

液上气相色谱法测定水中硝基苯

韩长绵

(湖北省环境保护研究所)

摘 要

本文采用液上气相色谱法测定水中硝基苯, 5 μ l进样量的最低检出浓度为0.1mg/l, 1ml进样量的最低检出浓度为1 μ g/l, 在0.04—5.2mg/l浓度范围内, 六次测定的相对标准偏差小于3.5%。应用本法可测定地面水及工业废水中的硝基苯, 测定成份复杂工业废水中的硝基苯, 与其它方法相比, 本法较为简单。

水中硝基苯的测定, 一般采用有机溶液萃取法和蒸馏-萃取法^[1,2]。但是, 在操作过程中, 人体接触和吸入有机溶剂和硝基苯的机会较多, 影响人体健康。本文根据硝基苯易随水蒸汽蒸发的特点, 采用液上气相色谱法测定水中的硝基苯, 方法简便、快速、灵敏, 而且应用范围也广, 适用于工业废水和地面水中浓度相差几个数量级硝基苯的测定。

实 验 部 份

1. 仪器与试剂

GC-7AG气相色谱仪(岛津), 配以电子捕获检测器。

丙酮, 分析纯(上海溶剂厂); 无水硫酸钠, 分析纯(上海试剂四厂); 硝基苯标准样品, 色谱纯(上海试剂一厂), 用丙酮配成3600mg/l的贮备液(于冰箱中4℃保存), 备用。

2. 色谱条件

色谱柱为长2m, 内径3mm玻璃柱, 以5%FFAP涂于Chromosorb W HP(80—100目)载体上, 检测器温度200℃, 汽化室温度200℃, 柱温160℃, 载气流速, 30ml N₂/min, 纸速2.5mm/min, 进样量5 μ l。

3. 操作步骤

3.1 纯水的空白测定

将纯水充满气液平衡瓶, 以衬有硅胶衬垫的瓶盖拧紧。插入一长针头至40ml刻度线, 另插入短针头输入1.3atm高纯氮气, 使水从长针头排出。当液面降至40ml刻度线时(此时气液体积分别为20ml和40ml), 停止充气。将气液平衡瓶放入40℃恒温水

浴中平衡 40min, 用经 40℃ 预热的微量注射器抽取液上气体 5 μ l 注入色谱仪, 进行测定。

3.2 校准曲线的绘制

取气液平衡瓶若干个, 注满纯水 (60ml), 用微量注射器分别吸取硝基苯标准贮备液 6, 12, 24, 48, 72 和 96 μ l, 注入各气液平衡瓶水样中, 配成硝基苯标准工作液, 然后进行色谱测定, 其校准曲线如图 1 所示。

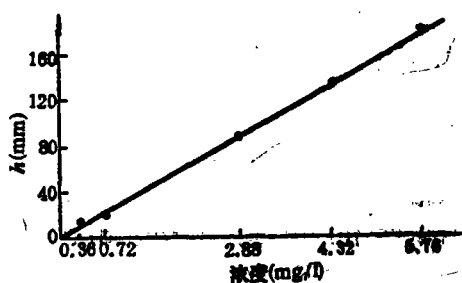


图 1 硝基苯浓度-峰高校准曲线
Fig. 1 Nitrobenzene concentration-peak height curve

结果与讨论

1. 气液体积比

取相同水样, 分别以 1:2, 1:1, 2:1 的气液体积比进行测定, 其峰高分别为 106, 97, 80mm。本法选取气液体积比为 1:2。为保证测定的准确性, 气液平衡管的体积和刻度线应一致。

2. 水中含盐量

取相同水样, 分别加入相当于水样重量 (%) 0, 0.5, 1.0, 2.0 的无水硫酸钠, 测得峰高分别为 61, 85, 102, 114mm。在水体中加入电解质, 能降低有机物在水中的溶解度, 从而提高方法的灵敏度。

由于废水中可能存在未知浓度的盐类, 如果用纯水进行校正, 则可能造成误差。因此, 进行工业废水测定时, 应采用加大峰高的技术来解决, 在测定条件相同的情况下, 采用添加或不添加硝基苯标准品的方法来分析, 样品中硝基苯的含量, 用添加已知量硝基苯所引起的峰高增加来进行计算。

3. 平衡温度

在 25, 40 和 55℃ 平衡温度下, 同一水样的色谱峰高分别为 105, 127 和 152mm。提高平衡温度, 有利于硝基苯的检出; 但温度过高, 水蒸汽分压急剧增加, 对测定不利。本文选用 40℃。

4. 液上气体压力

液上气体压力对测定结果有很大的影响, 当液上压力为 1.0, 1.3, 1.6atm 时, 峰高变化为 136, 101, 61mm, 这是因为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, 导致待测组份分压降低。液上总压愈大, 膨胀后待测组份的分压愈低, 色谱响应愈小。本文选用 1.3atm。

