

F-HZ-HJ-SZ-0002

工业废水—总硝基化合物的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于梯恩梯生产废水及排放废水中的一硝基甲苯、二硝基甲苯、三硝基甲苯及其异构物等主要硝基化合物测定(不包括硝基化合物的盐)。

总硝基化合物系指废水中所含的一硝基甲苯、二硝基甲苯、三硝基甲苯及其异构物等主要各硝基化合物含量的总和。

气相色谱法是测定废水中几种主要硝基化合物含量的总和,称为总硝基化合物。分光光度法是测定废水中三硝基化合物(以2,4,6-三硝基甲苯计)和一硝基化合物、二硝基化合物(以2,4-二硝基甲苯计)两者相加的硝基化合物。

2 原理

2.1 在硅藻土类(Celite)担体表面上涂有15%的SK-30固定液的分离柱,在一定的操作条件下,由于各化合物随载气向前移动时在气液两相中的分离系数不同,各化合物流出的时间不同,用氢火焰鉴定器,按外标法测定各硝基化合物的含量。

2.2 当废水中有三硝基苯甲酸和三硝基苯共存时,由于三硝基苯甲酸在加热反应时脱羧和三硝基苯峰同占一个位置不能分离,为分别测定三硝基苯甲酸和三硝基苯的含量,应用两种溶剂系统萃取分别测出其浓度。三硝基苯甲酸和三硝基苯均可被乙酸乙酯和苯萃取,而二硫化碳-二氯甲烷混合萃取剂只能萃取三硝基苯。如果废水中不含有三硝基苯甲酸时,用混合萃取剂萃取一次,不经浓缩即可完成对各硝基化合物组分的测定。

2.3 本法最小检测浓度见表1。

表1

名 称	最 小 检 测 浓 度 (mg/L)
一硝基苯	0.005
邻位硝基甲苯	0.006
对位硝基甲苯	0.012
2, 6-二硝基甲苯	0.015
2, 4-二硝基甲苯	0.050
2, 4, 6-三硝基甲苯	0.020

3 试剂

本法所用试剂,除指明者外,均为分析纯。

- 3.1 二硫化碳。
- 3.2 二氯甲烷。
- 3.3 三氯甲烷。
- 3.4 乙酸乙酯。
- 3.5 苯。
- 3.6 硝基甲烷。
- 3.7 二硫化碳-二氯甲烷混合萃取剂:混合比为9:1(V/V)。
- 3.8 固定液:SE-30。
- 3.9 担体: Celite 60~80目。
- 3.10 各种硝基化合物标准样品。

4 仪器

除一般通用化学分析仪器外,应具备:

4.1 气相色谱仪：带有氢火焰鉴定器。

4.2 微量注射器：1、10 μ L。

5 标样制备

5.1 混合水标样的配制(A液)

用于废水中不含有三硝基苯甲酸的水标样的配制：称取 0.002~0.003g 硝基苯，0.003~0.004g 邻位硝基甲苯，0.004~0.005g 对位硝基甲苯，0.009~0.01g 2, 6—二硝基甲苯，0.05~0.06g 2, 4—二硝基甲苯，0.025~0.03g 2, 4, 6—三硝基甲苯 (均精确至 0.0001g)；加入浓硫酸 2~3mL，搅拌使完全溶解，小心地移入装有蒸馏水的 1000mL 容量瓶中，完全溶解后稀释至标线，放暗处备用。此溶液含总硝基化合物约 0.1mg/mL。

5.2 混合标样的配制(B液)

用于废水中含有三硝基苯甲酸的标样的配制：称取 0.002~0.003g 邻位硝基甲苯，0.03~0.035g 对位硝基甲苯，0.01~0.015g 2, 6—二硝基甲苯，0.03~0.04g 2, 4—二硝基甲苯，0.03~0.035g 2, 4, 6—三硝基甲苯，0.04~0.045g 三硝基苯，0.04~0.045g 2, 3, 4—三硝基甲苯，0.03~0.04g 2, 4, 5—三硝基甲苯(均精确至 0.0002g)，以硝基甲烷溶于 25mL 容量瓶中，完全溶解后稀释至标线，备用。此溶液含总硝基化合物约 10mg/mL。

