

气相色谱法测定废水中苯胺类化合物

邓延慧¹, 夏明芳¹, 王志良¹, 王建秋², 邱阳¹

(1. 江苏省环境科学研究院, 江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036;

2. 江苏省环境应急与事故调查中心, 江苏 南京 210036)

摘要:建立了气相色谱测定废水中 5 种苯胺类化合物的方法, 优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 100 mg/L 之间线性关系良好, N,N - 二甲苯胺、苯胺、对甲苯胺、间甲苯胺、邻甲苯胺的检出限分别为 0.004 mg/L、0.002 mg/L、0.013 mg/L、0.008 mg/L、0.007 mg/L, 实际废水样品测定的 RSD 1.5%, 加标回收率为 93.8% ~ 99.5%。

关键词:苯胺类化合物; 气相色谱法; 废水

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2008)01-0035-02

Determination of Aniline Compounds in Waste Water by GC

DENG Yan-hui¹, XIA Ming-fang¹, WANG Zhi-liang¹, WANG Jian-qiu², QIU Yang¹

(1. Jiangsu Academy of Environmental Science, Key Laboratory of Jiangsu Environmental Engineering,

Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Jiangsu Emergency and Accident Investigate Center of

Environment, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The method was established for determination of five kinds of aniline compound in waste water by GC. The analytical parameters were optimized and the good linearity was achieved in the range from 0 mg/L to 100 mg/L. The detection limits of N, N-dimethyl aniline, aniline, p-toluidine, o-toluidine, m-toluidine were 0.004 mg/L, 0.002 mg/L, 0.013 mg/L, 0.008 mg/L, 0.007 mg/L separately, RSD of wastewater samples 1.5%, recoveries 93.8% ~ 99.5%.

Key words: Aniline compounds; Gas chromatography; Wastewater

苯胺类化合物广泛应用于化工、印染和制药等工业生产, 是合成药物、染料、杀虫剂、高分子材料、炸药等的重要原料之一^[1-2]。苯胺类化合物对人体具有致癌和致突变作用, 是重要的水环境质量指标, 目前多采用液相色谱法^[3]和 N - (1 - 萘基) 乙二胺偶氮光度法^[4]测定。采用液相色谱法能将苯胺类各物质分离, 但会受水体中酚类化合物干扰, 且流动相为甲醇, 分析成本较高; 采用 N - (1 - 萘基) 乙二胺偶氮光度法只能测定苯胺及其芳香苯胺类化合物的总量, 且方法受物质吸光度的影响, 稳定性较差。有报道改用甲萘酚为偶联剂, 硼砂 - 氢氧化钠为缓冲剂, 同时将偶合反应的 pH 值由标准法的酸性改为强碱性 (pH 值为 12), 试验快速、稳定^[5], 但仍然只能测定总量。今采用气相色谱法测定废水中 5 种苯胺类化合物, 降低了分析成

本, 操作简便, 分离效果好, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪, 配氢火焰离子化检测器 (FD), 美国 Agilent 公司; SGE AC - 5 石英毛细管柱 (30 m × 0.22 mm × 0.25 μm)。1 000 mg/L 苯胺类化合物混合标准贮备液: 准确称取 N,N - 二甲苯胺、苯胺、邻甲苯胺、对甲苯胺、间甲苯胺标准物质各 100 mg, 用二氯甲烷定容至

收稿日期: 2007 - 09 - 20; 修订日期: 2007 - 12 - 13

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2005439); 江苏省科研条件与设备专项基金资助项目 (BM2006516)

作者简介: 邓延慧 (1966—), 女, 江苏南京人, 工程师, 大学, 从事水污染防治技术研究、环境监测和环境影响评价工作。

100 mL,于冰箱中保存,一个月内有效;二氯甲烷、N,N - 二甲苯胺、苯胺、邻甲苯胺、对甲苯胺、间甲苯胺均为色谱纯。

1.2 色谱条件

柱温 150 ;进样口温度 280 ;检测器温度 300 ;载气氮气流量 1.5 mL/min;氢气流量 30 mL/min;空气流量 300 mL/min;尾吹气流量 28.5 mL/min;分流比 10:1。

