

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.07.2015113001

李易, 陆锐, 沈锦优, 等. 废水中硝基芳香化合物检测方法研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1474-1485

LI Yi, LU Rui, SHEN Jinyou, et al. Detection methods for nitroaromatic compounds in wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1474-1485

废水中硝基芳香化合物检测方法研究进展*

李 易¹ 陆 锐² 沈锦优² 韩卫清² 孙秀云² 李健生² 王连军^{2**}

(1. 南京理工大学化工学院, 南京, 210094; 2. 南京理工大学环境与生物工程学院, 南京, 210094)

摘 要 随着我国工业废水排放量的持续增加, 严格施行废水排放标准有利于维护生态环境与人体健康, 迅速准确地测定废水中有害污染物含量至关重要. 硝基化合物作为工业废水中常见的污染组分, 具有生物毒性强、可生化性差、稳定性高等特点, 若进入环境将会造成极大危害. 灵敏地识别污染组分中的目标分子是其检测的关键, 目前大量的研究集中在 增强检测方法的特异性识别能力方面, 针对硝基芳香化合物的检测限已经扩展至了阿克水平, 同时检测设备也日趋小型化. 本文综述了近年来废水中硝基化合物检测常用方法的研究进展与应用现状, 如色谱法、光学分析法、电化学法等, 并对各方法、优缺点、适用条件、检测限等进行了详细介绍. 旨在为废水中硝基芳香化合物的检测应用提供借鉴与参考.

关键词 硝基化合物, 分析方法, 色谱法, 光学分析法, 电化学法.

Detection methods for nitroaromatic compounds in wastewater

LI Yi¹ LU Rui² SHEN Jinyou² HAN Weiqing² SUN Xiuyun²
LI Jiansheng² WANG Lianjun^{2**}

(1. Colloeg of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, China;
2. College of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, China)

Abstract: As the industrial wastewater emissions have rapidly increased recently, strict implementation of the wastewater discharge standards will be beneficial both to the ecological environment and human health. Rapid and accurate determination of these contaminants in wastewater has become crucial. Nitroaromatic compounds, a class of common contaminants in industrial wastewater, are extremely harmful to the environment due to their high toxicity, high stability and poor biodegradability. Some key factors for pollutants analysis in wastewater include both sensitivity and selectivity. As a result, plenty of research have focused on enhancing the specificity. The detection limit of nitroaromatic compounds has already reached attogram level, and the equipments have become smaller and miniaturized. In order to provide some guide for nitroaromatic compounds detection in wasterwater, several detection methods for nitroaromatic compounds in wastewater are reviewd, including chromatography, optical analysis, electrochemical analysis and some other useful methods. In addition, their main principle, advantage, detection limit and applications have also been discussed.

Keywords: nitroaromatic compounds, analytical method, chromatogram, optical analysis,

2015 年 11 月 30 日收稿(Received: November 30, 2015).

* 中国博士后科学基金(2015M571761)和江苏省青年基金(BK20140781)资助.

Supported by the Post-doctoral Science Foundation of China (2015M571761) and Jiangsu Province Youth Fund of China(BK20140781).

** 通讯联系人, Tel: 025-84315500; E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

Corresponding author, Tel: 025-84315500; E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

electrochemical analysis.

硝基化合物是烃分子中一个或多个氢原子被硝基取代后生成的衍生物,为易溶于有机溶剂的黄色或白色的固体或高沸点液体,多用作医药、染料、香料、炸药、农药等工业的加工原料及合成试剂^[1].比如对硝基苯酚是非处方药物扑热息痛和非那西丁的制备原料^[2];二硝基氯苯常用于生产有机染料大红 RC 色基、硫化深蓝 3R^[3];部分多硝基化合物带有类似于麝香的气味而被用作化妆品、香水、香皂中的定香剂^[4];硝基苯(nitrobenzene, NB)、二硝基甲苯(2, 4-dinitrotoluene, DNT)、三硝基甲苯(2, 4, 6-trinitrotoluene, TNT)、三亚甲基三硝胺(Hexogon, RDX)、四硝基四氮杂环辛烷(Octagon, HMX)、硝基胍(Nitroguanidine, Ngu)、硝化甘油(Nitroglycerine, NG)等物质具有很强的爆炸性,是制造炸药的重要原料^[5],也是废水中危害较大的环境污染物。

另一方面,此类物质大多含有苯环,而苯环上硝基的吸电子作用^[6]造成了该体系处于缺电子环境,阻碍了微生物降解时加氧酶的亲电子氧化攻击从而不易实现生物降解,此外,还会对生物体的消化系统、生殖系统、神经系统、血液系统产生严重破坏,具有极大的生物毒性^[7].由于此类物质所表现出的难溶于水、化学性质稳定、可生化性差、高毒性与强致癌致突变性等特点,已被世界多个国家的环保局列为优先控制污染物^[8].

目前,国内对于废水中硝基化合物的一级排放标准为^[9]: TNT 2.0 mg·L⁻¹、DNT 2.0 mg·L⁻¹、RDX 1.0 mg·L⁻¹、SS 70 mg·L⁻¹、COD_{Cr} 100 mg·L⁻¹、BOD₅ 30 mg·L⁻¹,检测方法主要依据国家标准规定的气相色谱法^[10].同时,各种其他新型检测手段也被逐渐开发出来并日趋完善.本文综述了近年来废水中痕量硝基化合物的检测方法的研究进展,总结了各方法的优点与局限之处,并对检测技术的发展趋势进行了展望,旨在为相关领域的研究人员提供借鉴与参考.

1 色谱分析法

作为废水中硝基化合物的重要检测方法,色谱法以其高分离性能、高灵敏度、分析快速而被广泛应用,配合高精度检测器,色谱法的最小检出量可达 10⁻⁹ g(紫外检测器)—10⁻¹¹ g(荧光检测器)^[11].

1.1 气相色谱

经过多年的发展与改进,色谱方法在混合样品的分离与检测上已经非常成熟,理论体系也日趋完善.目前的研究多集中在样品前处理方面,通过调整一些实验参数与萃取/富集条件,使色谱方法朝着更加环保的方向发展.

液液萃取和固相萃取是最为常用的两种色谱前处理方法,其中固相萃取具有溶剂用量少,重现性优异、萃取时间短等特点,但也存在成本较高、易受样品悬浮物影响等不足;液液萃取优势则体现在操作简便、成本低廉上,缺点则表现为有机溶剂用量大、自动化程度低;此外,固相微萃取、液液微萃取技术也被广泛应用于废水前处理^[12-13].王美飞等^[14]采取液液萃取-气相色谱法同时测定水体中硝基苯、四氯苯、二硝基苯、三氯苯等 17 种氯苯和硝基苯类化合物,探究了石油醚、环己烷、异辛烷、甲苯等 16 种不同萃取剂配比对样品的提取性能,最终选择 2:1 体积比的乙酸乙酯/正己烷混合溶剂提取水样后通过 DB-35 ms 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)进行分离,检测器选择电子俘获检测器(ECD).该方法检出限为 0.03—0.08 μg·L⁻¹,在 40.0—400 μg·L⁻¹ 范围内相关性良好,17 种物质萃取后无需高倍浓缩即可直接进样分析.对于萃取剂的选择,过去常用的苯、二硫化碳、石油醚、四氯化碳等物质由于毒性高、环境危害性强,正逐渐被一些低毒安全的萃取剂如二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷等所替代.张琳^[15]考察了色谱法中不同萃取剂对 TNT、对硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯和 2,6-二硝基甲苯萃取效果的影响,从检出限、准确度、精密度等方面进行系统性比较,水样测定结果采用统计学 *t* 检验法评估.结果表明,甲苯与苯对所有物质测定的检测限在 0.009—0.053 μg·L⁻¹ 之间,平均回收率 92.4%—106.3%,RSD 为 1.0%—7.6%,能达到环境监测分析标准要求,低毒性的甲苯完全能够代替苯作为萃取剂.

