $\pm 10\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 北京环境保护科学研究所, 环境污染分析技术资料汇编, 229页, 建筑工业出版社, 1977年。
- [2] Oliver, B. G. and K. D. Bothen, *Anal. Chem.*, 52(13), 2066(1980).
- [3] Thomas, Q. V. et al., *J. Chromotogr. Sci.*, 18(11), 583(1980).
- [4] Spangord, R. J. et al., *Environ. Sci & Technol.*, 16(4), 229(1982).
- [5] Junk, G. A. et al., *J. Chromatogr.*, 99(6), 745(1974).
- [6] Zlatkis, A. and C. F. Poole, *Anal. Chem.*, 52(9) 1002A(1980).

氮氧化物的控制电位电解法测定

II. 金催化剂气体扩散电极测定氮氧化物总量*

张 浩 辰

程 祖 良

(中国科学院应用化学研究所) (中国科学院环境化学研究所)

前文^[1]叙述了铂催化剂气体扩散电极在氮氧化物(NO_x)总量测试中的应用。但它不能做为测定氮氧化物总量的实用电极体

系。本文对金电极进行了研究, 制成了检测

* 参加本工作的还有薛祚林、李雅琴、冯业铭、庄群猛、李子江、何占元、王玉荣。