

气相色谱法测定污水处理产生的 氧化亚氮的分析方法研究

郭 刚¹, 王亚宜^{1*}, 张兆祥¹, 楚文海¹, 潘绵立²

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海医药工业研究院
药理评价研究中心, 上海 200040)

摘 要: 建立了气相色谱法(GC/ECD)检测污水处理过程中产生的温室气体氧化亚氮(N_2O)的分析方法。确定了最佳实验条件: 进样口温度、柱温和 ECD 检测器温度分别为 105、100、300 $^{\circ}C$, 以 95% Ar + 5% CH_4 为载气, 柱流速和尾吹气流速分别为 25、50 mL/min。 N_2O 的质量浓度在 0.255 ~ 100 mg/L 范围内与信号峰面积呈良好线性, 线性系数大于 0.999, 平均回收率大于 90%。采用直接进样和顶空进样方式对 100 mg/L N_2O 标准气体进行检测, 相对标准偏差分别为 1.5% 和 0.32%, 回收率均大于 90%。应用该方法对大气及污水处理过程中产生的 N_2O 样品进行测定, 结果表明该方法可行、准确、重现性好。

关键词: 氧化亚氮; 气相色谱; 电子捕获器; 温度; 载气; 灵敏度

中图分类号: O657.71; O659.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)09-1050-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.09.018

A Gas Chromatographic Method for Determination of Nitrous Oxide in Wastewater Treatment

GUO Gang¹, WANG Ya-yi^{1*}, ZHANG Zhao-xiang¹, CHU Wen-hai¹, PAN Mian-li²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Center for Pharmacological Evaluation, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China)

Abstract: A gas chromatographic (GC) method was established for the analysis of a potential greenhouse gas, nitrous oxide (N_2O) in wastewater treatment. The optimum conditions of chromatography were determined by a series of parallel tests. The working temperatures of the injector, column and electron capture detector (ECD) were 105, 100 and 300 $^{\circ}C$, respectively; 95% Ar + 5% CH_4 was selected as the carrier gas; the column flow and the makeup gas flow were 25 mL/min and 50 mL/min, respectively. Under the optimal conditions, the calibration curve was linear in the range of 0.255 – 100 mg/L N_2O , with correlation coefficient higher than 0.999 and the mean recovery larger than 90%. When detecting 100 mg/L N_2O (standard samples) using direct injection and headspace methods, the relative standard deviation (RSD) values were 1.5% and 0.32%, respectively, and the recoveries were both over 90%. The method was successfully applied in the determination of N_2O in wastewater treatment processes and the detected values are consistent with the results reported in literatures. This method is simple, sensitive and repeatable.

Key words: nitrous oxide; gas chromatography; electron capture detector; temperature; carrier gas; sensitivity

大气中的痕量气体氧化亚氮(N_2O)已被《京都议定书》列为一种急需减排的强温室气体,其全球增温趋势为 CO_2 的 190 ~ 270 倍,且其在大气中存留时间长(150 年),并可输送到平流层,与 O_3 发生反应可生成 NO,从而导致臭氧层的损耗^[1-5]。污水处理是导致 N_2O 产生的潜在人为源之一,且主要发生在污水水生物脱氮的硝化和反硝化过程^[4]。随着各国对污水排放氮含量的控制标准日益严格,污水厂必须实现脱氮工序,这大大增加了 N_2O 温室气体的排放量,也可能将环境污染问题由水环境转向大

收稿日期: 2011-04-25; 修回日期: 2011-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51078283); 全国优秀博士学位论文作者专项基金资助(200756); 国家教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0404); 上海市科技人才计划资助项目(09QA1406100)

* 通讯作者: 王亚宜,副教授,研究方向: 污水脱氮除磷新技术, Tel: 021-65984275, E-mail: yayi.wang@tongji.edu.cn

气环境。在污水处理厂脱氮过程中 N_2O 的产生量已达到进水氮负荷的 0~14.6%, 而实验室规模的研究中, 其 N_2O 的产生量占进水氮负荷的 0~95%^[1]。初步估计污水脱氮过程中每年排放的 N_2O 量约为 $0.13 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{12}$ kg, 占全球 N_2O 总排放量的 2.5%~25.0%^[2]。

