

液上空间气相色谱法测定水中硝基氯苯

韩 长 绵

(湖北省环境监测中心站)

摘要 本文建立了水中(邻、间、对)硝基氯苯类有机化合物的液上空间气相色谱测定方法。本方法的特点是:操作简便、分析快速、灵敏、干扰少,适用范围广。在气液体积比为1:2,平衡温度为40℃,液上气体总压力为1.3atm的气液相平衡条件下,硝基氯苯异构体的最低检出浓度均低于1.0μg/L(进1ml液上气体),检测上限浓度可达14mg/L(进5μl液上气体),变异系数小于5.6%,可用于各种环境水体中硝基氯苯类有机化合物的测定。

关键词: 水;硝基氯苯;液上空间气相色谱。

硝基氯苯是重要的化工原料,常存在于染料、制药和农药等工业废水中,毒性较大,是重要环境污染物。我国地面水中最高允许浓度为0.05mg/L,工业废水排放最高允许浓度为5mg/L。水中硝基氯苯的测定,一般采用有机溶剂萃取法^[1],柱吸附浓缩法^[2]和蒸馏萃取法^[3]。本文根据硝基氯苯易随水蒸汽蒸发的特点,采用液上空间气相色谱法测定水中的硝基氯苯,将水样分析转变为气体分析,简化了前处理过程,避免了非挥发性有机物的干扰,改善了色谱分离,加快了分析速度。气体进样体积变化范围为5μl—1ml,因此测定线性范围宽,适用性强,可用于地面水和工业废水中浓度相差几个数量级硝基氯苯的测定。

一、实 验

(一) 仪器和试剂

1. 色谱仪 GC-7AG 气相色谱仪,带电子捕获检测器(Ni⁶³)。

2. 气液平衡瓶 容积为60ml带有标准刻度的平底螺口玻璃瓶,配中间有孔的螺口瓶盖和硅胶垫。

3. 注射器 1ml医用注射器,10—100μl微量注射器。

4. 精密恒温水浴 控温精度 ± 0.5℃。

5. 无水硫酸钠 分析纯,上海试剂四厂生产。

6. 丙酮 分析纯,上海溶剂厂生产。

7. 硝基氯苯异构体标准样品 色谱纯,中国科学院水生生物研究所六室提供,配成浓度约为600mg/L混合标准丙酮贮备液(冰箱4℃保存6个月),用时再配成标准系列水溶液。

(二) 测定步骤

1. 校准曲线的制备 将硝基氯苯贮备液用不含干扰物的水稀释,配成所需系列浓度的标准水溶液并充满气液平衡瓶,用衬有硅胶垫的瓶盖拧紧密封。将一长针头穿透衬垫使针尖至40ml刻度线,另插入一短针头导入1.3atm高纯氮气将水从长针头排出至40ml处,停止充气(气液体积分别为20ml和40ml)。将气液平衡瓶放入40℃恒温水浴中平衡40min,用经40℃预热的注射器抽取液上气体1ml注入色谱仪,得到硝基氯苯浓度与峰高校准曲线见图1(5μl进样校准曲线略)。

2. 样品测定 将气液平衡瓶带到现场直接取样,密封后带回实验室按测定步骤1所述进行样品分析。样品分析进样体积与校准

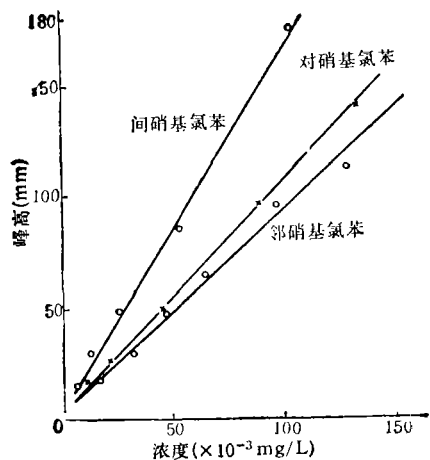


图 1 浓度与峰高关系

曲线进样体积相同。

3. 色谱条件 色谱柱: 5% FFAP/chromosorb w HP80—100 目填充于长 2m, 内径 3mm 玻璃柱。温度: 汽化室和检测器为 200℃, 柱温 160℃。载气流速: 30mlN₂/min。