蒋海威等^[16]针对企业排放的炸药废水,选择二氯甲烷代替二硫化碳,用 HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)结合氢火焰检测器(FID)测定废水中 2,4,6-三硝基苯甲酸,在对其萃取条件进行优化后,检出限能达到 0.004 mg·L⁻¹.值得注意的是,ECD 检测器相对于 FID 检测器具有更高的

灵敏度,但它只对具有电负性的物质(如氮、氧、卤素等)才表现出选择性,而 FID 则不适用于在氢火焰中不发生电离的无机化合物检测(如水、一氧化碳、二氧化碳、硫化氢等).而对于某些沸点较高或热不稳定的硝基化合物,通常需对其衍生化处理后再进样分析,如军工废水中常见的 2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸),沸点高于 300 °C 且有易爆危险,将它与次氯酸钠反应生成氯化苦后,能有效改善化合物的挥发特性.陆梅^[17]把苦味酸与次氯酸钠反应 40 min 后的混合液用正己烷萃取 5 min,进样口温度 200 °C 条件下通过 HP-5(30 m×320 μm×1.00 μm)毛细管柱进行分离、ECD 检测器检测.选用正己烷作为萃取剂,能有效避免二氯甲烷或苯萃取水样时产生的乳化现象,并且二氯甲烷还会因为吸水造成样品破乳和脱水难度增加,同时衍生化反应能在芳香体系中引入卤素基团,进一步增强 ECD 检测器对目标物质的检出灵敏度.该方法检出限 0.2 μg·L⁻¹,不足之处在于分析时间较长,不利于大量样品的分析处理.

此外,色谱法检测过程中,色谱柱的选择也是非常重要的一个方面.相对于传统的填充柱,目前广泛采用的是柱效更高、对复杂样品分离能力更强的毛细管柱.张丰等^[18]利用固相萃取-毛细管柱气相色谱法同时测定废水中硝基苯、四氯苯等 7 种化合物,探讨了不同色谱柱和固相萃取柱洗脱液对样品分离性能的影响,发现使用 DB-1701(60 m×320 μm×1.00 μm)毛细管柱能对所有样品实现有效分离,峰形良好;样品萃取选择 C18 固相萃取柱和 3:1 体积比的正己烷/丙酮混合洗脱液来进行实验,所得标准曲线方程 $r=0.9971-0.9989$,RSD 介于 4.0%—10.8% 之间.刘宁^[19]改用 DB-5(30 m×320 μm×0.25 μm)毛细管柱与 ECD 检测器,测定的 10 种硝基化合物在 13 min 内全部良好分离,硝基苯检出限达到 0.29 μg·L⁻¹,其他物质检出限在 0.01—0.08 μg·L⁻¹ 之间.

实际上,色谱作为一种非常成熟的分析方法,其优势主要表现在卓越的分离能力与含量测定上,特别适用于某些组成复杂的工业废水(如印染废水、电镀废水、制药废水、钻井废水)中污染物的检测.但是不同类型的废水在组成成分、含量、检测难易程度等方面差距很大,面对一些含有几十甚至上百种污染物质的特种废水时,色谱技术在污染物定性检测上就显得比较无力.因此色谱技术常常与质谱分析联用,两者取长补短,充分利用色谱法的高分离能力的同时,又发挥了质谱法的强鉴别能力.任衍燕等^[20]利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对水中 TNT、DNT、硝基苯等 10 种硝基化合物进行测定.其中,质谱离子源为电子轰击离子源(EI)、温度 250 °C、全扫描离子采集、离子化能量 1.2 V、四极杆温度 150 °C、传输线温度 325 °C.由于使用了强极性的 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),所有硝基化合物在 12 min 内全部分离,定量定性准确,检测限介于 0.001—0.01 μg·L⁻¹ 之间.

1.2 高效液相色谱

部分硝基化合物熔沸点较高,或高温时稳定性差,使用气相色谱技术对其检测存在一定局限^[21-23],针对此类样品,高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)显然更具优势.由于样品无需汽化,HPLC 不受试样挥发性与稳定性的限制,对于那些相对分子质量大、热稳定性差、沸点高的有机物,原则上都能进行测定.

首先,色谱柱的合理选择是保证样品有效分离的重要前提,色谱柱内径、长度、柱床结构、填料种类与粒度等因素都会影响分离效率,刘燕等^[24]采用 μBondapakTM C18 色谱柱(3.9 mm×300 mm,10 μm)对废水中 2,6-二硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚和苦味酸进行分离,并确定 3 种物质检测波长分别为 225 nm、225 nm、350 nm.在流动相为乙腈:水=41:59、流速 0.8 mL·min⁻¹、柱温 40 °C 条件下,2,6-二硝基苯酚线性范围 0.2—40 mg·L⁻¹, $r=0.9987$,2,4-二硝基苯酚和苦味酸线性范围 2—200 mg·L⁻¹,相关系数分别为 0.9984、0.9949.3 种物质 RSD 介于 0.86%—2.73%,回收率为 97.2%—102.4%.

在气相色谱中,可供选择的惰性载气性质差别很小,提高色谱分离能力主要是以调整固定相参数来实现.对于 HPLC,当固定相(色谱柱)确定后,流动相的选择(包括流动相种类、配比、流速)会对测定结果产生显著影响.刘秀华等^[23]对炸药废水中常见的 TNT、DNT、奥克托今、黑索金等 8 种硝基化合物的紫外光谱和色谱分离条件进行了研究,利用二极管阵列检测器(PDA)对上述化合物进行全波段扫描以获得各物质最佳检测波长;分离条件测试采用 HP1050 高效液相色谱仪(配紫外检测器,色谱柱 ZORBAXSB-C18,3.0 mm×250 mm,5 μm).研究发现,流速与流动相组分改变会造成明显的基线波动,流速过快或流动相中甲醇比例过高均会导致硝基化合物峰面积减小,分离度降低,容易出现肩峰;甲醇比例过低则会延长分析时间.在甲醇:水=50:50,流速=0.5 mL·min⁻¹条件下,所有物质能在 13 min 内得到

较好的分离,检出限均 ≤ 0.8 ng.刘敬东等^[25]用固定相极性小于流动相的反相高效液相色谱(RP-HPLC)测定水中微量硝基苯.其中,色谱仪使用 Waters 600 高效液相色谱仪(配有 Waters 2487 紫外检测器),色谱柱型号 C18(4.6 mm $\times$ 250 mm,5 μ m),流动相为甲醇:水:乙酸=70:29:1,流速 1.00 mL $\cdot$ min⁻¹,检测波长 262 nm,柱温 30 $^{\circ}$ C.此方法分析迅速、准确度高,检出限低至 0.0005 mg $\cdot$ L⁻¹.