基于 N_2O 的强温室效应和对臭氧层的破坏力, 污水处理过程中 N_2O 的产生特征、产生机理以及减少 N_2O 产生的工艺优化已得到了广泛的研究。而快捷、准确地测定污水处理过程中产生的 N_2O 也引起了广泛重视。目前, 虽然分析大气中 N_2O 含量的相关报道较多^[6-10], 但对于污水处理过程中产生的 N_2O 的分析方法研究较少, 尤其是溶解态 N_2O , 在检测 N_2O 总浓度时易被忽视; 另一方面, 关于不同载气对气相色谱检测 N_2O 结果影响的相关报道也较少。本实验对污水处理产生的 N_2O 进行了预处理, 并采用气相色谱分析方法, 探讨了不同载气及检测器温度对 N_2O 测定效果的影响, 确定了气相色谱法测定 N_2O 的优化条件, 并考察了其重复性、回收率和精密度。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

Agilent 7820 气相色谱仪(美国安捷伦公司), 配有电子捕获器(ECD); 2根 Porapak Q(80~100目) 不锈钢填充柱, 其中一根为预柱: $1\text{ m} \times 2\text{ mm}$ (内径); 另一根为分离柱: $3\text{ m} \times 2\text{ mm}$ (内径); 毛细柱: $1\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$ (直径); 进样反吹阀(十通阀); 切换阀(六通阀)。1 000 μL 进样针, 60 mL 注射器, 2 L 集气袋; N_2 、95% $\text{Ar} + 5\%$ CH_4 和 91% $\text{Ar} + 9\%$ CH_4 载气, 0.255、6.1、52、100 mg/L N_2O 标准气体(中国计量科学研究院)。

1.2 色谱分析条件

气相色谱仪主要通过十通阀(阀1)反吹, 六通阀(阀2)切换将杂质气体排出检测器, 使 N_2O 进入 ECD 检测器, 同时防止 ECD 检测器被污染(见图1)。通过定量环进样后, 阀1切换(开启状态), 载气携带气体样品依次经过定量环、色谱柱1和色谱柱2。1.5 min 时, 氧气和 N_2O 经过色谱柱1, 然后阀1切换(关闭状态), 通过载气对色谱柱1进行反吹, 以节约分析时间, 并在分析 N_2O 的同时将其他成分反吹出色谱柱1。然后, 混合气体在色谱柱2进行分离, 氧气先被分离出, 通过阀2放空。2 min 时, 阀2进行切换, 分离后的气体进入 ECD 检测器。气体进入 ECD 检测器前, 先经过一段 1 m 长的毛细柱, 其主要作用是在阀切换时维持压力平衡。老化升温程序: 初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 停留 4 min; 以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 停留 2 min; 再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 停留 2 min。柱流速和尾吹气流速分别为 25 mL/min 和 50 mL/min; 进样口温度和柱温分别为 105、100 $^{\circ}\text{C}$ 。

