

热硝酸,待反应后缓慢滴入 25 毫升容量瓶中,用去离子水洗至刻度,摇匀,用原子吸收法测定,结果见表 3。

表 3 表明 DTC 树脂可用来吸附重金属离子,是一种良好的吸附剂。

三、小结

二硫代氨基甲酸大孔型螯合树脂,在 pH 5—8 溶液中,能定量吸附天然水中部分过渡

金属和重金属离子,并可与 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 分离,再用火焰原子吸收法测定 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} Cd^{2+} 可得到较满意的结果。

参 考 文 献

- [1] 陈义镛等,高分子通讯,6, 443(1982).
- [2] Barnes, R. M. et al., *Anal. Chem.*, **51**(7), 1065 (1979).

HPLC 快速测定污水中微量苯胺和苯并噻唑

周慕君 魏 佳

(兰州化工研究院)

高压法合成橡胶硫化促进剂 M 的生产过程中要排出大量污水,其中含有芳胺和苯并噻唑等化合物.由于芳胺及其衍生物有毒,对人体有致癌作用^[1],因此这类污水直接排入河流不仅污染环境,而且严重影响人体健康。

污水中微量苯胺的排放标准国内为每升 5 毫克,而苯并噻唑的排放标准至今国内外均无规定。

关于在促进剂 M 污水中,苯胺和苯并噻唑类化合物的高效液相色谱 (HPLC) 分析报道很少^[2,3]. 本方法是采用 HPLC 法直接分析污水中微量苯胺和苯并噻唑,方法简单,快速可靠.一次分析时间为 6 分钟.分析精度优于 $\pm 1\%$; 分析准确度为 $\pm 5\%$ 。

一、仪器与试剂

1. 仪器美国 Tracor-970A 型可变波长紫外检测器,池体积 8 微升;溶剂传递系统是 Tracor 950 型双柱塞泵,选用 Rheodyne-7125 型进样伐;日立-056 型双笔记录器,可变波长紫外检测器满刻度输出为 1 毫伏;记录纸速 5 毫米/分。

2. 试剂二次蒸馏水. 苯胺和苯并噻唑为分析纯. 甲醇使用前经蒸馏。

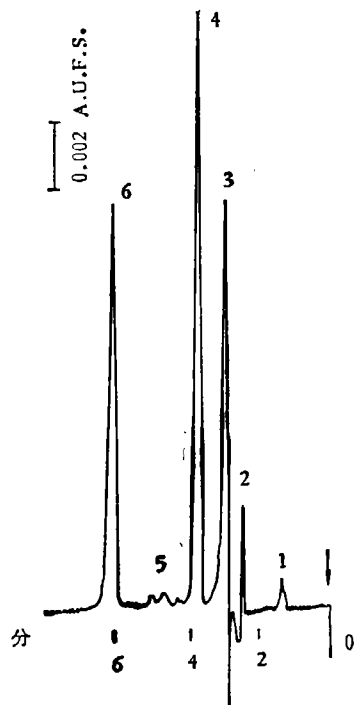


图 1 污水中 AN 和 BT 的 HPLC 分离。

操作条件柱-Zorbax-C₈, 250×4.6 (内径)毫米;
流动相 MeOH: H₂O = 68:32(体积比),流量: 1毫升/分,
检测器 UV220mμ; 进样量—2 微升。
峰序 1——未知; 2, 3——溶剂峰; 4——苯胺; 6——
苯并噻唑

3. 样品污水不经任何处理可以直接进样。若水中杂质含量过高可用流动相稀释或使用经过滤后的无水乙醇稀释。

4. 流动相配制甲醇和水按体积比混和。使用前必须充分脱气^[4]。

二、结果与讨论

图 1 和图 2 分别为促进剂 M 的污水在 Zorbax-C₈ 柱上的分离图和苯胺 (AN)、苯并噻唑 (BT) 标准试样的色谱分离图。

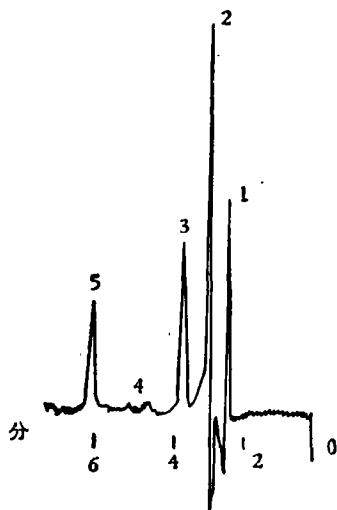


图 2 为标准试样色谱图。色谱条件同图 1

在该实验条件下, 苯胺和苯并噻唑有足够的分离度。在甲醇/水体系中, 调节流动相中甲醇浓度可以改变苯胺和苯并噻唑的保留值。减少甲醇浓度时, 分析时间延长。反之, 保留时间缩短。当甲醇浓度增至 75% 时, 使苯胺和溶剂峰之间分离度下降, 以致影响苯胺分析结果的可靠性。实验结果表明, 采用甲醇: 水 = 68:32 (体积比) 作流动相, 流量为 1 毫升/分, 在室温下苯胺、苯并噻唑和溶剂峰之间有最佳的分离。

