

环境介质中硝基芳烃类化合物 分析测试技术

魏恩棋 吴宇峰 李利荣 编著

环境介质中硝基芳烃类 化合物分析测试技术

魏恩棋 吴宇峰 李利荣 编著

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

环境介质中硝基芳烃类化合物分析测试技术 / 魏恩棋, 吴宇峰, 李利荣编著. —天津: 天津大学出版社, 2015. 12

ISBN 978-7-5618-5498-3

I. ①环… II. ①魏… ②吴… ③李… III. ①芳香族化合物—硝基化合物—化学分析②芳香族化合物—硝基化合物—测试技术 IV. ①O625.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 321323 号

出版发行 天津大学出版社
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647
网 址 publish.tju.edu.cn
印 刷 廊坊市海涛印刷有限公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm × 260mm
印 张 13.25
字 数 324 千
版 次 2015 年 12 月第 1 版
印 次 2015 年 12 月第 1 次
定 价 39.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

《环境介质中硝基芳烃类化合物分析测试技术》
编写组成员

主 任:魏恩棋

副主任:吴宇峰 李利荣

编 委:(以姓氏笔画为序)

王艳丽 王 静 尹彦勋 刘 琨 张丽红

张利飞 张肇元 时庭锐 杨 华 郭鸿博

崔连喜

前 言

中共中央、国务院高度重视环境保护工作,将其作为贯彻落实科学发展观的重要内容、转变经济发展方式的重要手段以及推进生态文明建设的根本措施。环境监测是环境保护必不可少的基础性工作,其核心目标是提供代表环境质量现状及变化趋势的数据,判断环境质量,评价当前主要环境问题,为环境管理服务。环境监测是科学管理环境问题和环境执法监督的基础。经过 30 多年的发展,我国的环境监测事业取得了长足进步,也初步建立了环境监测技术体系框架。但随着监测工作的不断深入,监测领域的不断扩展,监测形式的不断变化,环境监测技术体系亟待完善,尤其是特定有机污染物分析方法标准体系亟须建立,以满足环境管理、统一监测、科学监测的需要。

硝基芳烃类化合物是硝基芳香族化合物的总称,是一类全球性的有机污染物。该类化合物结构稳定,种类繁多且复杂,难以降解,是合成染料、油漆、涂料、塑料、炸药、医药及农药制造的中间体,属高毒污染物,可经呼吸道、消化道和皮肤等途径进入人体;主要作用于血液、肝脏以及中枢神经系统,可使血红蛋白转变为高铁血红蛋白,失去运输氧的能力,引起人体缺氧。硝基苯被列为美国饮用水中检出的有机污染物及美国国家环境保护局(USEPA)制订的优先污染物之一,也被列入我国环境优先污染物黑名单。

随着我国对生态环境的日益重视和国民环保意识的日益增强,人们对宜居生活环境的要求也越来越高,这为环境监测部门提出了更高的工作目标,同时环境监测工作者的社会责任也更加神圣而重大。有机污染物是环境监测的重点对象,而硝基芳烃类化合物又属于优先监测的有机污染物之一,所以建立起准确、可靠、便捷、实用的环境介质中硝基芳烃类化合物的分析检测方法就显得至关重要。随着分析科学与技术的发展,硝基芳烃类化合物的检测方法也在不断改进创新。色谱法是一种分离技术,以其具有高分离性能、高监测性能,分析时间快速而成为现代环境监测领域最重要的检测方法之一。同时,它也是环境介质中最具应用前景的监测硝基芳烃类化合物的方法之一。另一方面,质谱法在有机物分析中的应用受到了越来越多的重视,特别是色谱-质谱联用技术的发展,使气相色谱法的高效分离混合物的特点与质谱法的高分辨率鉴定化合物的特点相结合,为分析有机化合物的混合物提供了有力手段。本研究旨在发展不同环境介质(不同类型水

体、空气和废气、土壤和沉积物)中硝基芳烃类化合物的分析测试技术,利用气相色谱法和气相色谱-质谱法,结合传统和前沿的前处理技术,建立同时检测环境样品中多种硝基芳烃类化合物的高效、简单、快速、通用的环境监测分析技术。

本书立足环境保护和管理中的科技需求,对不同环境介质中硝基苯类污染物进行了最新的监测技术研究,构建了标准化、规范化的硝基苯类污染物监测标准技术体系,具有较强的学术性和实用性,填补了国内外在不同环境介质中部分硝基芳烃类化合物分析方法无标准的空白,分析测试技术达到了国际领先水平。本书适应当前环境管理的需要,为环境监督检查和行政执法提供强有力的技术支持,为保障人民的生命和健康安全做出积极贡献。