6 操作步骤

6.1 色谱柱的制备

称取为担体量 150g/L 的固定液 SE-30 和 10g/L 的硬脂酸，以三氯甲烷搅拌溶解后倒入称好并烘干的担体中，经浸泡放入水浴中使溶剂蒸发至干，再放入 110 $^{\circ}$ C 烘箱中烘干，冷后装入柱长 2m、直径 4mm 的不锈钢柱，在通氮气条件下逐步升温，连续加热至 48h 以上，老化至基线稳定。

6.2 测定条件

- 氢火焰检测器温度：250 $^{\circ}$ C；
- 色谱柱温度：200 $^{\circ}$ C；
- 汽化室温度：不高于 290 $^{\circ}$ C；
- 氮气流量：30~35mL/min；
- 空气流量：600mL/min；
- 氢气流量：35~40mL/min。

6.3 硝基化合物的保留时间 (见表 2)

6.4 标准工作曲线的绘制(例如，硝基化合物浓度在 1~10mg/L)

分别取水标样(A液)5、10、15、20、25、30mL 于各分液漏斗中，补加蒸馏水稀释至 200mL，加入混合溶剂 2 或 3mL，振荡 5min(排气 2~3 次)，放置待分离后放入贮存瓶，再多放出水液 1~2mL 封闭之。在规定的条件下，分别用微量注射器取下层萃取溶剂 2~4 μ L 注入汽化室，所测得的色谱峰高乘距离为纵坐标；各硝基化合物的含量(μ g)为横坐标，绘制标准工作曲线。

6.5 水样的测定

6.5.1 废水中不含有三硝基苯甲酸的水样

水中含硝基化合物小于 1mg/L 时，取水样 500mL，加混合萃取剂 3 或 5mL 萃取。

水中含硝基化合物在 1~10mg/L 时，取水样 200mL，加混合萃取剂 2 或 3mL 萃取。

水中含硝基化合物大于 10mg/L 时，取水样 100mL 或小于 100mL，加蒸馏水稀释至 100mL 或 200mL，加混合萃取剂 2mL 或 3mL 萃取。

根据水样的浓度范围取相同体积的水标样，按相同的条件萃取、进样、衰减测得峰面积，以外标法计算或查标准曲线求出浓度。

6.5.2 废水样中含有三硝基苯甲酸的水样

根据水样中硝基化合物的浓度，取 20~200mL，加乙酸乙酯(水样与溶剂比为 2:1, 5:1, 5:1)萃取 3 次，苯萃取一次(10:1)，将上述萃取溶剂合并在一起，在 60~70 $^{\circ}$ C 水浴上吹干，加硝基甲烷溶剂 1mL，至完全溶解后，放入贮存瓶中。取 1~2 μ L 注入汽化室分离测定。同时再

