

监测与评价

高效液相色谱法直接测定废水中苯胺含量

李少飞,孙延康

(烟台市环境监测中心站,山东 烟台 264000)

摘要:建立了高效液相色谱直接快速测定废水中苯胺含量的分析方法。方法采用 C18 反相色谱柱(4.6×150 mm,5μm),流动相为甲醇:水=40:60 的混合液,流速 1.5 ml/min,波长为 280 nm。废水样品 1.0 ml 与甲醇 1.0 ml 混匀,过 0.45 μm 有机滤膜后直接进样,简化了前处理环节,减少废水采样体积和有机试剂的使用,回收率在 97.3%~101.9%,相对标准偏差小于 2%。

关键词:高效液相色谱;直接;废水;苯胺

中图分类号:X832

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2017)02-0063-02

DIRECT DETERMINATION OF ANILINE IN WASTEWATER BY HPLC

LI Shao-fei, SUN Yan-kang

(Yantai environmental monitoring center station, Yantai, Shandong, 264000, China)

Abstract: A rapid and direct analytic method has been established for the determination of aniline in wastewater by high performance liquid chromatographic. The samples were separated with a C18 column (4.6×150 mm, 5 μm). The mobile phase used MeOH-H₂O (40:60, v/v), at a flow-rate of 1.5 ml/min. The mixture of 1 ml wastewater and 1 ml methanol was filtered through a 0.45 μm membrane of organic and then direct analysis. The pre-processing program was simplified with less wastewater sample and organic reagent consumption. The recovery of aniline was 97.3%~101.9%, repeatability(RSD) of the method was generally less than 2%.

Key words: high performance liquid chromatographic; direct; wastewater; aniline

苯胺类化合物广泛应用于化工、印染、制药等工业,具有致癌和致突变的作用,它对环境造成的污染随着它的广泛应用而日趋严重,因此对这类化合物的监测已越来越受到重视,环保部已将其列入优先控制的污染物名单中^[1]。因此,严格控制废水中苯胺的含量具有重要意义。

国内采用的治理苯胺污水的方法有物理法^[2]、化学法^[3]、生化法^[4]等。大孔树脂吸附^[5-6]是很好的办法,具有成本低处理废水量大的特点,并可回收苯胺,为苯胺的治理开辟了新的途径和方法,因此

需要建立一套准确、快速的分析方法来配合苯胺废水处理工艺和废水处理达标情况的研究。

目前测定苯胺常采用分光光度法^[7]、电化学法^[8]、气相色谱法^[9-10]、液相色谱法^[11]等,其种分光光度法操作繁琐,干扰因素多,电化学法灵敏度不高,应用范围有限。气相色谱法和液相色谱法,前处理采用液液萃取,浪费人力和大量有机试剂,对人体有害。本文建立了高效液相色谱法直接快速分析废水中苯胺的含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

液相色谱仪(Agilent公司),苯胺标准溶液

收稿日期:2016-09-18

第一作者简介:李少飞(1983-),男,山东烟台,浙江理工大学,硕士,工程师,从事环境监测实验室分析工作。

(Accustandard 公司), 甲醇(HPLC 级别, Dikma 公司), 色谱柱 ZOBAX SB-C18(Agilent 公司), 滤膜(0.45 μm , Anpel 公司)

1.2 色谱条件

色谱柱: 4.6 \times 150 mm、5 μm , 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$, 检测波长: 280 nm, 流速: 1.5 ml/min, 流动相: 甲醇: 水=40:60, 进样量: 10 μl 。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线绘制

标样浓度: 100 mg/L, 稀释标准溶液, 配成含 5 个不同浓度的标准系列, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mg/L, 从低浓度到高浓度进样, 以浓度和峰面积绘制标准曲线。

1.3.2 样品制备

取苯胺生产废水, 静置, 用注射器抽取废水样品 1 ml 和甲醇 1 ml 混合, 直接过 0.45 μm 的有机滤膜, 待测。

2 结果与讨论

2.1 流动相选择

流动相是液相色谱分析方法的重要参数, 它能影响检测目标化合物的分离效果和灵敏度, 通过对不同配比的甲醇和水流动相为 80: 20, 60: 40, 50: 50, 40: 60, 30: 70 进行实验, 考虑到在保证分离的前提下分析时间尽可能短, 最终选择甲醇: 水=40: 60 为流动相配比, 流速 1.5 ml/min 为流动相条件, 苯胺的保留时间为 3.3 min, 其他物质的保留时间在 1.0 min 左右, 苯胺得到很好的分离, 废水样品分离谱图见图 1。