本研究过程中发表了七篇研究论文,申请了一项发明专利、九项实用新型专利,四个标准监测方法已被环保部批准为国家环境保护标准,在全国范围内公开发行,得到了环境监测领域专家和同行们的广泛认同。

本书在编写过程中得到了许多领导和同行的关心指导,在此对他们表示衷心的感谢。由于作者水平有限,书中可能存在许多不足,敬请专家和广大读者批评指正。

编者

2015 年 11 月

目 录

1 绪论	1
1.1 硝基芳烃类化合物概述	1
1.1.1 硝基芳烃类化合物的物理化学性质	1
1.1.2 我国硝基芳烃类化合物的行业现状	3
1.1.3 硝基芳烃类化合物毒理学	5
1.1.4 硝基芳烃类化合物污染现状	6
1.2 硝基芳烃类化合物的分析测试技术	7
1.2.1 硝基芳烃类化合物的光度法	7
1.2.2 硝基芳烃类化合物的仪器分析方法	11
1.3 硝基芳烃类化合物的样品采集及前处理技术	20
1.3.1 硝基芳烃类化合物的样品采集方法	20
1.3.2 硝基芳烃类化合物的前处理方法	32
1.4 研究的立论依据与研究内容	46
1.4.1 立论依据	46
1.4.2 研究内容	49
1.4.3 技术路线	50
2 环境介质中硝基芳烃类化合物的样品采集研究	52
2.1 水中硝基芳烃类化合物的样品采集	52
2.1.1 地表水中硝基芳烃类化合物的样品采集	52
2.1.2 污水中硝基芳烃类化合物的样品采集	53
2.1.3 地下水中硝基芳烃类化合物的样品采集	53
2.1.4 海水中硝基芳烃类化合物的样品采集	53
2.2 环境空气和无组织排放大气污染物中硝基芳烃类化合物的样品采集	53
2.2.1 采样点位的布设	54
2.2.2 大气采样器的流量校正	54
2.2.3 样品的采集与保存	54
2.3 土壤和沉积物中硝基芳烃类化合物的样品采集	56
2.3.1 样品采集	56
2.3.2 试样的制备	56
2.3.3 样品保存	56
2.3.4 水分的测定	56

3 环境介质中硝基芳烃类化合物的前处理方法研究	57
3.1 水中硝基芳烃类化合物的前处理方法	57
3.1.1 应用气相色谱时的前处理技术研究	57
3.1.2 应用气相色谱-质谱时的前处理技术研究	65
3.1.3 样品净化条件研究	70
3.2 环境空气和无组织排放废气中硝基芳烃类化合物的前处理技术研究	72
3.2.1 应用气相色谱时的前处理技术研究	72
3.2.2 应用气相色谱-质谱时的前处理技术研究	73
3.3 土壤中硝基芳烃类化合物的前处理方法	75
3.3.1 样品提取方法的比较	75
3.3.2 溶剂选择	76
3.3.3 样品提取	77
3.3.4 样品净化	77
3.3.5 样品脱水和浓缩	79
4 硝基芳烃类化合物的分析方法研究	80
4.1 硝基芳烃类化合物的气相色谱分析方法	80
4.1.1 仪器	80
4.1.2 试剂和材料	83
4.1.3 分析条件	84
4.1.4 色谱图	84
4.1.5 校准曲线的绘制	84
4.1.6 精密度	86
4.1.7 准确度	91
4.1.8 检出限	98
4.2 硝基芳烃类化合物的气相色谱-质谱分析方法	99
4.2.1 仪器	99
4.2.2 试剂和材料	100
4.2.3 分析条件	101
4.2.4 色谱图	101
4.2.5 校准曲线的绘制	102
4.2.6 精密度	106
4.2.7 准确度	110
4.2.8 检出限	117
5 质量保证和质量控制	119
5.1 硝基芳烃类化合物分析实验室内监测质量控制	119
5.1.1 保留时间	119

5.1.2	内标分析	119
5.1.3	校准曲线	120
5.1.4	连续校准	120
5.1.5	空白试验	120
5.1.6	平行样测定	121
5.1.7	加标分析	121
5.1.8	硅胶采样管的解吸效率评价	121
5.1.9	穿透实验	121
5.2	硝基芳烃类化合物实验室间监测质量控制	121
6	发明、发现、创新点、应用情况及效益	123
6.1	发明、发现	123
6.2	研究创新点	124
	参考文献	126
	附件：中华人民共和国国家环境保护标准	138

1.1 硝基芳烃类化合物概述

硝基芳烃类化合物广泛应用于农药、染料、炸药、橡胶以及其他化工产品的生产。环境中的硝基苯类污染物主要包括硝基苯、硝基氯苯、硝基甲苯、硝基苯酚、硝基苯胺和硝基苯甲酸等。硝基芳烃类化合物用途广泛,可通过废水废气进入环境,也可因运输和生产过程中的意外事故和存储器罐的不当处置而大量进入环境。大部分硝基芳烃类化合物具有化学性质稳定、高毒性和易生物富集的特点,被列入美国国家环境保护局(USEPA)和我国的优先监测污染物名单中^[1]。