黄毅等^[26]选择粒径低至 1.7 μ m 的小颗粒填料 BEH phenyl 柱(100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7 μ m),并以醋酸铵/乙腈溶液作为流动相,利用超高压输液泵和更小粒径固定相填料的超高效液相色谱(UPLC)方法来快速测定水样中硝基苯和苯胺.为防止滤膜对样品中的苯胺与硝基苯产生吸附造成回收率偏低,水样先以 9:1 的比例与乙腈混合,再用 0.2 μ m 有机微孔滤膜过滤后直接进样,硝基苯在紫外波长 262 nm 处检测,苯胺在荧光波长 $\lambda_{\text{ex}}:\lambda_{\text{em}}=280$ nm:340 nm 处检测.该方法对于硝基苯,线性范围在 0.485—4850 μ g $\cdot$ L⁻¹,检出限 0.194 μ g $\cdot$ L⁻¹;而苯胺的线性范围在 0.495—1978 μ g $\cdot$ L⁻¹,检出限 0.099 μ g $\cdot$ L⁻¹.由于 UPLC 相比于传统液相色谱增加了色谱峰容量和分析通量,因此该方法具有更快的分析速度和更优的分离性能,分析时间仅 1.1 min,但同时面临仪器零件老化加快、成本增加等问题.夏勇^[27]选择超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱(UPLC-MS/MS)来测定水中苦味酸,有效地解决了操作繁琐、分离时间长等问题.所用色谱柱为 ACQUITY UPLC-BEH C18 柱(2.1 mm $\times$ 50 mm,1.7 μ m),流动相 10 mmol $\cdot$ L⁻¹ 乙酸铵:甲醇=90:10,流速 0.3 mL $\cdot$ min⁻¹,进样体积 5 μ L,质谱离子化方式 ESI,离子源温度 120 $^{\circ}$ C.在最佳分析条件下采用质谱仪多级反应监测模式(MRM),苦味酸检出限 0.153 μ g $\cdot$ L⁻¹.

色谱分析法有着其他方法所不能企及的优异的分离能力与分析速度,同时具有适用范围广、自动化程度高等特点,在废水中硝基化合物检测时,即使废水组成极其复杂的情况下也能进行很好的分离测定,并且高效准确、快捷灵敏.但仪器价格昂贵,保养维修费用高昂,更适合实验室科研分析,无法用于污染废水的原位检测.至于色谱方法、前处理条件、检测器种类的选择,要根据待测物性质和测试要求综合考虑,如硝基苯、对硝基甲苯、对硝基氯苯、对二硝基苯等物质测定的国标方法是气相色谱法^[10],但使用高效液相色谱检测也有其优势之处^[23].

2 光学分析法

光学分析法是一类利用试样的光学性质进行测定的仪器分析方法,包括光谱分析(如发射光谱、吸收光谱、荧光光谱)与非光谱分析(如 X 射线衍射、比浊法)两大类.但由于废水组成异常复杂,实际检测应用中仍以色谱分析法为主,光学检测技术在区分目标化合物时尚存在一定局限,相关研究多集中在针对水样中某一特定物质进行痕量检测,下面介绍几种研究较多的水样中硝基芳香化合物的检测方法.

2.1 荧光分析

物质的分子在吸收能量后由基态跃迁至高能态,随后会返回基态并向外释放能量,根据释放能量时所产生的辐射光强度与溶液浓度存在的比例关系来进行待测物定量分析的方法称为荧光分析法,它包括激发光谱与发射光谱两种.由于其极高的分析灵敏度和选择性而广泛应用于微量和痕量物质的分析,在环境污染物、超纯物质检测方面发挥着重要作用.

Bhalla 等^[28]设计并合成出一种由于内部旋转限制而具有聚合诱导发射增强活性的六苯基苯衍生物,并将其自组装成荧光纳米聚合物.该聚合物在氰离子存在的条件下能作为一种极其灵敏的 TNT 荧光传感器,对 TNT 浓度响应在阿克级别(10^{-18} g),检测限达到 10.21 pg $\cdot$ L⁻¹.

但并不是所有物质在吸收激发光以后都会产生荧光,通常来说,含有芳环或芳杂环的共轭双键体系分子更容易具有荧光特性;具有刚性平面结构的分子,其荧光量子产率高;物质中给电子取代基能增强分子荧光强度,同时它还受物质结构以外的环境因素影响;反之,吸电子基团能导致荧光强度下降或消失,这种现象称为荧光猝灭.实际应用中,则能够通过荧光猝灭效应来对污染物进行痕量检测.

Gao 等^[29]通过硅烷化耦联反应将氨基化合物与荧光染料分子在二氧化硅纳米粒子上共价结合制备出一种纳米粒子传感器.同时,这些富电子氨基配合物(APTS)与环境中缺电子的硝基芳香化合物(TNT)特异性结合生成的复合物(APTS-TNT)能够对荧光染料分子的发射光产生强烈的吸收从而引发基于荧光发射能量转移效应(FEET)的荧光猝灭.研究发现,在 1 nmol $\cdot$ L⁻¹ 的超低浓度 TNT 溶液中该传感器荧光强度下降了 8.3%,如果把荧光强度下降 5%作为荧光分析的标准,纳米粒子传感器的荧光猝灭

信号在 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ TNT 溶液环境中也能被清楚的检测到.此外,该纳米粒子还能通过高效率的荧光猝灭选择性地区分 TNT 与其它一些硝基化合物,如 DNT、NB 和 RDX.

荧光分析法最显著的特点是灵敏度高,比紫外-可见光谱高 2 至 4 个数量级,它能够通过增强入射光强或荧光放大倍数来实现信号的增强.对某些特定物质甚至已经实现了单分子检测,但面对组成复杂的工业废水,荧光分析法往往不能有效地分辨出目标分子.因此,提高对目标分子的特异性识别能力,是荧光分析乃至整个光学分析方法中最为重要的一点.

目前,很多研究人员把分子印迹技术引入到光学分析中,以目标分子为模板合成出在空间结构与官能团排列上固定的聚合物,再把模板分子去除后,该聚合物就能特异性地识别该目标分子.Xu 等^[30]采用溶胶凝胶法以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)为功能单体,四乙氧基硅烷(TEOS)为交联剂制备出包覆有 TNP 假模板分子印迹聚合物(DMIP)的 CdTe 量子点(QDs),其表面的原发性氨基能与环境中 TNT 分子结合形成 Meisenheimer 复合物,使得量子点的能量转移到复合物中出现荧光猝灭现象.它们结合 10 min 内即可导致量子点荧光强度的显著降低,荧光猝灭值(Fluorescence-quenching fractions)与 TNT 浓度在 $0.8\text{—}30 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内存在良好线性,检测限低至 $0.28 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

荧光分析中,激发光能量低于发射光能量的现象称为上转换发光,它属于荧光的一种,通常发生在稀土离子掺杂的化合物中.Ma 等^[31]制备出一种包覆有油胺改性琥珀酰亚胺(PSIOAM)外壳的亲水性氟化钇钠上转换纳米颗粒传感器($\text{NaYF}_4\text{@PSI-NH}$).环境中存在的 TNT 能与 PSIOAM 产生强烈的电荷转移络合作用,所形成的阴离子会吸收 363 nm 与 546 nm 处的上转换光导致荧光猝灭现象,并且 TNT 浓度与 546 nm 处的绿色 UC 光强度呈现线性负相关,同时,TNP 的加入仅仅使得 363 nm 处的紫色 UC 光出现荧光猝灭.该方法能在不依赖于复杂的仪器与试样前处理情况下准确测定溶液中 TNT 与 TNP,并且溶液中甲苯、环己烷及其他硝基芳香化合物如 DNT、NB 等对测定没有影响.

2.2 拉曼光谱

拉曼光谱是利用拉曼散射效应来获取分子振动与转动信息从而应用于分子结构分析的一种方法,与光学分析中常用的红外光谱、紫外-可见光谱等相比,具有如下的一些特点:(1)检测灵敏度高,基于拉曼光谱所发展起来的共振拉曼、表面增强拉曼、激光显微拉曼等技术更是将痕量物质的测定发展到了单分子水平.(2)样品无需特殊制样处理,这一点与制样繁琐的红外光谱相比是个很明显的优势,并且由于水的拉曼散射很微弱,因此拉曼光谱能对水溶液进行测定.(3)拉曼光谱通常是在入射激光的 90° 方向测定散射光强,即是在黑背景的条件下测定,但如何克服高于拉曼散射若干数量级的荧光干扰是学者们一直研究的问题.(4)检测范围广泛,可以一次覆盖 $50\text{—}4000 \text{ cm}^{-1}$ 的区间.基于以上特点,拉曼光谱技术在超痕量物质检测方面得到了极大的关注与应用.