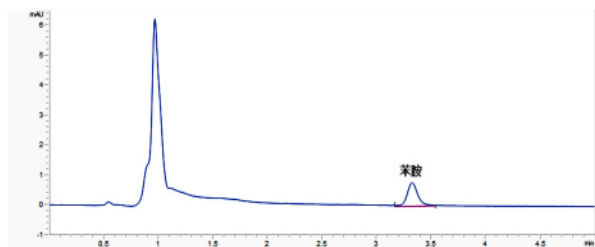


图 1 废水苯胺分离谱图

2.2 检测波长

在 180~310 nm 对苯胺进行扫描, 发现其最大吸收波长为 280 nm, 最终确定 280 nm 为检测波长。

2.3 线性范围和检出限

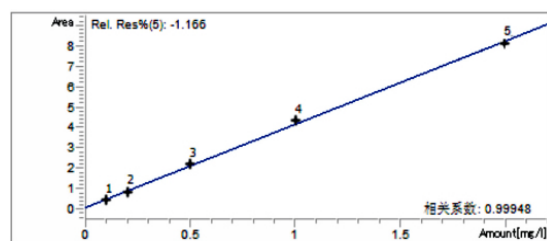


图 2 苯胺线性方程

对苯胺标准系列溶液进行测定, 取线性方程为: $y = 4.0908x + 0.0624$, 相关系数 $r = 0.9995$, 线性范围 0.1~2.0 mg/L, 当信噪比(S/N)为 3:1 的时候, 苯胺检出限为 0.016 mg/L。分光光度法有测定上限, 苯胺浓度过高的话, 样品需进行逐级稀释。高液相色谱对废水样品分析过程中, 可以提高标准曲线的线性范围, 直接测定, 线性范围较宽, 适合从低到高浓度废水的测定。线性方程见图 2。

2.4 样品分析

废水样品直接过水洗滤膜会产生吸附有一定损失, 回收率偏低, 水样与甲醇分别以 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 的体积比混匀后过有机滤膜测试, 确定水样与甲醇在 1:1 的体积比混匀情况下过膜, 回收率较高且合理, 按时间顺序每隔 4 h 对某化工厂苯胺生产废水进行采样, 进行样品处理, 每个样品液相色谱分别进行 5 次测定, 并进行了 3 个浓度的空白加标回收实验, 结果见表 1 和表 2。各时间段废水中苯胺的测定平均值为 0.671 mg/L, 相对标准偏差(RSD)在 0.57%~1.92%, 苯胺的回收率范围在 97.3%~101.9%。

表 1 实际废水样品测定结果(N=5)

实际样品序号	测定值 mg/L	RSD%
2:00	0.678	0.57
6:00	0.685	1.25
10:00	0.696	0.78
14:00	0.667	1.61
18:00	0.639	0.84
22:00	0.661	1.92

表 2 空白样品加标回收率

空白加标序号	加标量 mg/L	测定值 mg/L	回收率%
1	0.300	0.292	97.3
2	0.800	0.795	99.4
3	1.500	1.529	101.9

(下转第 22 页)

表2 废水处理设施运行效果

单位:mg/L

项目	均质池		催化氧化+氨氮吹脱		UASB		A/O 反应池		二沉池+多介质过滤器	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
COD (mg/L)	13600	11560	11560	4624	4624	693.6	693.6	104	104	93.6
去除率	15%		60%		85%		85%		10%	
氨氮	550	385	385	96	96	29	29	14.5	14.5	14.5
去除率	30%		75%		70%		50%		/	

4 结语

该富马酸生产企业废水采用“铁碳微电解+pH中和+固液分离+催化氧化+氨氮吹脱+厌氧+好氧”处理工艺进行治理是可行的,经过近一年的

运行表明,出水水质可达标排放。该废水处理设施的建设对于保护当地水资源,改善地表水域环境具有重要的意义。

(上接第64页)

3 结论

苯胺废水不处理直接排放,造成环境污染,采取处理工艺对苯胺进行回收,可以带来经济效益和避免资源浪费,处理达到污水综合排放标准才能排放,本方法采用废水样品直接进样,简化了前处理环节,减少了采样体积和有机试剂的使用,能准确、快速的进行废水中苯胺含量的测定,为苯胺回收工艺和废水处理达标情况提供准确数据。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法委员会. 水和废水监测分析方法 [M]. 中国环境科学出版社, 2002, (4)548-551.
- [2] 傅敏, 高宇, 王孝华等. 超声波讲解苯胺溶液的实验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3)402-404.

- [3] 黎凤娇, 赵海军, 王尚德. 工业苯胺废水的处理[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(1)42-43.
- [4] 朱靖, 许沪生. 生物膜电极法处理高浓度苯胺废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5) 308-311.
- [5] 张全兴, 黄杰, 裘兆蓉等. 树脂吸附法处理含苯胺工业废水的研究[J]. 离子交换与吸附, 1991, 7(6) 421-426.
- [6] 陶红, 周仕林, 高廷耀. 13X 分子筛处理含苯胺废水的实验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3) 408-411.
- [7] 陈海洋, 包淑珺. 重氮偶合分光光度法测定水中苯胺类的改进[J]. 污染防治技术, 2005, 18(5) 69-70.
- [8] 冯素玲, 王瑾, 樊静, 崔凤灵. 痕量苯胺的动力学荧光法测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(2) 249-251.
- [9] 高月翠, 李复志. 工业废水中苯胺、硝基苯的检测方法探讨[J]. 环境研究与监测, 2009, 22(1) 49-50.
- [10] 钟明, 孙成, 李想. 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3) 233-235.
- [11] 赵淑莉, 魏复盛, 邹汉法, 徐晓白. 高效液相色谱法测定废水中苯胺类化合物[J]. 色谱, 1997, 15(6) 508-511.