1.1.1 硝基芳烃类化合物的物理化学性质

硝基苯又名密斑油、苦杏仁油,是具苦杏仁味的无色或微黄色油状液体;相对密度 1.203;熔点 5.7℃,沸点 210.9℃,难溶于水,密度比水大,易溶于乙醇、乙醚、苯和油;遇明火、高热会燃烧、爆炸;与硝酸反应剧烈。硝基苯由苯经硝酸和硫酸混合硝化而得,用作有机合成中间体及生产苯胺的原料,用于染料、香料、炸药等有机合成工业。

对-硝基甲苯为黄色斜方立面晶体,相对密度 1.103 8;熔点 51.7℃,沸点 238.5℃,易燃,不溶于水,易溶于乙醇、乙醚和苯;主要用于制造对甲苯胺、甲苯二异氰酸酯、联甲苯胺、对-硝基苯甲酸、对-硝基甲苯-2-磺酸、2-硝基对甲苯胺、3-氯-4-硝基甲苯、二硝基甲苯等,也用作染料中间体及农药、医药、塑料和合成纤维助剂的中间体。

间-硝基甲苯(3-硝基甲苯)为黄色液体或结晶,有硝基苯的气味;熔点 15.1℃,沸点 231.9℃,相对密度 1.16,不溶于水,溶于乙醇,可混溶于乙醚;主要用于制造间甲苯胺和染料等。

邻-硝基甲苯为黄色易燃液体;熔点 -9.5℃,沸点 221.7℃,相对密度 1.163,折射率 1.547 4,闪点 106℃,燃点 420℃,不溶于水,溶于氯仿和苯,可与乙醇、乙醚混溶,能随水蒸气挥发;主要用于生产邻甲基苯胺、邻联甲苯胺,是染料、涂料、塑料和医药的重要原料;在医药工业中用于生产硝苯吡啶、痛惊宁、丙咪嗪盐酸盐、盐酸溴己胺、双氯西林钠等。

对-硝基氯苯为浅黄色单斜棱形晶体,相对密度 1.297 9(90 ℃/4 ℃),熔点 83 ~ 84 ℃,沸点 242 ℃,不溶于水,微溶于乙醇、乙醚、二硫化碳;易受热分解,有腐蚀性,有剧毒,人体吸入后可引起肝损害、中毒性肝炎;主要用作染料中间体和用于制药;应避免与强氧化剂、强碱、强还原剂接触;遇明火、高热可燃烧,与强氧化剂发生反应。

间-硝基氯苯(3-硝基氯苯)为淡黄色结晶,相对分子质量 157.56,闪点 103 ℃,熔点 46 ℃,沸点 236 ℃,不溶于水,溶于多数有机溶剂,相对密度 1.53。硝基氯苯是制备偶氮染料和硫化染料的中间体,也是制造农药、橡胶的原料。有机合成、油漆、涂料、染料及制药厂排放的废水、废气是环境中邻(间)-硝基氯苯的主要来源。它们在贮运过程中的意外倾倒、泄漏、容器破裂等也会造成污染事故。其稳定性不如硝基苯,在碱性条件下,可发生水解,虽然其沸点较高,但受热易分解,其分解产物有毒,且具有爆炸性;具有强氧化性,与可燃性物质及还原性物质起强烈反应,受热分解成有毒气体;能与空气形成爆炸性混合物,发生爆炸起火时,产生刺激性有毒气体氯气、盐酸雾、光气、氮氧化物等;进入水体可改变水体颜色,并散发出特殊气味,可造成水生生物死亡;通过吸入、摄入或皮肤吸收可使人员中毒。

邻-硝基氯苯为黄色结晶,熔点 32.5 ℃,沸点 245.5 ℃,相对密度 1.30,不溶于水,溶于乙醇、苯等,常用作有机合成中间体。

对-二硝基苯为白色结晶,熔点 174 ℃,沸点 299 ℃,相对密度 1.625(18 ℃/4 ℃),溶于苯、丙酮、乙酸、甲苯、乙酸乙酯,微溶于乙醇、氯仿,不溶于水,能随水蒸气挥发,能升华,高毒;与氧化剂混合可爆炸,受冲击也可爆炸。

间-二硝基苯又名 1,3-二硝基苯,为无色易燃固体,相对分子质量 168.11,相对密度 1.57,熔点 89 ℃,沸点 301 ℃,微溶于水,溶于乙醇、乙醚、苯等,化学性质较为稳定,为剧毒品;其主要用于有机合成及染料中间体,可用于制造炸药,可用作分析试剂,并可用于制造间苯二胺、间二氯苯等染料、农药和医药中间体。

