

气相色谱-离子选择电极检测器测定有机氯

陈小明 孔振芳 刘均凯

(湘潭市环境监测站,湘潭 411104)

摘要 用氯离子选择电极作为气相色谱检测器,测定了 γ -BHC、三氯甲烷和四氯化碳,其检测下限分别为 2.6×10^{-6} 、 1.8×10^{-10} 和 1.0×10^{-10} mol, 以 γ -BHC 为测定物的相对标准偏差为 3.4%, 线性范围为 2.6×10^{-10} — 9.8×10^{-7} mol。

关键词 气相色谱,离子选择电极,有机氯。

环境样品中的微量有机氯是环境监测的一项重要指标。有机氯经色谱柱分离和柱后处理,氯离子选择电极能敏感地连续检测其氯元素。

1 实验原理

含有机氯的样品以氢气为载气,经色谱柱分离后,进入被加热到 900°C 的氢化管中。有机氯在氢化管中的铂丝催化下,分解形成氯化氢和其它多种氢化物。气态氢化物进入气液分离柱,氯化氢被气液分离柱中含有 1×10^{-4} mol 的氯离子溶液吸收,并与其他气体分离,流入测定池,以薄的水层通过氯电极的敏感膜。氯电极对该溶液中的氯离子的浓度变化进行连续检

2 试验部分

2.1 主要仪器与试剂

102G 气相色谱仪主机(上海分析仪器厂), SL-2 型离子计(苏州市计量仪器实验厂), 氯离子选择电极(江苏电分析仪器厂), 气液分离柱和测定池(自己研制)。

1×10^{-4} mol 氯化钠溶液;所用有机氯标准溶液为色谱纯,用 $60-90^\circ\text{C}$ 沸程的石油醚配制。

2.2 色谱条件

色谱柱: $\phi 4 \times 2000\text{mm}$ 的玻璃柱,固定相: 1.5% OV-17 + 2.0% QF-1/Chromosorb W-AWDMCS, 80-100 目;柱温 185°C ; 气化温度 200°C ; 氢化温度 900°C ; 氢气流速 $40\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 氯离子吸收液流速 $0.6\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 记录仪量程 1—2 mV。

3 结果与讨论

3.1 氢化管

有机氯样品经色谱柱分离后进入氢化管,在氢化管中有机氯样品氢化效率的高低与氢化管的材质、形状和催化剂有关,并直接影响到最小检出量。

用火焰光度检测器时,采用的氢化管制作较难,特别是管身部分内径较大,氢化效率受到

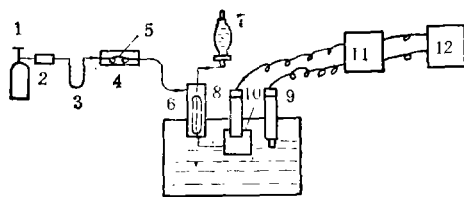


图1 实验装置

1. 氢气钢瓶 2, 3. 气相色谱部分 4. 管式电炉 5. 氢化管 6. 气液分离柱 7. 贮液瓶 8. 离子选择电极 9. 甘汞电极 10. 测定池 11. 离子计 12. 记录仪

测。检测信号用反对数转换电路的离子计检出,并输入记录仪。峰面积与测定物的浓度成线性关系。

实验装置见图 1^[1]。

影响。

文献[2,3]采用内径 0.5mm, 长 2m 的铂管作为氢化管, 氢化效率较佳, 而且要求的氢化温度稍低, 但铂管过于昂贵。

本实验采用内径 0.8mm, 长 1.24m 的石英管制成螺旋形作为氢化管, 氢化管中装有铂丝作为催化剂。该氢化管比文献[3]的氢化管制作方便, 氢化效率高; 比文献[2,3]的氢化管的来源方便, 而且价格低廉。

3.2 氢化管的温度

有机氯样品在氢化管中的转化效率除了与氢化管的形状、材质、催化剂有关外, 还与温度有关。在不同的氢化温度下, 进入相同量的四氯化碳的实验结果见表 1。

表 1 氢化温度实验结果

温度 (°C)	峰面积 (mm ²)	温度 (°C)	峰面积 (mm ²)
400	27	750	495
450	48	800	505
600	336	900	522
650	474	950	525

实验结果表明, 四氯化碳在 400—450°C 的响应值随温度的升高而增大; 在 450—650°C, 四氯化碳的响应值急剧增大; 在 650—900°C, 四氯化碳响应值的速度逐步减缓; 在 900—950°C, 四氯化碳的响应值基本持平。根据实验结果, 本实验选用 900°C 作为氢化温度。

3.3 气液分离柱

气液分离柱是将待测的氯化氢气体完全吸收并与其他气体分离的装置。

文献[2,3]使用的玻璃分离柱, 吸收液不是直接流入分离柱下部的输液管, 而是被喷到分离柱的胖肚部位, 然后顺着壁慢速流向分离柱下部的输液管。此种分离柱要求吸收液流速快, 以避免测定池中产生气泡, 并有轻微的脉冲, 使基线噪音增大, 影响了检出下限。