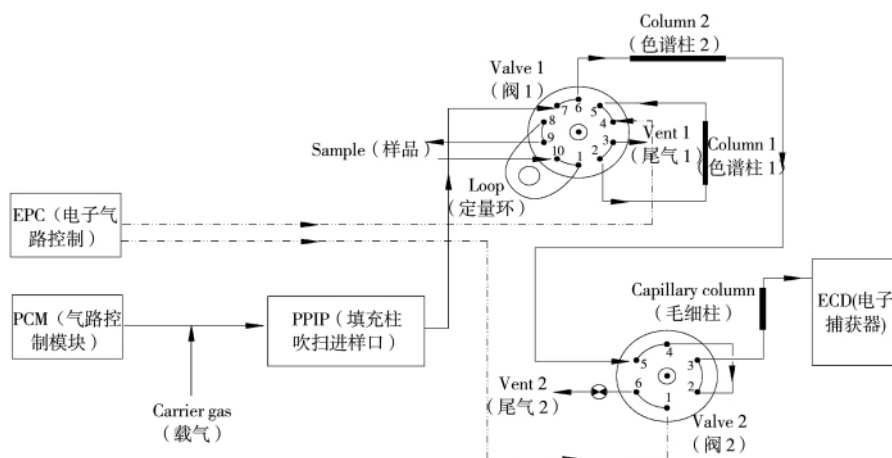


图1 色谱仪配置图

Fig. 1 Schematic diagram of chromatograph configuration

* valves 1 and 2 are both closed in Fig. 1; when valve 1 is open, valves 1 and 2, valves 5 and 6, and valves 7 and 8 are connected; when valve 2 is open, valves 5 and 6 are connected (图中阀1和阀2均处于关闭状态; 阀1呈开启状态时7~8、1~2、5~6相连; 阀2呈开启状态时5~6相连)

1.3 样品的预处理

气态 N₂O 采用直接进样方式进行测定。先用 2 L 气袋收集，再用 60 mL 注射器将样品注入色谱仪中进行测定。

溶解态的 N₂O 采用顶空进样方式进行测定。在密闭条件下，将污泥混合液离心，泥水分离后，迅速取 5 mL 上清液于 20 mL 顶空进样瓶中，再加入 0.15 mL 1 000 mg/L 的 HgCl₂ 溶液，立刻密封顶空进样瓶，振荡数次，使瓶内上清液与 HgCl₂ 溶液充分混合。在恒温 25 ℃ 条件下，静置 3 h 后，测定顶空进样瓶中气态的 N₂O 浓度。

1.4 实验方法

分别采用 3 种载气(N₂、95% Ar + 5% CH₄ 和 91% Ar + 9% CH₄) 及 3 种不同的检测器温度(300、330、350 ℃) 对 GC 进行调试，以确定最佳的检测条件。利用信号峰面积外标法显示不同 N₂O 标准气体的含量，以检验不同条件下检测结果的准确性。气态的混合气体经过阀切换，再通过定量环(体积为 1 mL) 定量；溶解态气体用 1 000 μL 进样针取样，每次进样 600 μL 进行检测。溶解态的 N₂O 根据亨利定律计算其含量，计算公式 $[A(aq)] = 44K_H \times p_A$ ，其中， $[A(aq)]$ 为液相中气体的浓度(mg/L) ， K_H 为亨利系数(mg · L⁻¹ · Pa⁻¹) ，在一定温度下 K_H 为常数。在 25 ℃ 条件下，N₂O 的亨利系数 $K_H = 2.47 \times 10^{-7}$ mg · L⁻¹ · Pa⁻¹； p_A 为气相中气体的分压(Pa) 。

2 结果与讨论

2.1 载气的选择

气相色谱法中所使用的检测器种类决定了载气的种类，电子捕获器(ECD) 使用氩/甲烷或氮气作为载气时效果最好。分别以 N₂、95% Ar + 5% CH₄ 和 91% Ar + 9% CH₄ 作为 GC 载气，考察 N₂O 标准气体的信号峰面积(V) 和信噪比(S/N) ，结果如表 1 所示。当以 N₂ 作载气时， $S/N < 10$ ，此时无法定量 6.10 mg/L N₂O 标准气体；当检测器温度为 300 ℃，以 95% Ar + 5% CH₄ 或 91% Ar + 9% CH₄ 作载气时，0.255 mg/L 和 6.10 mg/L N₂O 标准气体的信号峰面积均分别近似相等， $S/N > 10$ ，且 6 个连续样品的相对标准偏差(RSD) 均小于 2.0% 。

表 1 在不同载气和不同检测器温度条件下对 N₂O 标准气体检测的结果
Table 1 The results of GC at different detector temperatures with different carrier gases