邻-二硝基苯别名 1,2-二硝基苯,化学式 $C_6H_4N_2O_4$,为无色到黄色片状结晶,有苦杏仁味,有挥发性,熔点 118 ℃,沸点 319 ℃,微溶于水,溶于乙醇、乙醚、苯等,用于有机合成及用作染料中间体。

2,4-二硝基甲苯为淡黄色至黄色针状结晶,有苦杏仁味,相对分子质量 182.14,熔点 69.5 ℃,沸点 300 ℃,相对密度 1.32,微溶于水、乙醇、乙醚,易溶于苯、丙酮,在阳光下颜色变深,与碱接触变红;有毒,易燃,具有一定的化学活性,受热可分解。2,4-二硝基甲苯广泛用于有机合成,用于染料、油漆、涂料的制备,也是生产炸药的主要原料。水体中的二硝基甲苯可发生水解,被二硝基甲苯污染的水体略带苦的金属味,呈淡黄色,对水生生物有毒害作用,浓度达 10 mg/L 时,可造成鱼类及水生物的死亡。其极易燃、易爆,事故现场有苦杏仁味,有剧毒,具有致癌性。

2,6-二硝基甲苯为浅黄色针状结晶,相对分子质量 182.14,熔点 66 ℃,沸点 300 ℃,相对密度 1.28,不溶于水,溶于乙醇、乙醚,性质稳定,用作有机合成原料。

3,4-二硝基甲苯为黄色片状结晶,相对分子质量 151.17,熔点 30 ~ 31 ℃,沸点 231 ℃,不溶于水,可混溶于热乙醇,相对密度 1.14,化学性质稳定,主要用于有机合成。

2,4-二硝基氯苯为淡黄色或黄棕色针状结晶,有苦杏仁味,相对分子质量 202.56,相对密度 1.69,熔点 53.4℃,沸点 315℃,不溶于水,易溶于乙醇、乙醚,化学性质稳定。

2,4,6-三硝基甲苯为白色或黄色针状结晶,无臭,有吸湿性,相对分子质量 227.13,熔点 81.8℃,相对密度 1.65,沸点 280℃(爆炸),不溶于水,微溶于冷乙醇,易溶于热乙醇,溶于苯、芳烃、丙酮以及较浓的硝酸,受热、接触明火或受到摩擦、振动、撞击时可发生爆炸。少量物质或薄层物料在广阔的空间中燃烧可不起爆,大量堆积或在密闭容器中燃烧,有可能由燃烧转变为爆轰;遇碱生成不安定的爆炸物。该物质不导电,在粉碎时易产生静电积累。

由硝基芳烃类化合物的理化性质可知,硝基芳烃类化合物中仅有一硝基化合物,即硝基苯、对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯、对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯 7 种化合物具有挥发性,在环境空气中以气态形式存在,可以被硅胶等吸附剂吸附解吸。其余硝基芳烃类化合物常温下均为固态,在环境空气中主要以颗粒物形式存在,不能被硅胶等吸附剂吸附解吸。硝基芳烃类化合物沸点如表 1-1 所示。

表 1-1 硝基芳烃类化合物沸点

化合物名称	沸点/℃	化合物名称	沸点/℃
硝基苯	210.9	间-二硝基苯	301
对-硝基甲苯	238.5	邻-二硝基苯	319
间-硝基甲苯	231.9	2,4-二硝基甲苯	300
邻-硝基甲苯	221.7	2,6-二硝基甲苯	300
对-硝基氯苯	242	3,4-二硝基甲苯	231
间-硝基氯苯	236	2,4-二硝基氯苯	315
邻-硝基氯苯	245.5	2,4,6-三硝基甲苯	280
对-二硝基苯	299		

1.1.2 我国硝基芳烃类化合物的行业现状

2,4-二硝基氯苯是重要的精细化工中间体,广泛应用于医药、农药、染料、炸药、化学助剂等领域,主要用于合成硫化染料硫化黑、染料中间体和农药等。这些产品多属于传统产品,近几年来市场需求渐少,因此导致 2,4-二硝基氯苯工业发展不快,市场相对疲软。随着科学进步,人们开发出许多 2,4-二硝基氯苯的衍生物,尤其是含氟精细化工中间体,这些中间体下游产品市场处于成长期,具有非常广阔的发展前景;另外随着环保压力的增加,西方发达国家和地区逐渐减少该产品生产,而国外市场需求并没有太大降低,2,4-二硝基氯苯及其衍生物出口前景非常看好,给 2,4-二硝基氯苯的发展带来良好机遇。

