

GC-ECD 方法测定废水生物脱氮释放的 N₂O^{*}

脱氮是目前污水处理中的一项重要内容，而微生物参与的硝化和反硝化过程都可能产生气体 N₂O，因此，近年来对污水处理过程中 N₂O 逸出的研究受到广泛重视。

本文应用 GC-ECD 色谱仪，选用 Porapak Q 色谱柱和高纯氮作载气，针对样品中水汽、O₂和 CO₂等对 N₂O 信号的干扰，对进样系统作了改进；对影响色谱分析灵敏度和选择性的主要操作变量及气体样品采集方法进行了相关性研究。选择了几种典型的污水处理工艺，测量其 N₂O 的逸出量。

1 分析方法

Varian 3800 气相色谱仪，10mcf⁶³Ni 电子捕获检测器 (ECD)，载气气路串联了两个过滤器，用以清除载气中的 CO₂、水蒸汽和痕量 O₂。改进的色谱进样系统串联了水汽和 CO₂过滤吸收器，并且为了消除样品中的氯氟烃及残余的水汽、O₂和 CO₂对 N₂O 信号的干扰，该系统采用了两根 Pomapak Q (80—100 目) 填充柱，分别为 1m×2mm 内径的前置柱和 3m×2mm 内径的分析柱。载气为高纯氮 (99.999%)，N₂O 标准气浓度分别为 996μt·l⁻¹和 19.7μt·l⁻¹。

1.1 色谱条件的选择

选择检测器温度 (T_D): 320℃，柱温 (T_c): 40℃，载气流速 (f_c): 20ml·min⁻¹，作为测量 N₂O 气体的“预实验”条件，分别选用低浓度 (4.925μt·l⁻¹) 和高浓度 (199.2μt·l⁻¹) 两种样品气进行测定。

ECD 的最高使用温度为 380℃，实验的稳定范围在 250℃—350℃之间。在此范围内，对于 N₂O，ECD 灵敏度随温度的升高而明显升高，从 250℃变化到 350℃，其峰面积相应增大了约 7 倍。综合考虑选取 340℃为检测器工作温度 (T_D)。

柱温 (T_c) 既影响灵敏度，又影响分离度。如果柱温过高会降低柱的分离度，但过低则会延长分析时间，故选择适中的柱温很重要。柱温在 30℃—70℃的变化范围内对峰面积和样品分析时间的影响见表 1。

表 1 柱温变化的影响					
T _c /℃	30	40	50	60	70
4.925 μt·l ⁻¹ N ₂ O 峰面积 /mV·m in ⁻¹	1.22	1.19	1.09	0.95	0.78
199.2 μt·l ⁻¹ N ₂ O 峰面积 /mV·m in ⁻¹	31.68	30.72	29.98	29.29	27.02
样品分析时间 t _s /min	5.4	4.5	3.8	3.3	2.9
O ₂ 与 N ₂ O 分离度 R	9	8.2	7.1	5.6	4.5

从表 1 可见，O₂ 和 N₂O 两峰的分离度均远大于 1.5 (R≥1.5 表示相邻两组分完全分离)，两者互不干扰。综合考虑选用 T_c=50℃为较合适的柱温。

进样量一定，峰面积与载气流速成反比，当载气流速从 10ml·min⁻¹变化到 50ml·min⁻¹，其峰面积相应降低了约 70%。因此，较低的 f_c值可得到高的灵敏度，但会增大样品的分析时间，综合考虑柱温与分离度的关系，选用 f_c=20ml·min⁻¹为实验的载气流速。

用静态配气法，得到 N₂O 标准系列 (1.97—19.7μt·l⁻¹，n=6) 和 (30—996μt·l⁻¹，n=12)。由于待测气体样品的浓度范围较大，分别选取了低浓度范围和高浓度范围两条工作曲线。在选定的色谱条件下，当 N₂O 浓度在 0—50μt·l⁻¹时，线性方程为 y=0.2544x+0.2691，R²=0.9991；当 N₂O 浓度在 50—1000μt·l⁻¹时，线性方程为 y=0.144x+7.5712，R²=0.9961 (其中，y 代表峰面积，mV·m in⁻¹，x 代表 N₂O 浓度，μt·l⁻¹)。1L 的气体采样袋采集本实验室废水脱氮反应器内的气体样品，连续进样 23 次，峰面积的标准偏差 S 为 0.31，相对标准偏差为 1.05%。按二倍的信噪比计算，最小检测限为 0.175μt·l⁻¹。