4. 定性和定量 用保留时间法定性, 以

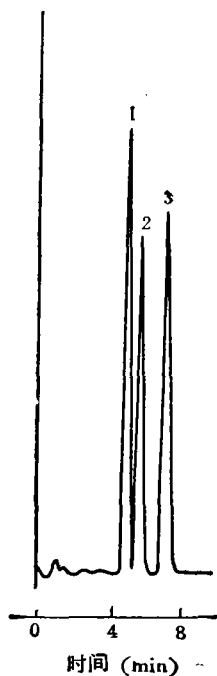


图 2 硝基氯苯标准谱图

1. 间硝基氯苯 2. 对硝基氯苯 3. 邻硝基氯苯

外标峰高校准曲线法定量。

计算:

$$c_{\text{样}} = c_{\text{标}} \frac{h_{\text{样}}}{h_{\text{标}}}$$

式中 $C_{\text{样}}$ ——样品水溶液中的硝基氯苯浓度 (mg/L); $C_{\text{标}}$ ——标准水溶液中的硝基氯苯浓度 (mg/L); $h_{\text{样}}$ ——样品水溶液分析硝基氯苯峰高 (mm); $h_{\text{标}}$ ——标准水溶液分析硝基氯苯峰高 (mm)。

5. 色谱图 在所述色谱条件下, 硝基氯苯标准谱图见图 2, 某厂排放废水谱图见图 3。

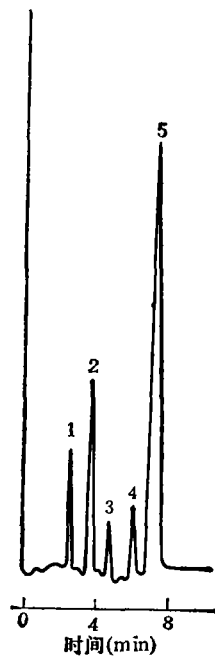


图 3 某厂废水谱图

1、2、4. 未知峰 3. 间硝基氯苯 5. 邻硝基氯苯

二、结果与讨论

(一) 气液平衡温度与平衡时间的选择
在液上空间气相色谱分析中, 待测组分的色谱响应(峰高)与其在气液平衡瓶内液上空间气体中的分压成正比。气液平衡温度升高, 待测组分的蒸汽分压加大, 其色谱响应增

加。实验证明,在 40℃ 平衡温度下各硝基氯苯的响应比 25℃ 约高一倍。但温度过高会给操作和分析带来不便。本文平衡温度为 40℃,足以保证方法有较高的灵敏度。

平衡时间对测定亦有影响,实验表明,初温为 4℃ 的水样在 40℃ 恒温水浴中放置 40min,各硝基氯苯异构体均可达到气液相平衡。本文平衡时间为 40min。

(二) 水中含盐量的影响

水中含盐量对待测组分的气液相平衡有较大影响,含有 0.026mg/L 间硝基氯苯、0.022mg/L 对硝基氯苯和 0.016mg/L 邻硝基氯苯的同一水样,加入不同重量(%)无机盐电解质(硫酸钠),各硝基氯苯异构体色谱响应示于图 4。实验结果表明,在水体中加入电解质可提高方法的灵敏度。