Standard sample (N ₂ O)	Carrier gas	300 ℃			330 ℃			350 ℃		
		V	S/N	RSD <i>s_r</i> /%	V	S/N	RSD <i>s_r</i> /%	V	S/N	RSD <i>s_r</i> /%
0.255 mg/L	95% Ar + 5% CH ₄	616 114	31.5	1.04	1 052 376	55.4	0.86	1 264 137	49.0	1.05
	91% Ar + 9% CH ₄	634 559	29.2	1.40	1 058 718	52.0	0.97	1 435 662	67.3	0.87
6.10 mg/L	N ₂	— *	—	—	241 422	10.7	5.32	280 681	12.3	5.23
	95% Ar + 5% CH ₄	9 623 181	588.3	1.04	16 150 067	739.3	0.92	22 160 904	918.9	0.91
	91% Ar + 9% CH ₄	9 840 704	627.8	0.08	16 279 781	560.0	0.21	21 961 821	1 167.4	0.05

* no detected

在检测器温度为 330、350 ℃ 时，进一步对 GC 在不同载气条件下的检测结果进行了比较。实验发现，分别以 95% Ar + 5% CH₄ 和 91% Ar + 9% CH₄ 作载气时，0.255 mg/L 和 6.10 mg/L N₂O 标准气体的信号峰面积均分别相当，6.10 mg/L N₂O 标准气体的信号峰面积约为 N₂ 作为载气时的 60 倍以上，且两者 6 个连续样品的 RSD 均小于 1.5%，远小于 N₂ 的 RSD(5.23%~12.3%) 。

综上，以 95% Ar + 5% CH₄ 和 91% Ar + 9% CH₄ 作为载气时，气相色谱仪的信号灵敏度均优于 N₂，且实验重复性好，所以两者均可作为气相色谱法实验所用的载气。但由于 91% Ar + 9% CH₄ 价格高于 95% Ar + 5% CH₄，因此，本实验选择 95% Ar + 5% CH₄ 作为 GC/ECD 检测 N₂O 的载气。

2.2 检测器温度的选择

检测器温度的设置原则是在保证流出色谱柱的组分不冷凝的同时满足检测器灵敏度的要求。本实验以 95% Ar + 5% CH₄ 作为载气，考察了不同检测器温度(300、330、350 ℃) 条件下，特定浓度(0.255 mg/L 和 6.10 mg/L) 的 N₂O 标准气体的信号峰面积(见图 2A) 。结果表明，随着检测器温度的

升高,以 0.255 mg/L N_2O 标准气体的信号峰面积逐渐增加,当检测器温度分别为 300、330、350 $^{\circ}\text{C}$ 时,0.255 mg/L N_2O 标准气体连续进样 6 次,其 RSD 分别为 1.0%、0.86%、1.0%;随着检测器温度从 300 $^{\circ}\text{C}$ 升至 350 $^{\circ}\text{C}$,6.10 mg/L N_2O 标准气体的信号峰面积也逐渐增加,其 RSD 均小于 1.5%。

以 91% Ar + 9% CH_4 作为载气,随着检测器温度的上升,0.255 mg/L N_2O 和 6.10 mg/L N_2O 标准气体的信号峰面积如图 2B 所示。当检测器温度分别为 300、330、350 $^{\circ}\text{C}$ 时,0.255 mg/L N_2O 标准气体连续进样 6 次,其 RSD 分别为 1.4%、0.97% 和 0.87%;6.10 mg/L N_2O 标准气体的信号峰面积也逐渐增加,其 RSD 均小于 0.5%。

研究结果表明,随着检测器温度的升高, N_2O 标准气体对应的信号峰面积逐渐增加,检测结果的准确度和精密度呈线性升高的趋势。但温度过高对检测器的损耗较大,缩短其使用寿命,在确保样品检测精确的条件下,可适当降低检测器的温度。综合考虑实际情况,确定较佳的检测条件为:使用 95% Ar + 5% CH_4 为载气,检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 进样方式的考察

由于溶解态样品量较少,样品经过预处理工序(见“1.3”)后通过进样针进行定量(600 μL),故采用顶空进样方式进样,即样品无需通过定量环定量。而气态样品无需预处理且样品量多,可采用直接进样方式进样。