5. 平衡时间

图 2 为不同平衡时间的测定结果。实验表明, 初始温度为 4℃ 的样品在 40℃ 水浴中放置 40min, 硝基苯在气液两相达到平衡。本文选择 40min。

6. 方法的精密度

用两种水样, 分别进行六次平行测定(表1), 结果表明, 本方法具有较高的精密密度。

7. 最小检出浓度

以基线噪音3倍峰高所对应的硝基苯水样浓度, 作为硝基苯的最小检出浓度。在上述操作条件下, $5\mu\text{l}$ 进样量的最小检出浓度为 0.1mg/l , 浓度上限高于 5.7mg/l

(工业废水中最高允许排放浓度为 5mg/l); 用 1ml 的进样量, 方法的最小检出

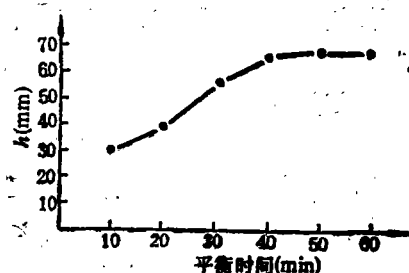


图2 平衡时间-峰高图

Fig. 2 Equilibrium time-peak height

表1 水中硝基苯精密测定结果 (mg/l)

Table 1 Precision of determination of nitrobenzene in water

序 号	结 果	测 定 次 数						$\bar{X}$	S	C·V(%)
		1	2	3	4	5	6			
1		0.94	0.96	0.88	1.0	0.88	1.08	0.96	0.08	8.3
2		5.18	5.62	5.94	5.54	5.22	5.54	5.50	0.28	5.1

浓度可达 $1\mu\text{g/l}$ (地面水中最高允许浓度为 $50\mu\text{g/l}$, 按硝基氯苯标准)。

8. 和有机溶剂萃取法的比较

用液上空间法和有机溶剂萃取法对同一水样进行测定, 硝基苯的含量分别为 11.1mg/l 和 12.0mg/l , 没有显著的差异。

在含有硝基苯的工业废水中, 常含有多种成分复杂的未知物, 含量较高。在用有机溶剂萃取法进行测定时, 色谱峰多, 分析时间长(图3); 同时, 还能污染电子捕获检测器, 有时产生乳化现象, 使分析无法进行。蒸馏-萃取法具有一定优点, 但操作复杂, 组份也容易损失。而液上气相色谱法和上述方法比较, 不仅简化了操作过程, 也能避免或减少上述弊端。从而加快了分析的速度(图4)。

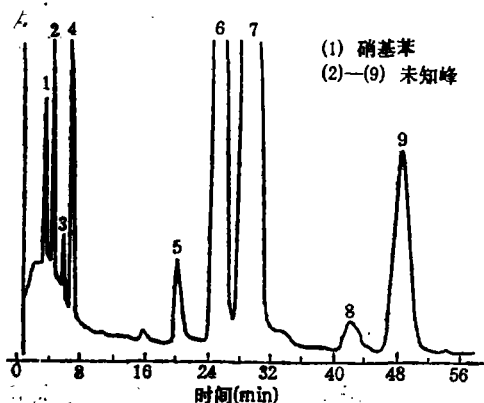


图3 制药厂废水色谱图(萃取法; 进样 $2\mu\text{l}$)
Fig. 3 Chromatogram of wastewater (extraction)

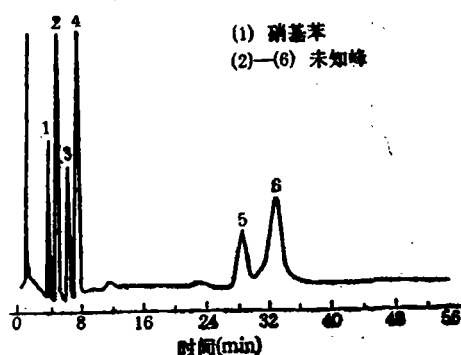


图4 制药厂废水色谱图(液上空间法, 进样 $2\mu\text{l}$)
Fig. 4 Chromatogram of wastewater (Head-space gas chromatography)

参 考 文 献

- [1] 中国科学院环境化学研究所, 1977. 环境污染分析技术资料汇编. 北京, 中国建筑工业出版社, 228—234
[2] 卢大远、龚淑贤、谢昉, 1987. 气相色谱法测定水中硝基苯类化合物. 中国环境监测, 3(1):171—177

1987年3月11日收到.

DETERMINATION OF NITROBENZENE IN WATER BY HEADSPACE GAS CHROMATOGRAPHY

Han Changmian

(Hubei Provincial Institute of Environmental Protection)

ABSTRACT

A headspace gas chromatographic method for determining nitrobenzene in water has been developed. For a sample of 5 μ l injected, the detection limit of the method was 0.5mg/l, with a relative standard deviation of less than 8.3%. The detection limit was found to be 1 μ g/l for a sample of 1ml injected. The headspace-GC method is rather rapid and convenient especially for nitrobenzene-containing wastewater of complicated composition.