拉曼散射效应实际非常微弱,需要将待测分子吸附于某些粗糙贵金属表面来实现信号增强,称为表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman scattering, SERS),其产生机理目前主要存在两种理论:化学增强理论与电磁增强理论.目前,拉曼光谱的研究主要都集中在这种贵金属表面(SERS 基底)制备与资源化上,越来越多的新型基底被逐渐开发出来.

Liu 等^[32]通过简单的液滴蒸发法在金纳米颗粒上包裹十六烷基二甲基乙基溴化铵(EHDAB)双分子层,制备出高度有序的具有纳米级粒间间隙的纳米金八面体阵列作为检测 TNT 的 SERS 基底.其中,EHDAB 作为封端剂能在种子诱导增长法制备的边长 42 nm 的金八面体上形成一个双分子层结构,这种结构会使得纳米粒子在溶剂蒸发过程中表面呈现正电状态,粒子之间产生了阻止它们杂乱无序聚合的净排斥作用,因此会形成彼此存在粒间间隙却密集规整的结构状态.与其他无序纳米粒子阵列或无间隙阵列相比,TNT 在该 EHDAB 包覆的纳米金阵列基底上表现出相当大的拉曼信号增强,检测限 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.Lai 等^[33]将纳米银粒子通过金属与半导体之间弱相互作用以岛状生长模式沉积在多孔硅表面制成免标记的 TNT-SERS 基底.优化条件下该多孔硅纳米银基底对 SERS 的增强因子能达到 2.18×10^8 ,检测限为 $50 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$.

2010 年,田中群院士课题组^[34]提出了一种用于 SERS 检测的壳层隔绝纳米粒子新技术,该突破性技术通过在待测物质表面包裹一层惰性外壳,有效地避免了 SERS 基底粒子之间及粒子和探针分子之间的干扰,同时克服了传统 SERS 基底材料及形貌的普适性问题.在此之后,核壳结构 SERS 基底陆续被

开发出来用于 TNT、DNT、DNB 等硝基化合物的检测。Mahmoud 等^[35]在聚(苯乙烯-共-丙烯酸)共聚物内核上包裹一层磁铁矿(Fe_3O_4)/纳米金粒子(Au-NPs)外壳并经过木质素官能化后得到一种磁性纳米微球作为检测 TNT 的 SERS 基底。由于木质素对 TNT 的高度亲和力使得该基底具有良好的选择性,同时高密度 Fe_3O_4 /Au-NPs 外壳起到磁集热器和金属增强剂的作用,并且纳米微球由于带有磁性因此能够方便地回收或去除,检测限为 $1.0 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Yang 等^[36]把 DNA 作为模板与还原剂在 AgNO_3 和 NaAuCl_4 溶液中采取原位光照还原法合成了金壳银核和金银合金纳米颗粒作为检测 TNT 的 SERS 基底。光照条件下, DNA 模板吸收的阳离子银能被还原成 Ag-DNA 复合物,并在无任何表面活性剂情况下以此为基体生成双金属粒子,该基底对 TNT 检测限为 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,增强因子达到 $3.1 \times 10^{11} - 1.5 \times 10^{12}$ 。他们还利用对氨基苯硫酚(PATP)作为功能化单体络合在包覆有纳米银粒子的钼酸银纳米线(Ag-SMNs)上^[37],PATP 能通过光催化偶联反应产生对二巯基偶氮苯(DMAB),作为 π 电子供体与 π 电子受体 TNT 发生 π 电子供体受体反应。同时 TNT 在 DMAB 构成的分子位点上锚定后会由于热点效应而产生拉曼信号的明显增强,检出限达 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

“热点”效应是在拉曼光谱中发现的一类由于材料中等离子激元共振而产生电场叠加所导致的局域信号增强现象,构筑更多具有“热点”效应的 SERS 基底是提高拉曼光谱检测限的重要手段。Dasary 等^[38]将半胱氨酸修饰到纳米金粒子上制成 TNT 免标记 SERS 基底。环境中的 TNT 会与半胱氨酸形成 Meisenheimer 复合物后,纳米金粒子会在 TNT 存在的情况下通过半胱氨酸修饰的纳米粒子和已形成 Meisenheimer 复合物的纳米粒子之间发生静电作用而聚集,所形成的大量“热点”能提供 9 个数量级的拉曼信号增强。Guo 等^[39]将 4-巯基吡啶(4-MPY)标记的带正电荷的纳米金粒子通过静电作用与上述复合物中的芳环结合;再引入负电荷纳米金粒子制成哑铃结构纳米材料。这种哑铃结构会引起 SERS 基底中出现大量热点,信号强度与仅仅带有正电荷的纳米金粒子基底相比增加 10 倍,检测限达到 $1.0 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。He 等^[40]利用水热法与电子束蒸发沉积法制备出一种 4-ATP 官能化的 ZnO-Ag 杂交花状纳米 SERS 基底,4-ATP-Ag-ZnO 复合物参与 π -电子供体受体反应所引发的“热点”效应,使低至 $5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 TNT 也能产生可有效识别的拉曼信号。该复合基底还能用于 DNT、NT 等与 TNT 结构类似的物质测定,但选择性会有所降低。

此外,研究者们还制备出其他一些可循环利用、便携性强、识别能力优异的增强基底。Hatabt 等^[41]用纳米金粒子制备的 SERS 基底对地面污染水样中的 RDX 进行测量,发现 RDX 在 874 cm^{-1} 处有一最强的拉曼特征峰,其强度随着 RDX 浓度增加而增大。此方法对 RDX 测定的检出限为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),增强因子达到 6×10^4 ,配合便携式拉曼光谱仪能作为一种迅速简便的测量手段应用于 RDX 的现场检测。Holthoff 等^[42]把分子印迹技术与表面增强拉曼光谱结合,使用溶胶凝胶法将微米厚的干凝胶(Xerogels)薄膜作为传感层沉积在一层具有 SERS 活性的表面,通过聚合物基体间的非共价作用将干凝胶烙上 TNT 分子印迹,并且基体中镶嵌的 TNT 分子能产生独特的 SERS 谱带从而使得该传感器能对 TNT 分子进行特异性识别,检测限低至 $3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,稳定性能维持超过 6 个月。Jha 等^[43]通过深紫外干涉光刻法将 Al-NP 装配到熔融石英基片上制备出高分辨率与高流通量的周期性铝纳米粒子阵列结构,以此为基底利用免标记深紫外表面增强共振拉曼散射方法(DUV-SERRS)对滴涂沉积的 TNT 样品进行超痕量测定。同时,该纳米阵列基底具有良好的可再生性,在 257 nm 激发波长下能够实时测定低至阿克水平的 TNT,并且优化其结构特性(如半径、高度、周期等)可以进一步提高灵敏特性(100 attograms)。该技术还能用于其他炸药、有害材料的测定。

2.3 表面等离子体共振

表面等离子体共振(Surface plasmon resonance, SPR)是一种通过观测金属薄层表面自由电子与特定电磁波相互作用产生共振而造成的光学性质改变来实现生物或化学转化量测定的手段。在检测时,通常需要在传感芯片的金属表面固定一层传感层,当待测样品恒速通过芯片时,传感层表面分子与样品之间会由于相互作用而造成传感层折射率变化,最后表现为 SPR 光学信号波动,从该技术出现到现在的 20 多年里,基于 SPR 原理的传感器在环境、食品科学、生物工程等方面的检测应用已发展得比较成熟。

而 SPR 技术中利用抗体作为识别元件的 SPR 免疫传感器,是该技术检测中应用最广泛也是最重要的手段之一,在硝基化合物痕量检测上发挥着重要作用。Mizuta 等^[44]以乙二醇低聚体(OEG)作为接头