2.4 标准曲线、精密度与准确度

将 0.255、6.1、52、100 mg/L N_2O 标准气体分别采用直接进样和顶空进样方式进行测定,并绘制标准曲线,结果表明,信号峰面积(y)与气体质量浓度(x)在 0.255 ~ 100 mg/L 范围内呈良好的线性关系。直接进样时的线性方程为: $y = 581\ 380x + 512\ 690$, $r^2 = 0.999\ 7$; 顶空进样时的线性方程为: $y = 512\ 205x + 344\ 298$, $r^2 = 0.999\ 1$ 。分别采用直接进样和顶空进样方式对 6 个 100 mg/L N_2O 标准气体样品进行平行测定。直接进样时,测得平均质量浓度为 98 mg/L,标准偏差(SD)为 1.54 mg/L,相对标准偏差(RSD)为 1.5%,回收率为 98%;顶空进样时,测得平均质量浓度为 99.7 mg/L,标准偏差(SD)为 0.32 mg/L,相对标准偏差(RSD)为 0.32%,回收率为 100%。

2.5 样品中 N_2O 含量的测定

2.5.1 空气中 N_2O 含量的测定 将检测器温度设为 300 $^{\circ}\text{C}$,以 95% Ar + 5% CH_4 为载气,采用直接进样方式检测空气中 N_2O 的含量,连续检测 3 次,其色谱图如图 3 所示。当大气温度为 28.2 $^{\circ}\text{C}$ 时,检测到空气中 N_2O 的含量为 (0.321 ± 0.004) mg/L,与孙玮玮等^[11]的研究结果基本一致。

2.5.2 污水处理过程产生 N_2O 浓度的测定 从同一个稳定运行的污水处理生物反

应器中,随机取硝化反应前 5 min 内产生的气态和溶解态的样品,分别采用直接进样和顶空进样方式

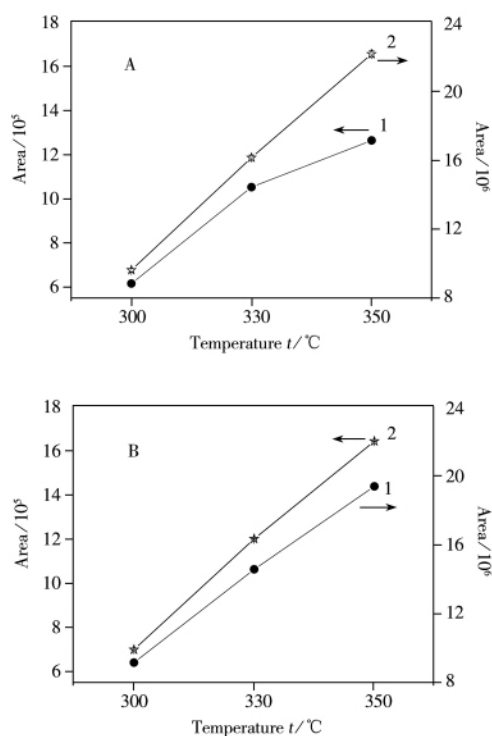


图 2 0.255 mg/L 和 6.10 mg/L N_2O 标准气体在不同检测器温度条件下的信号峰面积

Fig. 2 Signal intensities of 0.255 mg/L and 6.1 mg/L N_2O at different temperatures

A. with 95% Ar + 5% CH_4 as carrier gas, B. with 91% Ar + 9% CH_4 as carrier gas;
1. 0.255 mg/L, 2. 6.10 mg/L

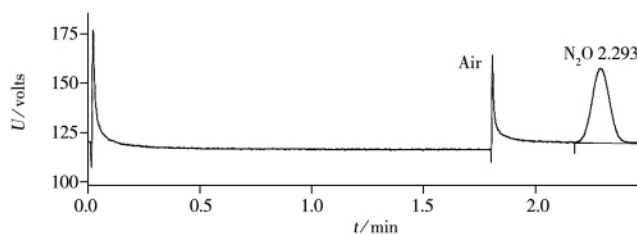


图 3 95% Ar + 5% CH_4 作为载气时检测空气中 N_2O 的图谱

Fig. 3 Chromatogram of N_2O in air with 95% Ar + 5% CH_4 as carrier gas at 300 $^{\circ}\text{C}$