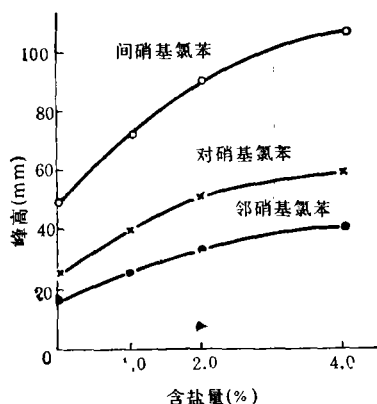


图4 水中含盐量-峰高关系

在测定含有未知浓度盐类的工业废水时,应采用加大峰高技术进行定量。在相同

的平衡和测定条件下,样品中硝基氯苯的含量用添加已知量相应硝基氯苯异构体所引起的峰高增加来进行定量,以便消除用纯水校正可能产生的正系统误差。

(三) 液上气体压力的影响

气液平衡瓶在 40℃ 恒温水浴中达到气液平衡后,液上气体总压将比平衡前有所增加,故本方法在恒定加压条件下进行气液相

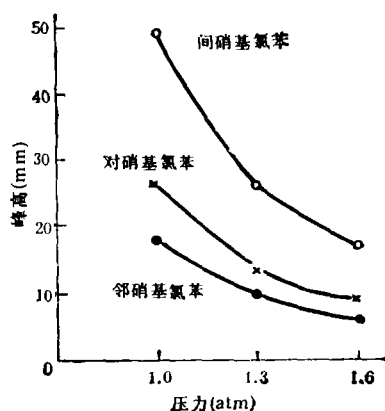


图5 液上压力-峰高关系

平衡。液上气体总压的变化对组分的气液相平衡影响极小,可忽略。但是用注射器抽出增压的液上气体后,注射器内的气体进行均匀膨胀而导致各组分分压降低。液上总压愈大,各组分分压降低愈多,色谱响应也愈低,故液上气体总压对液上空间气相色谱分析有重大影响。含有 0.013mg/L 间硝基氯苯、0.011mg/L 对硝基氯苯和 0.008mg/L 邻硝基氯苯的同一水样在不同液上气体压力平衡下的色谱响应见图5。本文液上压力为 1.3atm。

表1 水中硝基氯苯精密度测定结果

项 目 组 分	测定次数 (mg/L)						$\bar{x}$ (mg/L)	s (mg/L)	C.V (%)
	1	2	3	4	5	6			
间硝基氯苯	1.06	1.09	1.09	1.01	1.02	0.97	1.04	0.05	4.8
对硝基氯苯	0.92	0.95	0.95	0.89	0.86	0.83	0.90	0.05	5.6
邻硝基氯苯	0.66	0.69	0.69	0.66	0.62	0.62	0.66	0.03	4.7

表 2 液上空间法和溶剂萃取法灵敏度和线性范围比较*(mg/L)

项目 \ 方法	间硝基氯苯		对硝基氯苯		邻硝基氯苯	
	液上空间法	萃取法	液上空间法	萃取法	液上空间法	萃取法
最低检出浓度	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
检测上限浓度	16.6	0.04	14.4	0.04	15.8	0.04
线性范围	10^4	10^2	10^4	10^2	10^4	10^2

* 色谱仪操作条件不变(如衰减), 萃取法浓缩倍数为10, 进 $5\mu\text{l}$ 萃取液。

(四) 方法的精密度

同一水样作 6 次平行测定, 用变异系数表示方法的精密度, 结果见表 1。实验结果表明, 方法有良好的精密度。

(五) 水中常见有机化合物的干扰

环境水体中常见的六六六、滴滴涕有机氯农药和其它非挥发性有机化合物, 在气液相平衡过程中不进入液上空间, 故不干扰硝基氯苯的测定。水中可能存在的挥发性卤代烃(如氯仿等)虽可进入液上空间并被注入色谱仪, 但在本色谱条件下均在硝基氯苯之前出峰, 亦不干扰测定。

(六) 液上气相色谱法和有机溶剂萃取法的比较

1. 方法的灵敏度和适用范围 以进 1ml 液上气体所能产生基线噪音 3 倍峰高所对应的硝基氯苯水样浓度, 作为各组分的最低检出浓度。以在线性范围内, 进 $5\mu\text{l}$ 液上气体所能得到的最大峰高所对应的各组分水样浓度, 作为方法的测定浓度上限。两种方法比较结果列于表 2。

表 3 液上空间法和萃取法测定水样结果 (mg/L)

组分 \ 方法	间硝基氯苯	对硝基氯苯	邻硝基氯苯
液上空间法	1.01	1.54	1.35
萃 取 法	1.05	1.58	1.40

表 2 结果表明, 液上气相色谱法和溶剂萃取法的灵敏度相当。液上气相色谱法的进样体积可变化 200 倍 ($5\mu\text{l}$ —1ml), 故仅仅改变进样体积就可以对各种环境水体中浓度相差 4 个数量级的硝基氯苯进行测定, 线性范围宽, 比溶剂萃取法具有更广的适用性。

2 样品测定 用液上气相色谱法和溶剂萃取法对同一水样进行测定, 结果没有显著性差异(见表 3)。

三、结 束 语

水中硝基氯苯液上空间气相色谱测定法, 操作简便, 快速、灵敏, 干扰少, 线性范围宽, 适用性强。本法可避免其它方法中有机溶剂和硝基氯苯对人体的损害和对环境的污染。用于测定含有多种复杂未知物的工业废水及用溶剂萃取易乳化的样品时, 本方法更为方便。