2,4-二硝基氯苯同许多有机中间体一样,在 20 世纪 80 年代末期和 90 年代初期得到快速发展,国内先后有近 30 家企业生产 2,4-二硝基氯苯。由于国内许多企业 2,4-二硝基氯苯同其他异构体一起生产,因此生产能力与产量很难准确统计。进入 21 世纪,该产品国内生产能力超过 5 万 t/a,主要生产厂家有大连染料厂、天津有机工业总公司、武汉葛化集团、河南洛染股份公司、河南安阳染料厂、山西临汾染化有限公司、中石化南京化工厂、蚌埠八一化工

厂、沧州环海化工厂、扬州农药股份有限公司、济南平阴县兴达化工厂等。

值得一提的是,1999 年以前,由于国内 2,4 - 二硝基氯苯产品质量较差,而且价格较高,国内每年都需要从国外进口一定数量该产品来满足需求。2000 年以后,随着 2,4 - 二硝基氯苯工业的发展,我国由进口国变为出口国,而且出口量有相当速度的增长,呈现良好的发展态势。展望未来,今后 2,4 - 二硝基氯苯的发展具有良好的前景,其中主要的消费增长点有两个,一是对外出口,二是合成新型的精细化工中间体及精细化学品^[2]。

硝基氯苯主要指对硝基氯苯、邻硝基氯苯和间硝基氯苯,是重要的基础有机原料,广泛应用于染料、颜料、医药、农药、橡胶助剂、工程塑料等领域,其衍生产品达上百种,如对硝基苯酚、邻 - 硝基苯胺、对氯苯酚、对氨基二苯胺和 2,4 - 二硝基氯苯等。目前我国硝基氯苯工业现状主要体现在生产能力迅猛增加,市场竞争日趋激烈。

国外硝基氯苯的生产主要集中于著名的化学品生产厂家,如美国杜邦、孟山都、德国拜耳、英国帝国化学、日本三井、住友化学等。20 世纪 80 年代以来,因发达国家受环保法规的限制,硝基氯苯类化合物的环保处理费用昂贵,一些大公司逐步减少甚至停止了硝基氯苯以及部分低附加值下游产品(如医药中间体等)的生产,转向亚洲特别是向中国采购这些产品。这些因素使我国的硝基氯苯行业近年来发展迅速,并成为国际市场重要的出口基地。迄今为止,我国硝基氯苯产能已突破 45 万 t/a,成为名副其实的世界第一硝基氯苯生产与供应国。目前我国硝基氯苯行业相对比较稳定,市场比较成熟,表 1 - 2 为我国硝基氯苯主要生产企业及产能。

表 1 - 2 我国硝基氯苯主要生产企业与产能^[3]

生产企业	生产能力/(万 t/a)
中石化南化公司化工厂	12.0
扬农化工股份有限公司	8.0
蚌埠八一化工厂	8.0
新浦化学(泰兴)有限公司	3.0
浙江嘉兴中华化工有限责任公司	3.0
河南开普化工股份有限公司	3.0
浙江省常山化工有限责任公司	4.0
葫芦岛药物化工厂	3.0
邵阳中强染料化工有限责任公司	1.5

我国硝基氯苯生产企业装置大,产品质量和生产成本均为世界先进水平,为下游产品的生产、发展与开拓国际市场提供了条件,促进了我国相关精细化工中间体和化学品的发展;同时,新型精细化工中间体及精细化学品产业的利润相对较高,这也将拉动和刺激硝基氯苯工业的发展。

硝基甲苯是重要的染料、农药中间体,国内现有吉化染料厂、广东茂名有机化工厂、江苏盱眙淮河化工厂、辽宁庆阳化工厂、宁波农药厂及湘潭有机化工厂等厂家生产。对 - 硝基甲苯、邻 - 硝基甲苯等产品的年产量均在 5 000 t 以上,对于精细化工行业影响较大^[4]。

1.1.3 硝基芳烃类化合物毒理学

硝基芳烃类化合物及其在环境中转化的产物大多是国际公认的危险化学品,许多硝基芳烃类化合物有剧毒,毒性为其他化合物的 20 ~ 30 倍^[5]。它们对生物体有可致突变性和致癌性,可引起神经系统症状、贫血、肝脏疾病等。人体皮肤接触或从呼吸道吸入其蒸气后,会引起中毒,如引发高铁蛋白血症或死亡。

Ramos 等研究了硝基苯等污染物对蛋白核小球藻的生长抑制,实验表明,细胞内污染物在 0.1 ~ 0.6, 0.5 ~ 1.7 mmol/kg 浓度时可抑制 10% ~ 50% 的细胞生长^[6]。这与 0.7 ~ 2.3, 2.0 ~ 14 mmol/kg 浓度下抑制羊角月牙藻的情况一致^[7]。还有研究表明,硝基苯对莱茵衣藻的生长和光合生理有明显抑制作用,主要表现在其明显降低光合色素的含量、光能转换效率、电子传递速率、净光合速率方面^[8]。