进行测试。1个月内的3次平均测试结果为:溶解态 N_2O 质量浓度为 0.77 mg/L , 气态 N_2O 质量浓度为 0.86 mg/L , 总 N_2O 的产生量约占总进水氮负荷的 8.50% 。结果与文献[12–15]报道的浓度基本一致,表明本方法满足污水处理过程中产生的 N_2O 浓度的测定要求。

3 结 论

本文建立了一种测定污水处理过程中产生的气态和溶解态 N_2O 的方法。并探讨了不同载气及检测器温度对 N_2O 测定效果的影响,确定了气相色谱法测定 N_2O 的优化条件,并对其重复性、回收率和精密度进行了考察。该方法的样品前处理简单,准确性和重现性良好。应用该方法对大气中和污水处理过程产生的 N_2O 样品进行了测定,结果满意。

参考文献:

- [1] Geng J J, Wang Y Y, Zhang Z X, Ren Z J, He W T. *Acta. Sci. Circumst.* (耿军军,王亚宜,张兆祥,任中佳,何维涛. 环境科学学报), **2010**, 30(9): 1–10.
- [2] Gong Y K, Wang S, Peng Y Z, Wang S Y. *CIESC J.* (巩有奎,王赛,彭永臻,王淑莹. 化工学报), **2010**, 61(5): 1286–1292.
- [3] Zhang J R, Wang S Y, Shang H L, Peng Y Z. *Environ. Sci.* (张静蓉,王淑莹,尚会来,彭永臻. 环境科学), **2009**, 30(12): 3624–3629.
- [4] Wang S, Wang S Y, Gong Y K, Peng Y Z. *Technol. Water Treatment* (王赛,王淑莹,巩有奎,彭永臻. 水处理技术), **2010**, 36(5): 5–9.
- [5] Zhang Z H, Lü X W, Shen Y L. *Chin. J. Environm. Eng.* (张朝晖,吕锡武,沈耀良. 环境污染治理技术与设备), **2005**, 6(12): 42–47.
- [6] Wang D F, Zhou Z Y, Liu Q L, Wu H, Gai L J. *Chem. Anal. Meterage* (王德发,周泽义,刘沂玲,吴海,盖良京. 化学计量分析), **2008**, 17(6): 18–21.
- [7] Wang M, Zhang Y J, Liu W Q, Kan R F, Chen Z Y, Tang Y Y, Liu J G. *Spectrosc. Spectral Anal.* (王敏,张玉钧,刘文清,阚瑞峰,陈臻懿,汤媛媛,刘建国. 光谱学与光谱分析), **2009**, 29(12): 3181–3184.
- [8] Chen Y, Yuan D X, Li Q L. *Chin. Anal. Chem.* (陈勇,袁东星,李权龙. 分析化学), **2007**, 35(6): 897–900.
- [9] Li C Y, Han Q, Du Q F, Liu Z Y. *Chem. Anal. Meterage* (李春瑛,韩桥,杜秋芳,刘智勇. 化学分析计量), **2004**, 13(5): 5–8.
- [10] Liu D L, Liu Y. *Chin. Anal. Chem.* (刘殿丽,刘颖. 分析化学), **2006**, 34(4): 554–556.
- [11] Sun W W, Wang Q D, Chen Z L, Hu B B, Xu S Y. *Sci. China B* (孙玮玮,王启东,陈振楼,胡蓓蓓,许世远. 中国科学B辑), **2009**, 39(2): 165–175.
- [12] Liu X H, Peng Y, Ma T, Liu C H, Peng Y Z. *Environ. Sci.* (刘秀红,彭轶,马涛,刘春慧,彭永臻. 环境科学), **2008**, 29(3): 660–664.
- [13] Zhang J R, Wang S Y, Shang H L, Peng Y Z. *China Water & Wastewater* (张静蓉,王淑莹,尚会来,彭永臻. 中国给水排水), **2010**, 26(3): 25–29.
- [14] Gaeulle T, Josette G, Gilles B, Michel G. *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99: 2200–2209.
- [15] Jeffrey F, David D H, Yuan Z G, Paul L. *Water Res.*, **2010**, 44: 831–844.