序列(linker)将芳香烷基二硫醇通过自组装单分子生物膜技术(SAMs)修饰到 SPR 免疫传感器表面来检测 TNT 分子.芳香烷基二硫醇单分子膜在镀金芯片(SIA Kit Au, Biacore)表面形成后,将 TNT 类似物通过含有两种不同的胺类化合物的 OEG 链固定到膜层上,其中一种作为接头序列与 TNT 类似物中羰基发生反应形成共价键而结合到 SAMs 膜的羧基末端.同时选择了最优的半抗原来提高检测的灵敏度,检测限达到 $80 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$,配合二级抗体的使用还能将检测限降至 $50 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$.Singh 等^[44]开发出一种 4 代聚酰胺-胺树状大分子(PAMAM-G4)改性的 TNT 检测新型生物传感芯片.芯片底部是自组装在金层上的巯基-十一胺盐酸盐(AUT)单层膜,通过双功能交联剂二(磺基琥珀酰亚胺)辛二酸酯(BS3)与 AUT-SAMs 两端的氨基反应而将 PAMAM-G4 分子固定,并以此支撑芯片顶部的配位层.该配位层以二硝基苯基钥孔血蓝蛋白结合物(DNP-KLH)为配体,其共轭面能与特定的 TNP-gly-KLH 小鼠免疫球蛋白 G 抗体之间产生生物分子相互作用,对 TNT 检测限为 $110 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

与便携式拉曼光谱相同,SPR 技术在检测硝基化合物时最大的特点是能实现现场快速检测,配合恰当的目标分子识别方法(如间接竞争抑制法)能把对 TNT、DNT 等分子检测限扩展至皮克级,在污染事故应急处理、污染源原位监测上是非常宝贵的.

实际应用中,SPR 传感器尚存在一定局限性,比如能实现高灵敏度检测的传感器通常体积较大、便携性差,因此弥补小型 SPR 传感器在信号增强不足等方向上的缺点成为很多学者研究的方向.而纳米金粒子以其卓越的表面增强能力,常被用于 SPR 传感器的表面修饰.Kawaguchi 等^[46]将纳米金粒子修饰在传感器表面,通过单克隆 TNT 抗体与之特异性结合而产生的局部表面免疫效应所引起的共振角变化来检测超痕量 TNT.传感器经纳米金粒子修饰改性后,共振角变化比原来高出 4 倍,对 TNT 具有相当大的检测范围 $10 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1} \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,检测限 $10 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$,并且经过再生处理能重复使用超过 30 次.Lin 等^[47]将乙二胺分子(EDA)作为外壳修饰到纳米金颗粒上(Au NPs),制成纳米金-乙二胺光学比色探针(Au-NPs@EDA).EDA 上富电子的氨基很容易通过供体-受体相互作用(D-A)与 TNT 中缺电子的芳环形成稳定复合物,由于介电常数变动导致 Au NPs 的局域表面等离子体共振(LSPR)特性改变,从而引发伴随明显颜色变化的 Au-NPs@EDA 聚集现象.TNT 浓度在 $400 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,Au-NPs@EDA 聚集程度会随着 TNT 浓度增加而加大, $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TNT 溶液即可使 Au-NPs@EDA 复合物从酒红色变为紫蓝色,实现了超痕量水平 TNT 的可视化检测,若配合紫外可见吸收光谱仪与动态光散射仪,该比色探针对 TNT 检测能达到 $40 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $0.4 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平.

3 电化学分析法

电化学分析法是一类利用物质的电化学与电学性质进行测量分析的方法,主要根据待测溶液所构成的电化学电池的某些化学量与其物理量(电阻、电动势)之间的对应关系进行测定.与色谱分析、光学分析相比,它在兼具高准确度和灵敏度的同时,还具有仪器简单、适用性强等特点,由于分析过程中测定的是电信号数据,因此还能实现自动化连续分析.

利用电化学方法测定废水中硝基化合物(如 2,4-二硝基甲苯^[48]、1,3,5-三硝基苯^[49]、1,3-二硝基苯^[49]、2,4-二硝基苯肼^[50]、苯胺^[51])时,修饰电极的制备是能否实现高效测定的关键因素,通常要求制备出的电极不仅能对硝基化合物分子有良好的富集能力,还应当具有优异的电化学性能.

Liu 等^[52]利用层层组装技术制得单壁碳纳米管(SWCNT),再将双链 DNA 的悬空端与 SWCNT 反应,促使其开裂并以其单链形式通过 π - π 电子相互作用包覆在碳纳米管上制成修饰玻碳电极.与仅用单壁碳纳米管修饰的电极相比,DNA 功能化后的电极由于具有更多的 π 电子与氢键结合位点从而灵敏度、响应速度有了大幅提高,该电极针对 TNT 的检测限达到 $0.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,并且整个测定过程不超过 15 s. Nie 等^[53]把纳米金粒子修饰后的玻碳电极预吸附 TNT 分子,再放入硫醇蒸汽环境中进行单分子层自组装,通过纳米金与硫醇分子之间形成共价键而实现 TNT 模板分子的有效镶嵌,在用乙醇冲去模板分子后,该 MIP 膜修饰的电极传感器对 TNT 检测限为 $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其电流响应与 TNT 浓度线性范围在 $4.0 \times 10^{-8} \sim 3.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间.Trammell 等^[54]用叉指阵列金电极(IDAs)测量 TNT 时,通过该电极上的氧化还原反应来增强 TNT 初始还原过程中可逆氧化还原电对(羟基胺/亚硝基)的信号强度,检出限能达到 $6 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$.

但电化学技术在实际测量中,很容易受到目标分子结构类似物或干扰离子的影响而导致测量误差、电极响应时间延长,对于某些无有效掩蔽剂的体系而言,将分子印迹等特异性识别技术引入修饰电极制备中,能有效克服非目标粒子干扰,增强改性电极富集性能。Alizadeh^[55]以甲基丙烯酸为单体,EDMA 为交联剂制备出 TNT 分子印迹聚合物(MIP)修饰的碳糊电极(CP)电化学传感器。对 TNT 检测的动态线性范围在 $5 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,检测限低至 $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Pesavento^[56]用石墨墨水通过丝网印刷技术制成了一种同时附着了辅助电极与银墨准参比电极的电化学平板电极,该电极上覆盖有一层较厚的带有 TNT 分子印迹的阳离子交换型丙烯酸类聚合物膜,以此作为电解介质与选择性受体来对 TNT 进行特异性识别检测。此介质环境下,石墨电极上 TNT 的电活性会因为发生不可逆还原反应而有所降低,通过差分脉冲伏安法测得的峰值电流与 TNT 浓度在 $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内线性良好,检测限低至 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,该电极对 TNT 的选择性检测不会被其他还原型化合物所影响,例如硝基芳香衍生物以及容易对电化学实验产生干扰的负电荷离子等,特别适用于环境中 TNT 废水的现场检测。

4 其他方法

此外,还有一些其他技术也被用于废水中痕量硝基芳香化合物的检测,比如以毛细管为分离通道、直流高压电场为驱动力的毛细管电泳技术(Capillary electrophoresis, CE);成本低廉、特异性强、操作简单的荧光偏振免疫检测(Fluorescence polarization immunoassay, FPIA);快速简便、普及性强的还原偶氮分光光度法等。

郭金全^[57]将水体中硝基苯用反萃取手段分离富集,再在酸性条件下加入铜盐催化硝基苯还原为苯胺,通过测定苯胺与二盐酸萘乙二胺重氮化反应所生成的紫红色络合物的吸光度来测定水体中微量硝基苯。结果显示此方法在范围 $20 \sim 1600 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 内线性良好,检测限 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。马明芹^[58]用毛细管电泳仪将废水中苦味酸分离后,通过紫外检测器获得其按时间分配的电泳谱图,其中谱峰迁移时间可用来对苦味酸定性、峰高或峰面积来定量,并用光电二极管阵列检测器(PDA)得到的立体波谱图验证检测结果,3 倍信噪比下检出限为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