表 2 硝基化合物的保留时间

出峰顺序	硝基化合物名称	保留时间, s	相对保留时间	保留距离, mm	相对保留距离
1	苯胺	28	0.10	4.0	0.09
2	硝基苯	37	0.13	6.0	0.13
3	邻位硝基甲苯	48	0.17	7.7	0.17
4	间位硝基甲苯	57	0.20	9.2	0.20
5	对位硝基甲苯	62	0.22	9.3	0.20
6	对位硝基乙苯	88	0.31	14.3	0.31
7	对位二硝基苯	117	0.42	19.0	0.41
8	2, 6—二硝基甲苯	128	0.46	21.0	0.46
9	间位二硝基苯	128	0.46	21.0	0.46
10	2, 5—二硝基甲苯	149	0.53	24.5	0.53
11	2, 4—二硝基甲苯	170	0.61	27.6	0.60
12	2, 3—二硝基甲苯	170	0.61	27.6	0.60
13	3, 4—二硝基甲苯	209	0.74	33.8	0.74
14	二苯胺	241	0.86	39.7	0.86
15	三硝基苯	251	0.89	40.8	0.89
16	三硝基苯甲酸	251	0.89	40.8	0.89
17	2, 4, 6—三硝基甲苯	281	1.00	45.9	1.00
18	2, 3, 4—三硝基甲苯	372	1.32	60.8	1.33
19	2, 4, 5—三硝基甲苯	419	1.49	68.3	1.49
20	3, 4, 5—三硝基甲苯	503	1.79	82.0	1.79

取标准 B 液 1~2 L 注入汽化室分离测定。按此谱图作为外标法计算，求各组分浓度。当废水中三硝基苯甲酸和三硝基苯同时存在时，又有必要分别测定三硝基苯甲酸和三硝基苯的含量，应再另取水样，用混合萃取溶剂萃取，测定三硝基苯的含量。按式(4)求出两者含量。测得的一硝基化合物浓度及乙酸乙酯萃取测得的二硝基化合物、三硝基化合物浓度之和作为总硝基化合物浓度。

7 结果计算

7.1 查表法

7.1.1 废水中硝基化合物各组分浓度，按式(1)计算。

$$\text{硝基化合物 (mg/l)} = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中：m—由标准工作曲线查出相对应的含量，ìg；
V—取水样体积，mL。

7.1.2 废水中总硝基化合物浓度，按式(2)计算。

$$Y = \sum X \dots\dots\dots(2)$$

式中：Y—废水中总硝基化合物浓度，mg/L；
X—废水中各组分浓度，mg/L

7.2 外标法

7.2.1 废水中各组分浓度按式(3)计算。

$$X(\text{mg/l}) = \frac{W_1 \times V_1}{F_1 \times H_1 \times S_1} \times \frac{F_2 \times H_2 \times S_2}{V_3 \times \frac{V_2}{V_4}} \times 1000 \dots\dots\dots(3)$$

式中：W₁—标样浓度，mg/L；
V₁、V₂—标样和水样萃取液进样体积，ìL；

F_1 、 F_2 —标样和水样测得各组分峰高, mm;
 H_1 、 H_2 —标样和水样自出溶剂峰至出各组分峰高的距离, mm;
 V_3 —取水样体积, mL;
 V_4 —加混合溶剂或硝基甲烷体积, mL;
 S_1 、 S_2 : —测标样和水样时衰减;
 X —废水中各组分浓度。

7.2.2 废水中总硝基化合物浓度, 按式(2)计算。

7.3 三硝基苯甲酸浓度按式(4)计算。

$$c_{\text{TNBA}}(\text{mg/L}) = \sigma_1 - \sigma_2 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: c_{TNBA} —废水中三硝基苯甲酸浓度, mg/L;

σ_1 —乙酸乙酯萃取测定的三硝基苯甲酸和三硝基苯的含量, mg/L;

σ_2 —混合溶剂萃取测定的三硝基苯的含量, mg/L。

8 测定误差

8.1 浓度大于 1mg/l 时, 相对误差不大于 10%。

8.2 浓度在 1mg/L 以下, 相对误差不大于 15%。

9 注意事项

9.1 5.1 和 5.2 的标样配制应根据实际水污染物组分浓度, 配制相应范围的浓度, 不强求一致。

9.2 测定时严格控制在与标准工作曲线条件一致进行。

9.3 改变条件应重做标准工作曲线, 或取与水样相同浓度的标准溶液, 以外标法测定, 计算浓度。

9.4 当水样不能在 24h 内进行测定时, 必须加入硫酸调至 pH 为 3 以下。

10 参考文献

GB4919-85。