1.3 样品采集与保存

采集 1 000 mL 水样,贮存于棕色玻璃瓶中。水样中的苯胺类化合物易降解,应尽快测定,若不能及时测定,应将样品保存在 4℃ 冰箱中。采集的样品应在 24 h 内萃取,萃取后的样品在 40 d 内分析。

1.4 样品制备

取 100 mL 水样,加入 10 mL 二氯甲烷,于 MMV - 1000W 分液漏斗振荡机上振荡萃取 2 min 后,取下层萃取液用无水硫酸钠过滤脱水,再用 K - D 浓缩器浓缩至 0.5 mL 左右,用二氯甲烷定容至 1 mL,待色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱图

在上述色谱条件下,5种苯胺类化合物得到了较好分离,出峰顺序依次为 N,N - 二甲苯胺、苯胺、对甲苯胺、间甲苯胺、邻甲苯胺。5种苯胺类化合物色谱峰见图 1。

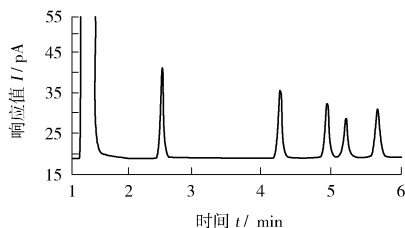


图 1 苯胺类化合物色谱峰

2.2 标准曲线与方法检出限

用二氯甲烷将苯胺类化合物混合标准贮备液配置成 0 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 标准溶液系列,在上述色谱条件下测定,以质量浓度为横坐标,峰面积 A 为纵坐标,绘制标准曲线,结果见表 1。

在上述色谱条件下,以 2 倍基线噪声作为水样方法检出限,见表 1。

表 1 苯胺类化合物标准曲线与方法检出限

化合物	回归方程	相关系数 r	检出限 / (mg · L ⁻¹)
N,N - 二甲苯胺	A = 1.937 - 0.897 7	0.999 9	0.004
苯胺	A = 1.906 - 0.458 6	0.999 9	0.002
对甲苯胺	A = 1.698 - 2.316	0.999 7	0.013
间甲苯胺	A = 1.751 - 1.533	0.999 8	0.008
邻甲苯胺	A = 1.782 - 1.289	0.999 8	0.007

2.3 精密度与加标回收试验

取 100 mL 废水样平行测定 6 次,同时在水样中加入 5 种苯胺类标准物质各 0.04 mg 作加标回收试验,结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果 (n = 6)

化合物	水样测定值 / (mg · L ⁻¹)	加标后测定值 / (mg · L ⁻¹)	回收率 / %	RSD / %
N,N - 二甲苯胺	0.080	0.473	98.2	0.6
苯胺	0.082	0.475	98.2	1.5
邻甲苯胺	0.086	0.484	99.5	0.3
对甲苯胺	0.074	0.449	93.8	1.3
间甲苯胺	0.082	0.470	97.0	1.3

3 结语

采用气相色谱法测定废水中 5 种苯胺类化合物,各物质分离效果良好,不受酚类及其他物质干扰,方法简便快速,精密度和准确度均符合要求。在测定中应注意: 萃取液在浓缩后的最终定容体积不宜少于 0.5 mL,否则会造成苯胺类化合物的回收率较低; 苯胺应为无色透明液体,如色泽变黄则应重新蒸馏后使用。

[参考文献]

[1] 袁飞,邢瑞乐. 国产 NEDA 试剂测定苯胺及 pH 调节 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16 (2): 34.
 [2] 陆妙琴,王泾阳. 干扰曲线扣除法测定废水中苯胺类和硝基苯类 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (6): 26 - 27.
 [3] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 598 - 601.
 [4] 国家环境保护总局. GB 11889 - 89 水质 苯胺类化合物的测定 N - (1 - 萘基)乙二胺偶氮分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
 [5] 赵文成. 工业废水中苯胺测定方法改进的探讨 [J]. 福建轻纺, 2001 (8): 5 - 10.