

分析与监测

高效液相色谱法测定工业废水中盐酸苯肼

赵学梅, 邵燕, 陆朝阳, 姚继伟, 曹欢, 樊健

(江苏南大金山环保科技有限公司, 江苏南京 210046)

[摘要] 通过实验建立了工业废水中盐酸苯肼的高效液相色谱分析方法。色谱条件为: Kromasil-C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱, 流速 1 mL/min, 柱温 30 ℃, 进样体积 10 μL, 流动相为 V(甲醇):V(8 mmol/L KH₂PO₄+4 mmol/L K₂HPO₄)=35:65, 测定波长 235 nm。测定结果表明, 线性范围为 0.1~100 mg/L, 平均加标回收率为 98.2%, 相对标准偏差为 1.06%。该方法操作简单, 分析快速、准确。

[关键词] 盐酸苯肼; 高效液相色谱法; 工业废水

[中图分类号] X832 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2012)03-0080-02

Determination of phenylhydrazine hydrochloride in industrial wastewater by HPLC

Zhao Xuemei, Shao Yan, Lu Zhaoyang, Yao Jiwei, Cao Huan, Fan Jian
(Jiangsu N & J Environmental Technology Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: The HPLC method for determining phenylhydrazine hydrochloride in industrial wastewater has been established. The chromatogram conditions are as follows: Kromasil-C₁₈ column (150 mm×4.6 mm, 5 μm), velocity of flow 1 mL/min, column temperature 30 ℃, sample volume 10 μL, mobile phase is V(methanol):V(8 mmol/L KH₂PO₄+4 mmol/L K₂HPO₄)=35:65, and wavelength 235 nm. The results show that the method offers good linearity from 0.1-100 mg/L, average recovery rate is 98.2% and RSD 1.06%. This method is characterized by easy operation, and rapid and accurate analysis.

Key words: phenylhydrazine hydrochloride; high performance liquid chromatography; industrial wastewater

盐酸苯肼是一种重要的有机中间体, 主要用于染料、医药及农药工业, 可生产色酚 AS-G、药物安替比林、阳离子染料等^[1]。盐酸苯肼具有毒性且有致癌性, 大鼠经口半致死剂量 LD₅₀ 为 188 μg/g, 人口服中毒剂量为 0.2 g, 对环境及人体健康危害极大^[2]。

因此控制工业废水中盐酸苯肼的含量, 研究其分析方法, 具有重要意义。据报道, 目前肼类物质的分析方法有气体吸收法^[3]、双安培检测法^[4]、分光光度法^[5]、离子对色谱法^[6]等, 笔者采用高效液相色谱法测定盐酸苯肼, 该方法操作简便, 分析快速、准确。

间研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(7): 62-65.
[4] 邓述波, 周抚生, 陈忠喜. 聚丙烯酰胺对聚合物驱含油污水中油珠沉降分离的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 69-72.
[5] Qiao Liyan, Zhang Xiuhong, Zhao Fengling. Study on the mechanism: How polyacrylamide influences the microscopic properties of produced liquid[C]//1999 SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 1999: 25-26.
[6] 康万利, 岳湘安, 胡靖郑. 含聚合物原油乳状液的稳定性研究[J]. 油气田地面工程, 1995, 14(2): 28-32.
[7] 吕志凤, 王宗贤, 何方, 等. 含聚污水中乳化活性亚组分的分析及污水稳定性研究[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(4): 333-336.
[8] 卢磊, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 油田聚合物驱采出污水絮凝过程研究[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 761-765.

[9] 荆国林, 于水利, 韩强. 聚合物驱采油污水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(2): 16-18.
[10] Cheryan M, Rajagopalan N. Membrane processing of oily streams: Wastewater treatment and waste reduction[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 151(1): 13-18.
[11] Feng Jiachao, Zhao Jiansen, Chen Shaobing. Water/Oil separation characteristics of Daqing Oilfield polymer flooding production fluid[C]//SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, USA, 1994: 25-28.

[作者简介] 陈武 (1967—), 1990年毕业于湖北药检高等专科学校, 博士, 教授, 主要从事油气田环境保护的科研和教学工作。电话: 13872413398, E-mail: cccww98@126.com。

[收稿日期] 2011-12-16(修改稿)

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

仪器:美国 Agilent 1200 液相色谱仪,配多波长(MWD)检测器。

试剂:甲醇,色谱纯;盐酸苯胍、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾,分析纯。水为二次蒸馏水。

工业废水由江苏某化工厂提供。

1.2 色谱条件

Kromasi-C₁₈ 柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm),流动相 V(甲醇):V(8 mmol/L KH₂PO₄+4 mmol/L K₂HPO₄)=35:65,波长 235 nm,流速 1 mL/min,柱温 30 ℃。