Dodard 等^[9]曾做过硝基芳烃类化合物对水中及陆地物种的生态毒性研究。结果表明,此类化合物甚至对陆地上的哺乳动物的繁殖也产生了负面效应。

此外,硝基芳烃类化合物具有较高的脂溶性和较低的水溶性,而且容易吸附在无机矿物颗粒和底泥中,容易被各种水生生物所富集和吸收,并且在生物体内长期存在,大量累积,而且这种累积会通过食物链逐级放大,对生物体的遗传系统、免疫系统以及神经系统等造成不可逆转的损害。

一般认为,硝基芳烃类化合物主要的致毒机理是化合物亲电中心与受体分子亲核活性中心发生反应,在细胞内发生还原反应,从而产生潜在的毒性更强的硝基化合物,所以,苯环上硝基的数目和位置的差别都会引起化合物亲电结合能的变化,从而影响其生物活性。硝基越多,毒性越强;当含有氨基、羟基、卤素取代基时,毒性增加,而其中部分含有氨基和羟基的化合物,其毒性与疏水性有关;当含有烷基、磺酸基时,毒性则减弱^[10]。

Bailey 等^[11]通过实验研究了硝基芳烃类化合物的毒性,指出硝基苯类异构物的毒性值与硝基在苯环上的数目及位置有关,化合物中硝基相互处于邻、对位的毒性值较处于间位的高。国内外许多报道都提出类似的观点^[12-16]。

Bailey 还提出两种机理解释上述硝基苯类异构物间毒性的差别,其一是硝基基团的亲核取代,其二是硝基的还原,并且认为硝基被还原的可能性更大,这主要是由于硝基的强吸电子性及其与苯环的共轭效应。Hall^[16]认为邻-二硝基苯毒性较大的原因是,硝基和苯环上的 π 电子共轭,吸引 π 电子,使另一硝基活化,表现出较大的离去倾向,从而使邻、对位二硝基苯的毒性增大。

此外, Mason^[17, 18]提出了脂质过氧化这一理论,认为硝基芳烃类化合物的毒性作用与自由基及其引发的脂质过氧化损伤有关。研究表明,硝基芳烃类化合物能在肝脏的线粒体或微粒体内进行还原性生物转化,在代谢还原为氨基化合物的过程中,首先进行单电子还原,形成硝基阴离子自由基中间产物,并经氧化还原循环形成大量超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$),后者可进而转化为其他毒性更大的活性氧如羟基自由基($OH^{\cdot}$),并启动生物膜磷脂多不饱和脂肪酸的过氧化链式反应过程,产生脂质过氧化物,导致膜结构和功能破坏,引起细胞代谢紊乱甚至死亡。

同样,王明臣等^[19]做过 TNT 系列化合物的脂质过氧化水平的研究,结果表明 TNT 可引发接触者机体自由基净水平的增加和脂质过氧化损伤的加强,并可导致机体抗氧化能力的过度消耗。

目前的研究一致认为,硝基是硝基芳烃类化合物引发毒性的重要基团,硝基在生物机体内发生的还原反应是主要的致毒反应。但到底是发生硝基单电子还原反应,还是自由基反应,或者有其他的毒性反应,至今尚缺乏有力的证据来说明,还需要进一步的研究^[20]。

1.1.4 硝基芳烃类化合物污染现状

随着工农业的迅速发展,硝基芳烃类化合物的应用更加广泛,在环境中的存在方式也越来越多样化。在工业生产中它们被作为固体废弃物埋于土壤中,或者通过污水排放到河流中,对土壤和水资源都造成了严重污染^[21]。目前全国每年硝基芳烃类化合物生产行业产生数千万吨生产废水^[22],其中所含的硝基芳烃类化合物均为生物难降解化合物,对生态环境具有很大的潜在危害^[23、24]。

早在 20 世纪 80 年代,国外就从地表水体(如美国的密西西比河,欧洲的莱茵河、易北河、博尔米达河、斯凯尔特河等)测出过硝基苯类污染物^[25],地下水和饮用水也在不同程度上遭受到硝基芳烃类化合物的污染,其浓度从几微克每升到数千微克每升^[26-31]。国外相关机构从北海海水中检测到了微量的硝基苯类污染物^[32]。在国内,郎佩珍等一年间分 6 次对松花江中游水体中的有毒有机污染物进行测定,其中硝基苯在各个采样点的测出率为 100%,其他硝基芳烃类化合物的测出率也在 90% 以上^[33]。康跃惠等对官厅水库及永定河水中的挥发性有机物进行研究,所测到的硝基苯的浓度为 12.32 ~ 17.824 $\mu\text{g/L}$ ^[34]。同样,在淮河、海河、黄河、长江等江河中都检测到了硝基苯类污染物^[35、36]。吉林省环境保护研究所对松花江鱼体中的有机物含量进行研究,发现银鲑鱼中硝基芳烃类化合物的含量高达 7.6 mg/kg ,而硝基氯苯的含量也高达 1.6 mg/kg ^[37]。由于我国硝基苯类化工产品生产规模不断扩大,许多生产厂家未对废水进行有效治理就排放到河流中,致使许多地表水体和沉积物受到不同程度的污染。表 1-3 给出了我国一些主要水体及沉积物中硝基苯类污染现状。