实际分析中,红外光谱、紫外-可见光谱等方法由于灵敏度上的局限性,且红外光谱存在制样繁琐、不适于含水样品等不足,因此它们很少单独用来检测废水中硝基化合物。部分方法在测定前需要对目标分子进行富集/捕获前处理,这也在一定程度上增加了检测的工作量,因此更多过程迅速、灵敏度优异的方法被用于检测中。

陆文总^[59]在采取 FPIA 方法测定 TNT 时,先将牛血清白蛋白(BSA)与 TNT 分子偶联出 BSA-TNT 半抗原,再用背部多点免疫法免疫新西兰大白兔,诱导其产生特异性免疫应答形成 TNT 多克隆抗体,通过该抗体与 1-苾基二氮杂甲烷(PDAM)和 TNT 分子合成的荧光示踪物(PDAM-TNT)孵育 5 min 后的荧光偏振值来检测环境中 TNT 浓度。实验拟合出的 TNT-FPIA 标准曲线相关系数为 0.987,检出限为 $7.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,整个检测过程用时不到 8 min。

废水样品组成复杂,因此非目标分子或离子的干扰问题也是部分检测手段中(如电化学分析、光学分析等)需要考虑的一个因素。王维^[60]根据极微量的间二硝基苯在酸性条件下会抑制 Fe^{3+} 在 H_2O_2 氧化中性红染料褪色反应中的催化活性的原理,利用阻抑动力学光度法来测量废水中的间二硝基苯,并对实验中常见共存离子进行了干扰测试。结果表明,测定 $1.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot (25 \text{ mL})^{-1}$ 间二硝基苯,相对误差控制在 $\pm 5\%$ 之内时,1000 倍的 I^- 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} ,500 倍的 Br^- 、 Fe^{3+} 、 NH_4^+ 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 100 倍的苯酚、 CO_3^{2-} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 均不会对测定结果产生干扰。

5 研究展望

针对废水中硝基芳香化合物的检测,文中所述各方法优缺点如表 1 所示。其中,质谱和色谱方法具有分离能力强、测定时间短、可多组分同时检测等优点;荧光与拉曼方法能达到最优的检测限,样品前处理简单;电化学与表面等离子共振技术则更多地用于兼顾便携性与灵敏度的现场快速检测。此外,免疫法常与上述方法联用来增强对目标分子的识别与富集能力,通过多手段联用取长补短,能进一步扩大各方法的检测优势。

在实际应用中,要根据样品组成、检测目的、硬件设备等因素来综合考虑,选择合理有效的检测手段.例如废水中 TNT 检测,国标法为气相色谱法^[10],检出限 0.0041 mg·L⁻¹,若是进行污染事故的现场检测,则可以配合便携式拉曼光谱技术;若 TNT 浓度低于国标法检测限,则荧光分析、SPR 分析是不错的选择;若实验条件无法满足色谱或光谱测量,可以利用电化学或其他手段检测,保证高检测精度的同时还兼顾设备简单、成本低廉等特点.

表 1 硝基化合物检测方法比较

Table 1 Comparison of detection methods for nitrocompounds

分析方法 Analytical method	优点 Advantage	局限性 Disadvantage	检测限 Limit of detection	
色谱分析	气相色谱	分离能力强; 定性定量准确	不适用于难挥发、热稳定性差的物质; 需要对样品进行萃取、富集等前处理;	2,4-二硝基氯苯 0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14] 对硝基甲苯 0.001 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16] 2,4,6-三硝基苯甲酸 0.004 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16] 对二硝基苯 0.001 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20]
	高效液相色谱	分离能力强; 测定范围广; 不受试样挥发性限制; 操作自动化	设备昂贵; 维护成本高昂	硝基苯 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25] 苦味酸 0.153 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[27] 苯胺 0.099 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[26]
	荧光分析	测量简单; 灵敏度高; 特别适合硝基化合物的痕量分析	增强荧光方法有限,并且不是所有物质都能发射荧光	TNT 0.2 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[29] TNT 8.4 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[31] 苦味酸 9.6 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[31]
光学分析	拉曼光谱	灵敏度高; 样品无需前处理; 结合便携式光谱仪能实现现场检测	存在荧光干扰; 需要针对待测分子制备特异性增强基底; 不适用于所有硝基化合物测定	甲苯硫酚 5.2×10 ⁻⁹ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[33] RDX 黑索金 0.15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[41] TNT 10 ⁻¹² $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[37]
	表面等离子体共振	能监测反应动态过程; 待测分子无需标记; 应用范围广	需对金属薄膜进行表面修饰; 难以区分非特异性吸附; 对温度等因素变化敏感	TNT 50 $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[44] 110 $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[45] 10 $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[46]
电化学分析	分析迅速,操作简便;无需大型仪器;可自动化连续分析	干扰因素多;需要制备特异性修饰电极	2,4-二硝基甲苯 1.5×10 ⁻⁹ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[49] 1,3-二硝基苯 2.0×10 ⁻⁹ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[49] 1,3,5-三硝基苯 2.0×10 ⁻⁹ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[49] 2,4-二硝基苯肼 8.37×10 ⁻⁹ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[50]	

目前,相关研究主要集中在新型拉曼基底的制备、提高修饰电极特异性与灵敏度、降低检测成本提高回收率、检测设备小型化等方面.因此,应用于废水中硝基芳香化合物检测的各种技术手段仍具有广阔的发展空间.随着环保意识的增强及标准的提高,新型检测手段层出不穷,人们对其检测限、精密度、检测成本、便携性、再现性也提出了更高的要求,对于工业废水组成复杂的特点,很多方法在应用上受到了一定的限制,检测机理的分析也需要进一步完善.今后,废水中硝基化合物检测技术有望在下述几个方面取得进展:

首先,检测过程中不可避免地要使用一些对人体与环境有一定危害的化学药剂,在不影响检测性能的前提下寻找更加“环保”的替代材料成了降低不利影响的重要手段;分离、富集、萃取等前处理技术仍有很大改进空间,合理有效地将生物识别、化学分析、物理分离等方法多维结合,能最大程度地扩展废水检测技术的应用领域.

其次,便携式拉曼光谱仪、SPR 传感器的出现极大地推动了现场原位检测技术的发展,制备出选择性更强、灵敏度更高、可回收利用的新型绿色修饰材料(基底/电极)成了许多研究人员关注的焦点,更好地平衡检测需求与环境效益的利弊关系也是值得探讨的重要问题.同时,环境废水的复杂特性与工程应用的实际需求,也促使各种检测方法在能源消耗、检测成本、普及能力等方面需要进一步发展.

最后,检测机理及反应历程的分析研究仍是一项巨大挑战,一些系统内部变化及发展规律研究还处于起步阶段,虽然目前多分析技术的有效联用已经在理论研究上取得了巨大突破,但至今仍有相当多的

检测技术没有足够的理论支撑.完善检测手段理论研究,是硝基化合物检测技术发展的一个重要方向.