本实验采用的气液分离柱有一软塑料引流管(见图 2)。引流管从上到下逐渐剪尖, 这样即增长了气液吸收的距离, 达到完全吸收的目的, 气液也能够很好地分离, 而且吸收液能够顺

着引流管直接流向测定池的输液管, 吸收液的速度快于文献[2,3], 缩短了测定时间。

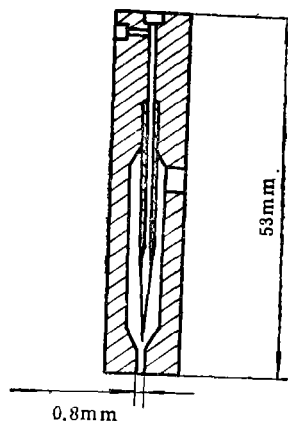


图 2 气液分离柱

3.4 吸收液的输送

能否低速而稳定地输送吸收液是影响测定的精密度和检出下限的重要因素。

文献[2,3,4]采用蠕动泵输送吸收液。在低速输送溶液时, 容易产生脉冲和气泡, 所以必须增加缓冲管来减轻溶液的脉冲。

本实验采用溶液差来取代蠕动泵输送溶液, 输液管中无脉冲和气泡产生, 流速能低速而稳定运行, 并节省资金和设备。

3.5 吸收液与测量

选择合适的吸收液有利于提高测定的稳定性和改善检出下限。

在测定有机氯时, 碳酸钠 (1×10^{-4} mol) 吸收液配制简单, 但测定的稳定性和检出下限都不理想。氯化钠吸收液有利于提高测定的稳定性和降低检出下限。

氯电极电位与吸收液中的氯离子活度关系为:

$$E_1 = K - S \log a_{\text{Cl}^-} \quad (1)$$

当有机氯样品氢化后产生的氯化氢被吸收液吸收, 氯电极电位与氯离子的活度关系为:

$$E_2 = K - S \log \frac{a_{\text{Cl}^-} V_1 + a_{\text{Cl}^-} V_2}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

式中, K 为常数, S 为斜率, a_{Cl^-} 为吸收液中氯离子活度; V_1 为吸收液在测定池中的体积; a_{Cl^-} 为有机氯样品氢化后产生的氯离子活度; V_2 为

有机氯样品氢化后的体积。

有机氯样品氢化后的气体体积被吸收液吸收后,对吸收液体积增减无影响,所以 E_2 可用下式表示:

$$\begin{aligned} E_2 &= K - S \log \frac{a_s V_s + a_x}{V_s} \\ &= K - S \log \left(a_s + \frac{a_x}{V_s} \right) \quad (3) \end{aligned}$$

氯化氢吸收前后的电位差为:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_1 - E_2) \\ &= -S \log a_s + S \log \left(a_s + \frac{a_x}{V_s} \right) \\ &= S \log \left(1 + \frac{a_x}{a_s V_s} \right) \end{aligned}$$

样品中氯离子活度与氯电极电位 ΔE 和吸收液中的氯离子活度、体积关系为:

$$a_x = a_s V_s [\text{Antilog}(\Delta E/S) - 1]$$

在实验中控制溶液的离子强度,可用浓度 mol 代替活度 a 。

被测氯离子浓度与 $\Delta E/S$ 的反对数成线性关系,应用反对数转换器可以方便地得出氯离子的浓度值。

使用目前市售的氯离子选择电极, $1 \times 10^{-5} \text{mol}$ 的氯化钠吸收液虽然检出下限低,但测定的稳定性较 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的氯化钠吸收液差,所以实验选用 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的氯化钠作为吸收液。

(上接第 31 页)

表 6 CA 球和 PVA 球的适宜包埋条件

包埋剂	包埋剂浓度 A(%)	包泥量 B	交联时间 C(h)	交联剂浓度 D(%)
海藻酸钠	3	1:2	24	4
PVA	10	1:1	24	饱和

的 TOC 去除效率高于 PVA 球,但在高负荷下, PVA 球的 TOC 去除效率高于 CA 球。

(3) PVA 球的强度及稳定性高于 CA 球。

综上所述,考虑到固定化小球应能在废水处理中长期连续使用,以使整个废水处理系统经济、实用, PVA 是较合适的固定化微生物包

3.6 检出下限、精密度和线性范围的测定

以 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 氯化钠作为吸收液,流速 $0.6 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 氢气流速 $40 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 汽化室、色谱柱、氢化管温度分别升到 200°C 、 185°C 和 900°C , 测定了 γ -六六六、三氯甲烷和四氯化碳。检出下限分别为 $2.6 \times 10^{-10} \text{mol}$; $1.8 \times 10^{-10} \text{mol}$; $1.0 \times 10^{-10} \text{mol}$ 。在同一条件下多次测量同一浓度的 γ -六六六,其峰面积 (mm^2) 测定值为 43.5, 45.0 ($\times 2$)、45.0、42.0、46.0, 平均值为 44.5, 标准偏差为 1.50, 相对标准偏差为 3.4%。 γ -六六六的线性范围为 2.6×10^{-10} — $9.8 \times 10^{-10} \text{mol}$ 。