表 1-3 我国一些水体及沉积物中硝基苯类污染现状

受污染水体	检测对象	硝基苯类污染物	浓度范围, ($\mu\text{g/L}$)
长江、嘉陵江 ^[38]	水体	对-硝基氯苯	0.08 ~ 5.14
河南境内黄河流域部分 饮用水源水 ^[39]	水体	邻-硝基氯苯	0.17 (最高浓度)
		间-硝基氯苯	0.02 (最高浓度)
		对-硝基氯苯	0.1 (最高浓度)
黄河中下游小浪底— 花园口—高村段 ^[40]	表层水	邻-硝基氯苯	1.956 ~ 11.61
	悬浮颗粒物	间-硝基氯苯	0.119 5 ~ 2.256
	沉积物	对-硝基氯苯	0.284 ~ 3.552 3
		2,4-二氯硝甲苯	0.112 ~ 0.273
洪泽湖 ^[41]	水体	硝基苯	0.085 ~ 4.30
		邻-硝基氯苯	0.018 ~ 0.290
		对-硝基氯苯	0.047 ~ 0.245
		2,4-二硝基氯苯	0.123 ~ 0.173
		硝基芳烃类和环酮类	0 ~ 0.166
苏南地区部分河道 ^[42]	底泥	硝基芳烃类和环酮类	0 ~ 0.166
太湖梅凉湾地区 ^[43]	水体	氯代硝基苯	0.08 ~ 0.5

以上这些研究表明,硝基芳烃类化合物在我国地表水体的污染也是广泛存在且不可忽视的,而且污染程度比之前的发达国家更为严重,硝基苯类化工产品生产企业附近水体的污染尤其值得关注。因此,必须加强我国地表水体硝基苯类污染物的系统监测与研究,并实施有效的生产企业源头控制和排放总量控制,才能避免硝基苯类污染的继续恶化。我国对硝基芳烃类化合物在废水中的浓度有严格的控制,规定其最高允许排放浓度为:一级标准 2.0 mg/L ,二级标准 3.0 mg/L ,三级标准 5.0 mg/L ^[44]。据统计,全球每年排入环境中的硝基芳烃类化合物约 $3 \times 10^4 \text{ t}$ ^[45],而且随着现代化学工业的不断发展,对该类化合物的需求呈明显上升趋势,其中硝基苯的全球需求量正在以每年 3.1% 的速率增长^[46]。通过各种途径进入环境中的该类化合物的种类和数量也会越来越多,对环境的污染将日益严重,直接威胁着人类的健康。因此,硝基苯类污染的监测成为当前各国非常关注的问题。

1.2 硝基芳烃类化合物的分析测试技术

目前测定硝基芳烃类化合物常用的分析方法有光度法(还原-偶氮光度法、阻抑动力学光度法、化学计量学分光光度法、人工神经网络-分光光度法等)、电化学法(伏安法、极谱法等)、气相色谱法、气相色谱-质谱法、高效液相色谱法等分析方法。现有的关于废水中硝基化合物分析的国家标准方法有气相色谱法(HJ 600—2011)和分光光度法(HJ 598—2011、HJ 599—2011等)。

1.2.1 硝基芳烃类化合物的光度法

光度法是分析硝基芳烃类化合物的常用化学分析方法。分光光度法是通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度或发光强度,对该物质进行定性和定量分析的方法。在一定温度、一定溶剂的情况下,不同物质或同一物质不同浓度下对于不同波长的光的吸收程度不同,根据这种特性可以测量出溶液中某种物质的浓度,或者判断溶液中有哪些物质,适用于微量测定。分光光度法因其设备操作简单等优点在测定硝基芳烃类化合物中得到较普遍的应用,常用的方法如下。

1. 直接紫外光度法

这是一种水样不经任何前处理直接用分光光度计测定的方法。李生彬等^[47]用直接紫外光度法测定了炸药废水中 TNT 的含量。炸药废水中的主要成分是 2,4,6-三硝基甲苯(TNT),组成比较单一,不含其他有机物。TNT 水溶液在紫外区有特征吸收(230 nm),可用分光光度法直接测定,不引入其他试剂,无引入误差,与国标方法(GB/T 13905—92)比较,有良好的准确度,方法操作简单易行。但本法不适于组成复杂的有机废水的测定。