波长选择 选择较高灵敏度的检测器可以提高分析数据的精密度, 可使污水中有害物质检测到最小浓度, 为此我们配制了一定浓度的苯胺和苯并噻唑乙醇溶液, 在不同波

长下进行色谱分析, 结果见图 3。

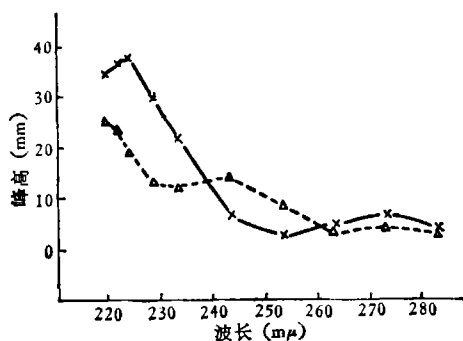


图 3 在 C₈ 柱上, AN 和 BT 浓度相同时, 其峰高与波长之间的关系

由图 3 可见, 在实验条件下苯胺和苯并噻唑 (它们的浓度均为 4.8×10^{-9} 克/微升) 的峰高随波长减小而增加; 即苯胺和苯并噻唑在较低紫外波长处具有较高的灵敏度。由实验结果表明, 苯胺在 220 毫微米处的峰高要比在 254 毫微米处的峰高增加十多倍。对苯并噻唑, 尽管波长变化对峰高增加不及前者显著, 但在 220 毫微米处的灵敏度比在 254 毫微米处增大 5 倍。为此选用波长为 220 毫微米。

定量校正曲线的制作纯度 98.17% 的苯胺和 98.16% 的苯并噻唑配制成七组不同浓度的乙醇标准溶液, 然后进行色谱分析, 其峰高与相应的浓度呈良好的线性关系, 见图 4。

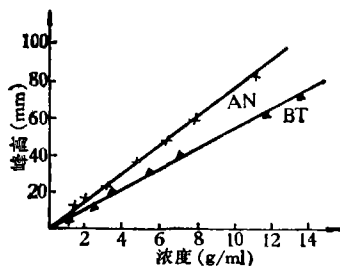


图 4 在 C₈ 柱上, AN 和 BT 的定量校正曲线。操作条件同图 1

准确度测试 配制七组不同浓度的苯胺和苯并噻唑的校正试样, 测量它们的峰高, 由

图 4 定量校正曲线查得相应的浓度,其结果列于表 1。

表 1 在 C_8 柱上 AN 和 BT 的实验结果与准确度

编号	名称	浓度 $1 \times 10^{-6} \text{g/ml}$	峰高* (mm)	测量值 ($1 \times 10^{-6} \text{g/ml}$)	偏差 ±	相对 误差 ±%
I	AN	1.18	9.0	1.17	0.01	0.8
	BT	2.82	14.2	2.70	0.12	4.3
II	AN	1.23	9.5	1.25	0.02	1.6
	BT	3.79	20.0	3.75	0.04	1.1
III	AN	1.85	14.0	1.83	0.02	1.1
	BT	4.70	24.0	4.50	0.20	4.3
IV	AN	2.20	17.0	2.23	0.03	1.4
	BT	5.55	31.2	5.80	0.25	4.5
V	AN	3.50	26.3	3.54	0.04	1.1
	BT	7.50	39.5	7.45	0.05	0.7
VI	AN	7.32	54.0	7.13	0.19	2.6
	BT	7.82	41.5	7.80	0.02	0.3
VII	AN	9.31	68.5	9.05	0.26	0.3
	BT	11.40	61.2	11.50	0.10	0.1

* 为二次峰高平均值。

由实验结果表明,苯胺和苯并噻唑在所测浓度范围内其峰高与浓度呈良好的线性关系。分析准确度优于 $\pm 5\%$ 。

在实验条件下,按下列方程分别计算出苯胺和苯并噻唑的最小检测浓度^[1]。

$$C_{\min} = \frac{5 \sqrt{2\pi} \cdot V_R \cdot R_n}{\sqrt{N} \cdot S \cdot v_i} \quad (1)$$

式中 $C_{\min}$ ——待测物质最小检测浓度(毫克/升);

V_R ——待测物质保留体积(毫升);

R_n ——检测器噪音(毫米);

N ——理论塔板数;

S ——检测器灵敏度(毫米·毫升/克);

v_i ——进样体积(毫升);

$\sqrt{2\pi}$ ——峰形变换因子。

由上述方程计算出水中苯胺和苯并噻唑的最小检出浓度分别为 0.01 毫克/升和 0.02 毫克/升。

三、结论

采用 Zorbax- C_8 柱,甲醇/水作流动相可以快速测定污水中微量苯胺和苯并噻唑。

在实验条件下,建立了苯胺和苯并噻唑浓度分别在 6×10^{-7} 克/毫升到 1×10^{-5} 克/毫升和 1×10^{-6} 克/毫升到 1.35×10^{-5} 克/毫升范围内它们的峰高与其浓度的定量校正曲线。

严格控制流动相中甲醇浓度以及脱气程度,才能使苯胺与溶剂峰之间得到良好的分离。

本文承刘文钦和张键同志校核特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Stelson, L. A. et al., *J. Chromatogr.*, **137**(2), 305 (1977).
- [2] Cox, G. B., *Ibid.*, **116**(1/2), 244—247 (1976).
- [3] Chowdhury, F. A., *Ibid.*, **170**, 73 (1979).
- [4] Snyder, L. R., *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 65 (1983).
- [5] Karger, B. L., *Anal. Chem.*, **46**(42), 1640 (1974).

环境信息

向阳污水场 COD 超标问题研究通过鉴定

中国科学院环境化学研究所和燕山石油化工公司于 1984 年 7 月 22 日在河北承德市召开向阳污水场 COD 超标问题研究科技成果鉴定会。参加会议的有来自北京、上海环保、市政设计和大专院校等有关单位的专业人员近 50 人。会议就向阳污水场出

水 COD 超标原因及各种防治对策进行了广泛的交流和讨论,在全面剖析的基础上,为解决 COD 超标问题指明了方向。本研究对于解决国内同类问题有一定参考意义和应用价值。

(本刊讯)