1.3 样品制备

对盐酸苯胍质量浓度 ≥ 100 mg/L 的废水,过滤后须将其稀释到 100 mg/L 以下进样;对盐酸苯胍质量浓度 < 100 mg/L 的废水,过滤后可直接进样。

1.4 定性定量分析

采用标准物质的保留时间对样品峰定性,采用外标法用峰面积进行定量计算。依次配制不同浓度的盐酸苯胍标准溶液进行分析,以盐酸苯胍质量浓度(mg/L)为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 流动相的选择

废水中杂质很多,为使被测物盐酸苯胍获得更尖锐的峰形,得到最大的分离度,本实验采用磷酸盐缓冲液来抑制峰的拖尾。缓冲液的 pH 对盐酸苯胍的峰型和保留值均有影响,实验结果表明,当 KH₂PO₄ 和 K₂HPO₄ 配合使用,质量浓度分别为 8 mmol/L 和 4 mmol/L,即 pH 为 6.5 时,得到的峰型较好,可满足分析要求。同时调节了甲醇用量,当 V(甲醇):V(8 mmol/L KH₂PO₄+4 mmol/L K₂HPO₄)=35:65 时,盐酸苯胍与废水中的其他杂质能较好地分离。

2.1.2 检测波长的选择

对盐酸苯胍标准溶液进行紫外光谱扫描,发现在 235 nm 处有较强吸收。同时在此波长下,杂质对主峰的影响小,因此选择 235 nm 为检测波长。

2.2 标准曲线与方法检出限

精密称取盐酸苯胍 0.010 0 g 溶于 100 mL 容量瓶中,充分溶解后,用水定容至刻度,混匀,配成质量浓度为 100 mg/L 的盐酸苯胍标准溶液。用水逐级稀释,可得不同浓度的盐酸苯胍工作液。

采用质量浓度为 50 mg/L 的盐酸苯胍工作液,

在上述色谱条件下进样,进样体积为 10 μL,测得的盐酸苯胍的 HPLC 如图 1 所示。

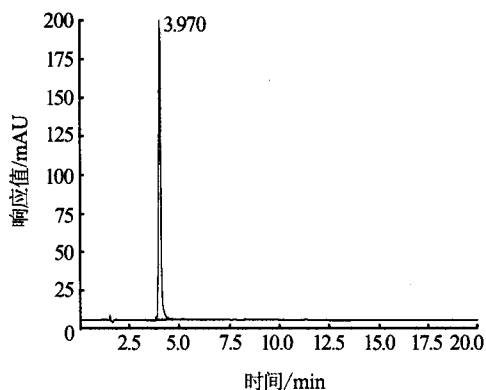


图1 盐酸苯胍的 HPLC

由图 1 可知,盐酸苯胍保留时间为 3.970 min。

在上述色谱条件下,对不同浓度的盐酸苯胍工作液进行测定,进样体积为 10 μL。以盐酸苯胍质量浓度(x)为横坐标、峰面积(y)为纵坐标绘制标准曲线,结果如图 2 所示。

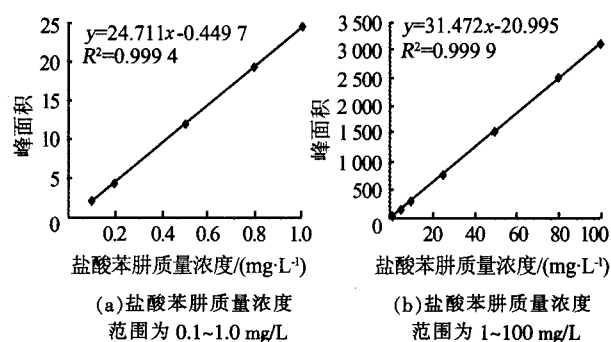


图2 盐酸苯胍标准曲线

整个浓度范围(0.1~100 mg/L)内的盐酸苯胍标准曲线见图 3。

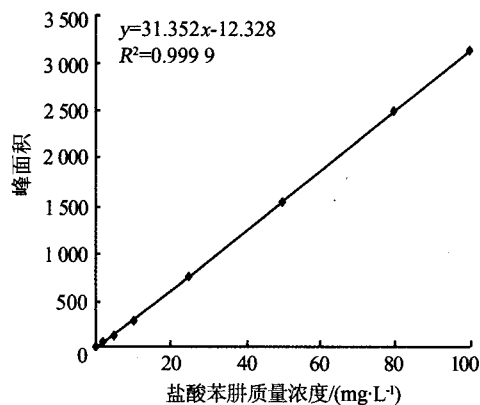


图3 0.1~100 mg/L 范围内的盐酸苯胍标准曲线

(下转第 84 页)