2. 还原-偶氮光度法

该方法在含硫酸铜的酸性溶液中,由锌粉反应产生初生态氢,将硝基苯还原为苯胺,经重氮偶合反应生成紫色染料,进行比色测定^[48]。该方法测定含苯胺废水时,须测两份样品,一份不经还原测苯胺含量,另一份将硝基苯还原成苯胺测定其总吸光度,再减去苯胺的吸光度后,

便可计算出硝基苯的含量。该方法过程烦琐,显色条件苛刻,影响因素多,对操作人员要求高,重现性差。

《空气质量 硝基苯类(一硝基和二硝基化合物)的测定 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法》(GB/T 15501—1995)^[49]测定的是一硝基和二硝基化合物的总量,适用范围是制药、染料、香料等行业排放废气。该法用乙醇溶液吸收硝基苯类,实际上其技术内容适用于环境空气和无组织排放废气,不适用于固定源。待测物是能还原为伯胺的一硝基和二硝基化合物。陆爱琴等^[50]分别从反应试剂选择、反应条件优化等方面对该方法进行了改进优化;戴建红等^[51]在用还原偶氮光度法测定一硝基和二硝基化合物时发现:文献中绘制校准曲线是向各浓度点加还原标准溶液的过滤液,补水至 10 mL,现改成补空白试验的过滤液至 10 mL。这时其 pH < 0.5,然后加热水至 24 mL,并向溶液中准确加入 100 g/L 氢氧化钠溶液 0.5 mL,混匀,再向各比色管中加 3~5 滴氢氧化钠溶液,调 pH 值至 15 左右,补水至 250 mL,最后加重氮化和偶合试剂。改进后的方法可保证在向比色管中加氢氧化钠前的溶液酸度基本一致,还省略了加硫酸氢钾。原校准曲线的最高浓度点硝基苯绝对量为 20.0 μg ,相应吸光值约为 0.26。尹莉莉等^[52]通过对化学法测定水中硝基苯含量的影响分析,以缓冲溶液进行 pH 值的调节,优化了原实验方法,通过对水中硝基苯的测试方法进行较深入探讨,并在原实验的基础上以缓冲溶液进行 pH 值调节,得到了较好的实验结果,对水中硝基苯的测定开拓了新的思路,有一定的指导作用。

魏鹏等^[53]提出了国标中分光光度法测定硝基苯的 3 种改进方案:将盐酸介质改为硫酸介质、由室温改为在水浴中加热排气泡、将两次用酸碱调节 pH 值改为用邻苯二甲酸氢钾-盐酸的缓冲溶液控制 pH 值,均可得到满意的结果。童桂凤等^[54]在改进法中,把固体硫酸氢钾配成溶液且定量化加入,省略了对 pH 值的反复调节,缩短了工作时间,减少了比色管中溶液的损失,提高了方法的精密度和准确度。任晓梅等^[55]采用改进后的方法测定了农药和制药废水中硝基苯类化合物的含量并同时进行样品加标试验,加标回收率 97.6%~105%,结果满意,表明改进后的方法不仅适用于校准曲线制作,而且在样品分析中的应用同样可行。徐建芬等^[56]通过将硝基苯和苯胺以不同比例混合制作标准曲线,讨论苯胺类化合物含量对还原-偶氮光度法测定硝基苯的影响。陆妙琴等^[57]发现使用比色法测定苯胺和硝基苯时,苯胺会严重影响硝基苯的测定,采用干扰曲线扣除法可以定量描述苯胺对硝基苯的影响,得到水样中硝基苯的真实含量。用这种方法测定硝基苯,标准差为 0.57 μg ,相对标准差为 56%,回收率为 95%。周峰^[58]探讨了改用 20~30 目的金属锌粒代替锌粉,结果还原液不产生混浊,且易过滤。郭淑满等^[59]对硝基苯的测定方法改为不加氢氧化钠和硫酸氢钾、用 2.5% 氨基磺酸代替 2.5% 氨基磺酸铵的两种方法与原分析方法分别作了对比实验,实验结果经检验是一致的,并且改进后的方法精密度与准确度都很高。

谢明^[60]对用分光光度法测定气体中硝基苯的方法进行了改进,提出了利用乙醇溶液吸收空气中的硝基苯,还原成苯胺,再经重氮化与盐酸萘乙二胺偶合,能生成紫色化合物,以比色法来测定环境空气与工业污染源排放废气中硝基苯。该方法具有操作简便、灵敏度和准确度高、重现性好、线性范围较宽等优点,可满足环境影响评价和建设项目竣工环境保护验收要求的需