参考文献 (References)

- [1] SHEN J Y, ZHANG J F, ZUO Y, et al. Biodegradation of 2,4,6-trinitrophenol by *Rhodococcus* sp. isolated from a picric acid-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,163:1199-1206.
- [2] 王书勤. 世界有机药物专利制备方法大全[M]. 北京:科学技术文献出版社, 1996: 459-461.
WANG S Q. The Patented manufacturing method of organic drug[M]. Beijing: Scientific and Technical Documentation Press, 1996: 459-461 (in Chinese).
- [3] 杨建洲, 张昌辉. 精细化工原材料及中间体手册-合成染料及颜料[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 365.
YANG J Z, ZHANG C H. A Handbook of crude material and intermediate for fine chemical industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:365 (in Chinese).
- [4] 高鸿宾. 有机化学(第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,2005: 482.
GAO H B. Organic Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 482 (in Chinese).
- [5] 孙荣康, 瞿美林, 陆才正. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京:兵器工业出版社, 1990.
SUN R K, QV M L, LU C Z. Pollution and control in explosives industry[M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 1990 (in Chinese).
- [6] 滕少香, 盛国平, 刘贤伟, 等. 芳香族硝基化合物的微生物降解 [J]. 化学进展, 2009, 21(2/3):534-539.
TENG S X, SHENG G P, LIU X W, et al. Microbial degradation of nitroaromatic compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 534-539(in Chinese).
- [7] 张洪玲, 蔡金傍. 含硝基芳香族化合物废水处理技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011,34(12H):113-117.
ZHANG H L, CAI J B. Development of technology for the treatment of wastewater contaminated by nitroaromatic compounds [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011,34(12H):113-117(in Chinese).
- [8] LIU X Y, WANG B J, JIANG C Y, et al. Simultaneous biodegradation of nitrogen-containing aromatic compounds in a sequencing batch bioreactor[J]. *Journal of Environment Sciences*, 2007,19: 530-535.
- [9] GB 18918—2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 北京,北京市环境保护科学研究院,2002.
GB 18918—2002. Discharge Standard of pollutants for municipal wastewater[S]. Beijing: Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, 2002 (in Chinese).
- [10] HJ 648—2013. 水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法[S]. 天津,天津市环境监测中心, 2013.
HJ 648-2013. Water Quality-determination of nitroaromatics by gas chromatography[S]. Tianjin: Tianjin Environment Monitoring Center, 2013(in Chinese).
- [11] 朱明华, 胡坪. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社,2008: 66-67.
ZHU M H, HU P. Instrumental Analysis[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008: 66-67(in Chinese).
- [12] 麻寒娜, 朱梦雅, 王亚林, 等. 活性炭纤维固相微萃取-气相色谱法测定海水中的硝基苯类和环酮类化合物[J]. 色谱, 2009,27: 341-345.
MA H N, ZHU M Y, WANG Y L, et al. Determination of nitroaromatics and cycloketones in sea water by gas chromatography coupled with activated carbon fiber solid-phase micro-extraction[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2009,27:341-345(in Chinese).
- [13] 孙剑奇, 孙德四, 刘小凤. 单液滴微萃取-毛细管气相色谱法测定水样中的硝基苯类化合物[J]. 安徽农业科学, 2011,39(21): 12838-12839.
SUN J Q, SUN D S, LIU X F. Determination of the nitrobenzene compound in water sample with single-drop microextraction with capillary gas chromatography[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2011,39(21):12838-12839(in Chinese).
- [14] 王美飞, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 液液萃取-气相色谱法同时测定地表水中 17 种硝基苯类和氯苯类化合物[J]. 中国环境监测, 2011, 27(suppl):19-23.
WANG M F, YANG L L, HU E Y, et al. Simultaneously determination for 17 nitrobenzene compounds and chlorobenzene compounds by liquid-liquid extraction-gas chromatography[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(suppl), 19-23(in Chinese).
- [15] 张琳, 胡国军. 不同萃取剂气相色谱法测定水中硝基甲苯类化合物的方法对比研究[J]. 中国环境监测, 2012,6(28):69-72.
ZHANG L, HU G J. Contrast research on determination of nitrotoluene-compounds by gas chromatography using different extractant[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012,6(28):69-72(in Chinese).
- [16] 蒋海威, 褚春莹, 张婷婷, 等. 气相色谱法测定废水中硝基化合物 [J]. 干旱环境监测, 2010, 24(1): 1-4.
JIANG H W, ZHU C Y, ZHANG T T, et al. Determination of nitro compounds in waste water by gas chromatography [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2010,24(1):1-4(in Chinese).
- [17] 陆梅, 丁长春. 次氯酸钠衍生-气相色谱法测定水中苦味酸[J]. 环境监测管理与技术, 2012,24(1):50-52.
LU M, DING C H. Detemination for picric acid in water by gc deriving with sodium hypochlorite.[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2012, 24(1):50-52(in Chinese).

- [18] 张丰,戴晓莹,郭晓颖. 固相萃取-气相色谱法测定水中硝基苯硝基甲苯和四氯苯[J]. 城镇供水, 2015, (3): 49-51.
ZHANG F, DAI X Y, GUO X Y. Determination of nitrobenzene and tetrachlorobenzene in water by SPE-GC[J]. City and Town Water Supply, 2015, (3): 49-51(in Chinese).
- [19] 刘宁. 固相萃取-气相色谱法测定水中硝基苯类化合物的含量[J]. 山东化工, 2012, 41(5):48-51.
LIU N. Determination of nitrobenzenes in water by solid phase extraction-gas chromatography[J]. Shandong Chemical Industry, 2012, 41(5):48-51(in Chinese).
- [20] 任衍燕,华勃. 固相萃取-气相色谱/质谱法测定地表水中硝基苯类化合物[J]. 中国给水排水, 2012, 28(24):99-100.
REN Y Y, HUA B. Determination of nitrobenzene compounds in surface water by SPE-GC/MS[J]. China Water and Wastewater, 2012, 28(24):99-100(in Chinese).
- [21] 赵红帅,常森,刘保献,等. 高效液相色谱法快速测定水中苦味酸[J]. 中国环境监测, 2013,29(4):135-137.
ZHAO H S, CHANG M, LIU B X, et al. Quickly determination of pricia acid in water by high performance liquid chromatography[J]. Environmental Monitoring in China, 2013,29(4):135-137(in Chinese).
- [22] 秦承华,王晶晶,张军,等. SPE-HPLC 法测定水中硝基苯酚类化合物[J]. 中国环境监测, 2015,31(4):86-90.
QING C H, WANG J J, ZHANG J, et al. Determination of nitrophenols in water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. Environmental Monitoring in China, 2015,31(4):86-90(in Chinese).
- [23] 刘秀华,朱方华,何小波,等. 硝基化合物的高效液相色谱(HPLC)分析[J]. 环境化学, 2012,31(3): 385-389.
LIU X H, ZHU F H, HE X B, et al. Studies on the HPLC analysis conditions of nitryl compounds[J]. Environmental Chemistry, 2012,31(3): 385-389(in Chinese).
- [24] 刘燕,于伟浩,钱玉萍. 高效液相色谱法测定工业废水中的硝基苯酚[J]. 工业水处理, 2007, 127(12): 63-65.
LIU Y, YU W H, QIAN Y P. Determination of dinitrophenols in industrial wastewater by highly efficient liquid chromatography[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 127(12): 63-65(in Chinese).
- [25] 刘敬东,王佳祥. 高效液相色谱法测定水中硝基苯含量[J]. 化学工程师, 2006, 128(5): 28-29.
LIU J D, WANG J X. Determination of content of nitrobenzene in water by HPLC[J]. Chemical Engineer, 2006, 128(5): 28-29(in Chinese).
- [26] 黄毅,饶竹,刘艳,等. 超高效液相色谱法直接快速测定环境水样中的硝基苯和苯胺[J]. 岩矿测试, 2012, 31(4):666-671.
HUANG Y, RAO Z, LIU Y, et al. Direct and rapid determination of nitrobenzene and aniline in environmental water by ultra performance liquid chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(4), 666-671(in Chinese).
- [27] 夏勇,王海燕. 超高效液相色谱-串联质谱快速测定水中的苦味酸[J]. 安全与环境工程, 2014, 21(2):121-123.
XIA Y, WANG H Y. Determination of picric acid in water by ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Safety and Environmental Engineering, 2014, 21(2):121-123(in Chinese).
- [28] BHALLA V, PRAMANIK S, KUMAR M. Cyanide modulated fluorescent supramolecular assembly of a hexaphenylbenzene derivative for detection of trinitrotoluene at the attogram level[J]. Chemical Communications, 2013,49:895-897.
- [29] GAO D M, WANG Z Y, LIU B H, et al. Resonance energy transfer-amplifying fluorescence quenching at the surface of silica nanoparticles toward ultrasensitive detection of TNT[J]. Analytical Chemistry, 2008,80:8545-8553.
- [30] XU S F, LU H Z, LI J H, et al. Dummy molecularly imprinted polymers-capped CdTe quantum dots for the fluorescent sensing of 2,4,6-trinitrotoluene[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013,5:8146-8154.
- [31] MA Y X, HUANG S, DENG M L, et al. White upconversion luminescence nanocrystals for the simultaneous and selective detection of 2, 4,6-trinitrotoluene and 2,4,6-trinitrophenol[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2014,6:7790-7796.
- [32] LIU X J, ZHAO L, SHEN H, et al. Ordered gold nanoparticle arrays as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for label-free detection of nitroexplosives[J]. Talanta, 2011,83:1023-1029.
- [33] LAI Y M, WANG J, HE T, et al. Improved surface enhanced Raman scattering for nanostructured silver on porous silicon for ultrasensitive determination of 2,4,6-Trinitrotoluene[J]. Analytical Letters, 2014,47:833-842.
- [34] LI J F, HUANG Y F, DING Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature,2010, 464(7287):392-395.
- [35] MAHMOUD K A, ZOUIROB M. Fe₃O₄/Au nanoparticles/lignin modified microspheres as effectual surface enhanced Raman scattering (SERS) substrates for highly selective and sensitive detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)[J]. Analyst, 2013,138:2712-2719.
- [36] YANG L B, CHEN G Y, WANG J, et al. Sunlight-induced formation of silver-gold bimetallic nanostructures on DNA template for highly active surface enhanced Raman scattering substrates and application in TNT/tumor marker detection[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009,19:6849-6856.
- [37] YANG L B, MA L, CHEN G Y, et al. Ultrasensitive SERS detection of TNT by imprinting molecular recognition using a new type of stable substrate[J]. Chemistry-A European Journal, 2010,16:12683-12693.
- [38] DASARY S S R, SINGH A K, SENAPATI D, et al. Gold nanoparticle based label-free SERS probe for ultrasensitive and selective detection of trinitrotoluene[J]. Journal of The American Chemical Society, 2009,131:13806-13812.
- [39] GUO Z N, HUANG J, ZHAO B, et al. Ultrasensitive trace analysis for 2,4,6-trinitrotoluene using nano-dumbbell surface-enhanced Raman scattering hot spots[J]. Analyst, 2014,139:807-812.