4 结论

氯离子选择电极作为气相色谱的检测器测定有机氯,具有设备简单,运行稳定性好,灵敏度和精密度较高,线性范围较宽,不受微量水分干扰等优点。并且能够通过很方便地更换不同种类的离子选择电极,测定含有相应元素的有机化合物,为扩大气相色谱的应用范围提供了一条价廉和简便的途径。

参 考 文 献

- 1 陈小明、孔振芳、刘均凯. 理化检验. 1990, 26(5): 264
- 2 T Kojima et al. Anal. Chim. Acta. 1978, 101(2): 273
- 3 T Kojima et al. Talanta. 1972, 19(4): 539
- 4 濑尾義光, 分析化学(日). 1988, 37(1): 5

埋剂。但其传质性能欠佳,需进一步改善。CA 球的主要缺点是强度及稳定性不够,必须改善加强后,才能长期应用于废水处理中。

参 考 文 献

- 1 Steven F Karel et al. Chem. Eng. Sci. 1985, 40(8) 1321
- 2 陈驹声等. 固定化酶理论和应用. 北京: 轻工业出版社, 1987: 150
- 3 郭杰炎等. 微生物酶. 北京: 科学出版社, 1986: 181
- 4 Martinse A et al. Biotechnol. Bioeng. 1989. 30: 79.
- 5 Lim F et al. Sci. 1980, 210: 908
- 6 北京市政设计院主编. 给水排水手册——第 5 册(城市排水). 北京: 建筑工业出版社, 1985: 208
- 7 林德光. 生物统计的数学原理. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1982: 335

phic denitrification causes high sulfate content in the treated water.

Key words: drinking water, nitrate, ion exchange, denitrification.

Influence of Wastewater from Oil Refinery on Species and Biomass of Microzoon in Rootzone of Waterhyacinth. Yang Liuyan, Zhang Xuemei (Nanjing Combined Environmental Engineering Company, Nanjing 210029): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 67—70

There are lots of biological species in rootzone of waterhyacinth, which can purify wastewater from oil refinery. Rootzone of waterhyacinth is an ecological subsystem. There are 20 microzoon species including 13 protozoa, 3 rotifer and 4 others. The main species are *Vorticella convallaria*, *Rotaria rotatoria* and *Lepadella patella* with percentages of 18.5%, 17.5% and 34.5%, respectively. The longer retention time of the wastewater is in the oxidation pond, the more species and the bigger population of microzoon in rootzone of waterhyacinth. The total biomass increases along with wastewater flow. The maximum value of the population is 1.91×10^7 ind./m². There is no microzoon except *Englena* which is an autotrophic organism in control pond. Increase of retention time of wastewater is beneficial to biomass of microzoon and has no effect on the content of aerobic and facultative aerobic microbes in oxidation pond.

Key words: oxidation pond, microzoon, waterhyacinth purification.

Simultaneous Determination of Plutonium and Uranium in Environmental Samples. Jiao Shufen et al. (Liaoning Institute of Labour Hygiene, Shenyang 110005): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 71—74

Plutonium and uranium in a plant sample ash was simultaneously determined studied by using anion exchange resin columns, and concentrated hydrochloric acid and nitric acid. At the final stage of the determination of the nuclides, each of them was

electrodeposited together with a little amount of molybdenum carrier onto a stainless steel plate and measured by α -ray spectrometer. The recoveries of uranium and plutonium from the plant samples determed by adding internal standard ²³⁶Pu was 100% and 63%, respectively.

Key words: plutonium, uranium, anion exchange resin, α -ray spectrometer.

Determination of Organic Chlorine by Gas Chromatography with Ion Selective Electrode. Chen Xiaoming, Kong Zhenfang et al. (Xiangtan Municipal Environmental Monitoring Station, Xiangtan 411104): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 75—77

Using chlorine ion selective electrode as the detector of gas chromatograph, r-BHC, CH₂Cl₂ and CCl₄ were determined with the detection limits of 2.6×10^{-10} , 1.8×10^{-10} and 1.0×10^{-10} mol, respectively. Relative standard error for r-BHC determination was 3.4% and linear range is 2.6×10^{-10} — 9.8×10^{-7} mol.

Key words: gas chromatography, ion selective electrode, organic chlorine.

The Determination of Trace Arsenic in Wastewater with a Inductive Kinetic Spectrophotometric Method. He Ronghuan, Wang Jianhua. (Chemistry Department of Yantai Teacher's College 264000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 78—81

A kinetic spectrophotometric method for the determination of trace arsenic was proposed based on the inductive effect of As(III) on the Cr(VI)-Fe(phen)³⁺ redox reaction in acidic medium. The optimal conditions were established as: [Cr(VI)] = 2.2×10^{-4} mol/L; [Fe(II)] = 1.2×10^{-4} mol/L; [phen]/[Fe(II)] = 5.6; pH 1.2; and wave length 512nm. The calibration curve was linear for a As(III) concentration range of 0—3.0 μ g/ml and the detection limit was 0.01 μ g/ml As(III). The method have been satisfactorily used in the determination of arsenic in industrial wastewater. The recovery was 95.8%, and relative standard deviation was 3.78%.