仅为 15 m²,总投资约为 60 万元。电费为 0.77 元/m³, 废水处理药剂费主要是中空纤维膜反冲洗用药等, 为 0.10 元/m³, 人工费为 0.83 元/m³, 维修折旧费为 0.76 元/m³,总运行费用为 2.46 元/m³。目前,天津市工业用水水费为 7.50 元/m³,运行时间按 300 d/a 计, 则投资回收期为 3.31 a。

5 结论

针对该厂废水排放情况及水质特点, 对部分废水采用了高温冷却塔+两级核桃壳过滤器预处理+中空纤维膜微滤系统的处理工艺。运行结果表明,该工艺技术可靠,运行稳定,既可以节约水资源,实现企业的清洁生产,又能减轻原废水处理站的运行负荷,实现处理出水的稳定达标。

.....
(上接第 81 页)

由图 3 可见,曲线在盐酸苯胍质量浓度为 0.1~100 mg/L 范围内的线性关系良好。

在上述色谱条件下,检出限按信噪比的 3 倍计算,为 0.03 mg/L。

2.3 精密度与加标回收试验

取 6 份盐酸苯胍质量浓度为 490.0 mg/L 的废水各 5.0 mL, 分别加入盐酸苯胍标样(质量浓度为 530.0 mg/L)4.0、5.0、6.0 mL, 定容至 100 mL 容量瓶中。在上述色谱条件下对其进行测定,计算回收率,结果见表 1。

表 1 回收率测定结果

编号	原有值/ (mg·L ⁻¹)	加入值/ (mg·L ⁻¹)	实测值/ (mg·L ⁻¹)	回收率/%	平均回收率/%
1	24.5	21.2	45.2	97.6	98.2
2	24.5	21.2	45.5	99.1	
3	24.5	26.5	50.2	97.0	
4	24.5	26.5	50.6	98.5	
5	24.5	31.8	55.5	97.5	
6	24.5	31.8	56.2	99.7	

由表 1 可以看出,回收率在 97.0%~99.7%之间,平均加标回收率为 98.2%。相对标准偏差为 1.06%(n=6)。

2.4 废水分析

对实际废水,首先进行过滤,然后对浓度较高的废水进行稀释,控制盐酸苯胍质量浓度在 100 mg/L 以下。在上述色谱条件下进样,进样体积为 10 μL。

[参考文献]

[1] 李善仁,何迎春,刘金成. 宝钢不锈钢冷轧厂光平整液废水处理系统[J]. 工业水处理,2010,30(1):77-79.
 [2] 华东建筑设计研究院. 给水排水设计手册(第 4 册):工业给水处理[M]. 北京:中国建筑出版社,2002:417-454.
 [3] 崔玉川,李思敏,李福勤. 工业用水处理设施设计计算[M]. 北京:化学工业出版社,2003:222-227.
 [4] 赵军凯,李勇,张晓冬,等. 核桃壳过滤器运行现状分析与改进[J]. 工业水处理,2008,28(2):75-78.

[作者简介] 徐森(1970—),2007年毕业于西南科技大学,高级工程师,副总经理。电话:13920800467。联系人:刘晓亮,电话:13502022537,E-mail:tjlhbb@163.com。

[收稿日期] 2011-12-09(修改稿)

根据测得的峰面积,对照标准曲线,即可得到废水中盐酸苯胍的含量。盐酸苯胍与杂质分离良好,且整个分析过程在 20 min 内即可完成。

3 结论

采用高效液相色谱法测定工业废水中的盐酸苯胍,操作简便、快速,无需对样品预处理,精密度和准确度均符合要求。该方法适用于企业污水排放控制,同时也可用于环境样品监测。

[参考文献]

[1] 章茹,吴银枝,郑典模. 盐酸苯胍的合成[J]. 南昌大学学报:理科版,2002,26(4):394-396.
 [2] 戴凌云,吴德军. 盐酸苯胍中毒 4 例[J]. 中华急诊医学,2003,12(5):347.
 [3] 吴赛苏,薛勇,吴亚钢. 气体吸收法测定 P-苄氧基苯胍盐酸盐[J]. 理化检验:化学分册,2004,40(7):420.
 [4] 张君才,许海菊,杨婷. 流动注射双安培法测定盐酸苯胍[J]. 分析科学学报,2009,25(6):681-684.
 [5] 蔡颖,曲宁. 车间空气中苯胍的磷钼酸分光光度测定法[J]. 工业卫生与职业病,2000,26(5):303-304.
 [6] 潘富友,杨健国,梁华定,等. 邻乙基苯胍盐酸盐的反相 HPLC 测定[J]. 冶金分析,2002,22(1):40-41.

[作者简介] 赵学梅(1967—),1988年毕业于东南大学,工程师。电话:13585101312,E-mail:xmzhao2008@yahoo.com.cn。

[收稿日期] 2011-12-09(修改稿)