- [40] HE X, WANG H, LI Z B, et al. ZnO-Ag hybrids for ultrasensitive detection of trinitrotoluene by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014,16:14706-14712.
- [41] HATAB N A, ERES G, HATZINGER P B, et al. Detection and analysis of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in environmental samples by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010,41:1131-1136.
- [42] HOLTHOFF E L, STRATIS-CULLUM D N, HANKUS M E. A nanosensor for TNT detection based on molecularly imprinted polymers and surface enhanced raman scattering[J]. *Sensors*, 2011,11:2700-2714.
- [43] JHA S K, EKINCI Y, AGIO M, et al. Towards deep-UV surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of explosives: Ultrasensitive, real-time and reproducible detection of TNT[J]. *Analyst*, 2015,140:5671-5677.
- [44] MIZUTA Y, ONODERA T, SINGH P, et al. Development of an oligo(ethylene glycol)-based SPR immunosensor for TNT detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008,24:191-197.
- [45] SINGH P, ONODERA T, MIZUTA Y, et al. Dendrimer modified biochip for detection of 2,4,6 trinitrotoluene on SPR immunosensor: Fabrication and advantages[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2009,137:403-409.
- [46] KAWAGUCHI T, SHANKARAN D R, KIM S J, et al. Surface plasmon resonance immunosensor using Au nanoparticle for detection of TNT[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2008,133:467-472.
- [47] LIN D Y, LIU H L, QIAN K, et al. Ultrasensitive optical detection of trinitrotoluene by ethylenediamine-capped gold nanoparticles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012,744:92-98.
- [48] BOZIC R G, WEST A C, LEVICKY R. Square wave voltammetric detection of 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4-dinitrotoluene on a gold electrode modified with self-assembled monolayers[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2008,133:509-515.
- [49] LIU Y, YU Y Y, YANG Q Y, et al. Trace detection of nitroaromatic compounds with layer-by-layer assembled (SBA/PSS)*n*/PDAA modified electrode[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2008,131:432-438.
- [50] 马飞, 石登武, 李建平. 秘电极差分脉冲伏安法测定水中痕量 2,4-二硝基苯肼[J]. *化工环保*, 2014,4(34):398-401.
- MA F, SHI D W, LI J P. Determination of trace 2,4-dinitrophenylhydrazine by differential pulse voltammetry with bismuth electrode[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014,4(34):398-401 (in Chinese).
- [51] 张丽君, 张占恩. 电化学活化预处理玻碳电极伏安法测定苯胺[J]. *理化检验-化学分册*, 2008,5(44):460-463.
- ZHANG L J, ZHANG Z E. Voltammetric determination of aniline with electrochemically activated glassy carbon electrode[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis*, 2008,5(44):460-463 (in Chinese).
- [52] LIU Y X, LAN D, WEI W Z. Layer-by-layer assembled DNA-functionalized single-walled carbon nanotube hybrids-modified electrodes for 2,4,6-trinitrotoluene detection[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009,637:1-5.
- [53] NIE D X, JIANG D W, ZHANG D, et al. Two-dimensional molecular imprinting approach for the electrochemical detection of trinitrotoluene[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2011,156:43-49.
- [54] TRAMMELL S A, VELEZ F, CHARLES P T, et al. Electrochemical detection of 2,4,6-trinitrotoluene using interdigitated array electrodes[J]. *Analytical Letters*, 2008,41:2634-2645.
- [55] ALIZADEH T, ZARE M, GANJALI M R, et al. A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010,25:1166-1172.
- [56] PESAVENTO M, AGOSTINO G D, ALBERTI G, et al. Voltammetric platform for detection of 2,4,6-trinitrotoluene based on a molecularly imprinted polymer[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013,405:3559-3570.
- [57] 郭金全. 水中微量硝基苯的萃取-分光光度测定法[J]. *环境与健康*, 2008, 25(4): 346-348.
- GUO J Q. Determination of trace nitrobenzene in water by leach spectrophotometry[J]. *Journal of Environment and Health*, 2008, 25(4): 346-348 (in Chinese).
- [58] 马明芹, 周红, 刘占芳. 高效毛细管电泳法分析苦味酸[J]. *理化检验-化学分册*, 2013, 49(12):1517-1519
- MA M Q, ZHOU H, LIU Z F. Studies on the high performance capillary electrophoresis analysis of picric acid[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis*, 2013, 49(12):1517-1519 (in Chinese).
- [59] 陆文总, 倪原, 赵晨, 等. TNT 荧光偏振免疫检测方法研究[J]. *西安工业大学学报*, 2013, 33(1):19-23.
- LU W Z, NI Y, ZHAO C, et al. Determination of TNT using fluorescence polarization immunoassay[J]. *Journal of Xi'an Technological University*, 2013, 33(1):19-23 (in Chinese).
- [60] 王维, 许惠英, 周轩宇. 阻抑动力学光度法测定痕量间二硝基苯[J]. *化学分析计量*, 2010,19(5):22-25.
- WANG W, XU H Y, ZHOU X Y. Determination of trace m-dinitrobenzene by inhibitory kinetic spectrophotometric method[J]. *Chemical Analysis and Measurement*, 2010,19(5):22-25 (in Chinese).