1.2 气体样品采集及保存

用 100ml 玻璃注射器插入反应器密封盖和液面之间的气相中，匀速抽取 100ml 气样 (采气流速约 0.1L·min⁻¹)，注入预先用高纯氮气洗净并抽成真空的气袋中，以备 GC-ECD 分析。采气过程需保证气相的压力与外界大气压平衡 (气相压力的改变会使 N₂O 在水中的溶解度发生变化)。

连续 5d 跟踪测定气体采样袋内的 N₂O (199.2μt·l⁻¹) 气体样品随储放时间浓度的变化情况。结果表明，N₂O 的

* 北京市自然科学基金项目，北京市教育委员会科技发展计划重点项目 (KZ200510011008) 资助。 ** 通讯联系人。

浓度随储放时间的加长而逐渐降低，2d后其浓度变为原来的 98.5%，5d后降低为原来的 81.96%。说明气体采样袋基本适用于 N₂O 样品的短期采集和保存，但应尽快测定分析。

2 三种不同脱氮处理工艺 N₂O 逸出量的测定

根据目前我国废水生化处理技术的发展情况，选择实验室运行较为典型的水处理工艺：同步硝化反硝化、好氧反硝化和短程硝化反硝化，分别对硝化和反硝化过程中产生的 N₂O 进行跟踪分析，期望以此结果来估算类似工艺的污水处理厂向大气排放 N₂O 的量。

采用密闭的 SBR 反应器，有效容积 12L，实验参数见表 2（均为实验室研究筛选的 N₂O 逸出量最小的工艺条件）。实验过程每次采气 2min，以 2min 时间区间的平均浓度值代表反应器内该时间点的瞬时值，测定结果见表 3。实验同期测得实验室内和室外（校园内）N₂O 的背景值，分别为 2.4058μL L⁻¹ 和 0.275μL L⁻¹，其中，实验室内 N₂O 的背景浓度高出大气中 N₂O 平均浓度（0.300μL L⁻¹）约 7 倍，由此说明，废水脱氮过程中产生的 N₂O 对周围环境所造成的影响不容忽视（注：实验室同时运行反应器装置多个）。

表 2 系统运行参数

工艺	进水总氮 /mg L ⁻¹	DO /mg L ⁻¹	COD /N	MLSS/g L ⁻¹	运行周期 /h	脱氮率 %
同步硝化反硝化	NH ₄ ⁺ -N= 150	1.5—3.0	6	7.9	12	79.50
短程硝化反硝化	NH ₄ ⁺ -N= 200	< 0.5	4	4.3	11	88.00
好氧反硝化	NO ₃ ⁻ -N= 80	3.0—4.0	12	3.1	6	92.60

表 3 三个系统内产生的 N₂O 测定值

采样序号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
同步硝化反硝化 /mg m ⁻³	21.6	6.2	26	124	165	204	210	85.3	200	256.2	241.3	171	126
短程硝化反硝化 /mg m ⁻³	10.2	3.33	1.5	4.77	14.05	12.19	11.56	62.78	173.6	204.3	329.1	341.2	—
好氧反硝化 /mg m ⁻³	9.1	20	28	36	74	38	15	10	8	5	2	2	1

注：同步硝化反硝化与短程硝化反硝化系统采样间隔为 1h，好氧反硝化系统采样间隔为 0.5h。

3 图解积分法计算 N₂O 产生量

采用图解积分方法计算三种工艺过程周期内所产生的 N₂O 量。另外，由于 N₂O 较易溶于水，在运行周期结束时脱氮反应产生的 N₂O 尚有部分溶解在水中，在敞口反应器中这部分 N₂O 也将释放出来，因此，脱氮产生的 N₂O 总量还应包括此部分。利用亨利定律可计算得到溶解于水中的 N₂O 的量，结果见表 4。

表 4 三个系统内产生的 N₂O 总量及占脱氮总量的百分比

工艺	整个周期内 N ₂ O 的产生量 /mg	溶解于水中的 N ₂ O 量 /mg	占脱氮总量的百分比 %
同步硝化反硝化	47.55	1.81	6.53
短程硝化反硝化	8.38	4.91	1.46
好氧反硝化	12.44	0.014	3.04

上述结果是在 N₂O 控逸研究筛选的 N₂O 逸出量最小的工艺条件下测定的，在未进行控逸时，一个周期产生的 N₂O 量最高可达该周期脱氮总量的 39.34%。由此说明废水生物脱氮过程中产生的 N₂O 量不容忽视，随着脱氮工艺的普及，控制废水生物处理过程中 N₂O 的逸出显得更为重要。

刘俊女 汪 苹** 马洁峰 供稿
(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京, 100037)