本法所用气液平衡瓶不是专用液上分析器。若气相色谱仪带有专用顶空进样器, 可按仪器规定进行操作。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院水生生物研究所第六室, 全国水生态及环境微生物学术会议论文集, 第 100 页, 科学出版社, 北京, 1984 年。
- [2] 李青山等, 环境科学, 5(2), 58(1984)。
- [3] 卢大远等, 中国环境监测, 3(1), 170(1987)。

(收稿日期: 1989 年 9 月 13 日)

matic compounds in the ambient air has been developed. This device is composed of GC-FID, a six-way valve and a vacuum pump, which is controlled by a microprocessor in GC. Air samples were analyzed qualitatively and quantitatively by the device for three weeks, and 16 kinds of aromatic compounds such as benzene, methylbenzene etc and the changing trends of their concentrations were observed in Huhehot.

Key Words: automatic and continuous determination, aromatic compounds, ambient air.

Determination of Methyl Nitrite and Methyl Nitrate in Exhaust Gas from the Engine Fuelled with Methanol. Zhao Ruilan (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp.53—57

A GC analytical method for determination of methyl nitrite and methyl nitrate concentrations in exhaust gas from the engine fuelled with methanol has been established. The minimal concentrations of MeONO and MeONO₂ determined by this method are 20ppb and 50ppb respectively. The prepared MeONO and MeONO₂ were identified with mass-spectrometry and stability of the samples of these substances were observed with gas chromatography. The concentrations of the pollutants exhausted from Santana M100 engine were determined in 5—250 ppm for MeONO and less than 50ppb for MeONO₂.

Key Words: determination, methyl nitrite, methyl nitrate, exhaust gas, methanol.

Study on Determination of Nitrochlorobenzenes in Water by Headspace-GC. Han Changmian (Hubei Environmental Monitoring Station, Wuhan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp. 58—61

This paper first reports the development of Head-GC method in determination of nitrochlorobenzenes, the boiling points of which range between 235°C and 245°C. The method is simple and quick in operation, and also can totally avoid the interference of high-boiling-point compounds such as BHC, DDT and troubles of emulsification of extractive involved in extraction procedure. It has less harm and risk to human body and the environment. Wide Linear range (from 1 µg/L to 14 mg/L) can be easily obtained just by varying the headspace sampling volume (from 5 µL to 1 mL). The minimum detection limits for (o-, m- & p-) nitrochlorobenzenes could attain below 0.1 µg/L. The relative standard deviation is less than 5.6 percent.

Key Words: nitrochlorobenzene, headspace-GC.

Chemiluminescence Determination of Ammoniacal Nitrogen Using Flow Injection Analysis. Liu Daojie, Liu Renmin (Dept. of Chemistry, Liaocheng Teachers College, Shandong): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp.62—64

A flow injection system for determination of ammonia based on the chemiluminescence reaction between hypochlorite and luminol has been developed. Ammonia reacts with hypochlorite to form monochloramine in basic solution which decreases the observed chemiluminescence intensity. The method has the advantages of high sensitivity, high speed and automation. The linear range of determination is 0.02—0.5 mg/L, the variation coefficient is within 5.2% and the relative error less than ±8%. The method has been applied to determination of ammoniacal nitrogen in natural water with the recovery of 86—95%.

Key Words: chemiluminescence determination ammoniacal nitrogen, flow injection.

Measurement of Air Exchanging Rate in Rooms Using Diluted Tracer Gas. Wang Jingshu, Yu Xiufen, Shi Aiwei (China Institute for Radiation Protection, Taiyuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(4), 1990, pp.65—69

In this paper, an attempt has been made in measuring air exchanging rates in the rooms of some different buildings near Dayawan Nuclear Power Station in October of 1988. The diluted tracer gas (SF₆) technique was used. SF₆ concentration $C(t)$ at time t in the measured building is described as

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \text{ or } \ln C(t) = \ln C_0 - \lambda t$$

The exchanging rate Q is equal to $v \cdot \lambda$ in which v is the volume of room or building and λ is air exchanging frequency per hour. In the measurement, SF₆ concentrations were analyzed by using a portable gas chromatograph. The λ values were taken from 0.6 h⁻¹ to 2.8 h⁻¹ in accordance with different types of rooms.

Key Words: measurement, air exchanging rate, room.

Design of the Modules and the Data Base in A Regional Environmental Information System (REMIS). Long Peixiang et al. (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University)