

自动顶空毛细柱气相色谱法测定废水中甲醇

宋环宇

(宜昌市环境保护监测站,湖北 宜昌 443000)

摘要:采用自动顶空气相色谱法,以顶空瓶 80 ℃,30 min 平衡时间,4 g 氯化钠的条件下,用气相色谱法测定其含量。结果表明, ρ (甲醇)在 1.0 ~ 12 mg/L 范围内线性良好,加标回收率为 102% ~ 105%,检出限为 0.11 mg/L,RSD 为 3.6%。此法可在 30 min 之内完成废水中甲醇的测定,缩短样品的前处理时间。

关键词:甲醇;气相色谱法;自动顶空

中图分类号:O657.7⁺¹;X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2015)03-0025-03

Determination of Methanol in Waste Water by Automatic Headspace Capillary Gas Chromatography

SONG Huan-yu

(Yichang Environmental Monitoring Station, Yichang, Hubei 443000, China)

Abstract: The content of methanol was determined by automatic headspace gas chromatography under the condition of 80 ℃,30 min balance time, and 4g sodium chloride in the top empty bottle. The results showed that the linearity of methanol was in the range of 1.00 ~ 12.0 mg/L, and the recovery was between 102% and 105%. The detection limit was 0.11mg/L, and the RSD was 3.6%. This method for determination of methanol in the waste water could complete the whole procedure within 30 minutes, which greatly shortened the time of the sample pretreatment.

Key words: Methanol; Gas chromatography; Automatic headspace

甲醇又名木精或木醇,作为原料广泛用于化工生产中。甲醇在运输途中的泄漏以及部分工厂的直接排放,常常导致水污染的发生。甲醇对血管有麻痹作用,能导致神经变性,严重的会损害视神经。因此,对水体中甲醇的监测是非常必要的。目前,环保部国家标准中对地表水、废水中甲醇的监测没有特定方法^[1]。李磊等^[3]采用手动顶空法测定水中甲醇及苯,但是操作复杂,实验条件难以控制,灵敏度、精密度较差。现通过自动顶空气相色谱法快速测定废水中的甲醇。

1 实验部分

1.1 仪器

美国 Aglient 公司 7890A 气相色谱仪具 FID 检测器;Aglient 7694E 自动顶空进样器;空气、氢气发生器;万分之一天平;顶空瓶:20 mL,瓶子放入烘箱在 100 ℃下加热 2 h,冷却后放入干净的玻璃瓶中密封保存,在同一批次中抽取 2 ~ 3 个,同标准曲

线方法上机分析,检测空白,检测不出甲醇为判定合格。

1.2 试剂和材料

甲醇:色谱纯;氯化钠:优级纯,在 350 ℃下加热 6 h,除去吸附于表面的有机物,冷却后保存于干净的试剂瓶中置于干燥箱内;载气:高纯氮,纯度 99.999%;超纯水。

1.3 实验条件

1.3.1 气相条件

HP-INOWAX 毛细管色谱柱 30 m × 0.530 mm × 0.25 μm;检测器:FID;进样口温度 200 ℃;检测器温度 220 ℃;程序升温:40 ℃保持 5 min,10 ℃/min 升至 120 ℃;柱流速:2 mL/min;分流比:1:1;氮气流量:40 mL/min;氢气流量:30 mL/min;空气流量:300 mL/min。

收稿日期:2014-08-11;修订日期:2015-03-26

作者简介:宋环宇(1983—),男,工程师,本科,主要从事环境监测工作。

1.3.2 自动顶空进样器条件

定量环体积:3 mL;顶空瓶温度:80 ℃;定量环温度:95 ℃;管线温度:130 ℃;气体在定量环中平衡时间:0.05 min;定量环中气体转移至 GC 时间:1.0 min;瓶在炉箱中被加热时间:30 min;气体从针进入瓶的时间:0.2 min。

1.4 标液配制

预先在 100 mL 容量瓶中加入少量超纯水,然后准确称取 0.100 0 g 色谱醇甲醇,置于 100 mL 容量瓶中,加超纯水稀释至标线混匀,得到质量浓度为 1 000 mg/L 的甲醇标准储备溶液,准确吸取 10 mL 甲醇标准储备溶液,置于 100 mL 容量瓶中加超纯水稀释定容,得到 100 mg/L 的标准使用溶液。

1.5 标准曲线绘制

分别吸取 1.0、2.0、4.0、8.0 和 12.0 mL 的甲醇标准使用溶液置于 100 mL 容量瓶中加超纯水定容,此标 ρ (甲醇标准溶液)分别为 1.0、2.0、4.0、8.0 和 12.0 mg/L。从上述标准溶液中分别取出 10 mL 置于 20 mL 顶空瓶中,每瓶中各加入 4 g NaCl 加盖压紧摇匀至 NaCl 完全溶解,放入自动顶空进样器内,按照自动顶空进样条件设置参数。以样品浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

1.6 样品测定

吸取 10.0 mL 样品,步骤同标准曲线绘制。

1.7 加标回收率

吸取 1.0、2.0 和 4.0 mL 质量浓度为 100 mg/L 的标准使用溶液,分别加入 100 mL 容量瓶中,各瓶中分别加入 4.0 mL 质量浓度为 100 mg/L 的标准使用溶液定容摇匀,其他步骤同标准曲线绘制。

1.8 样品空白

将不含甲醇的超纯水装入干净的样品瓶中带到现场,采样完毕后与样品一起带回实验室进行同步分析,用以考察样品在现场采样和运输的过程中是否带入污染。

2 结果与讨论

2.1 顶空平衡温度

由公式 $\log K = a \times (1/t)$ 可知,升高平衡温度会降低 K 值,提高灵敏度;反之,水作为溶剂的沸点为 100 ℃,甲醇沸点为 64.5 ℃,既要避免沸腾后引起顶空瓶压力过高,又要尽可能得到更高的灵敏度,所以顶空瓶的温度设为 80 ℃^[2]。

2.2 顶空平衡时间

在顶空进样中,平衡时间影响灵敏度,分别考察平衡时间 10、20、30、40 和 50 min 的灵敏度,见图 1。由图 1 可见,随着平衡时间的增加,灵敏度随之增加,当平衡时间达到 30 min 时,灵敏度随着时间推移并无明显变化。考虑到分析效率的问题,选取 30 min 为平衡时间。

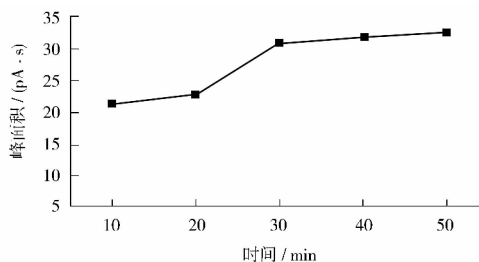


图1 平衡时间与灵敏度的关系

2.3 氯化钠的加入量

在顶空分析中通常需要加盐以减小分析物在样品溶剂中的溶解度,从而提高其气相浓度。在液态样品溶剂中对极性分析物的影响比非极性分析物的影响更大,甲醇属于极性物质,所以选择加入 NaCl,并且对加入量做了比较实验^[3-5]。由于 4 g 以上 NaCl 在 10 mL 样品中很难完全溶解,所以 4 g 以上的加入量不作考虑。实验分析了 1、2、3 和 4 g NaCl 的加入对于灵敏度的影响,见图 2。由图 2 可见,当 NaCl 加入量为 4 g 时灵敏度为最大,所以确定了 NaCl 的加入量为 4 g。

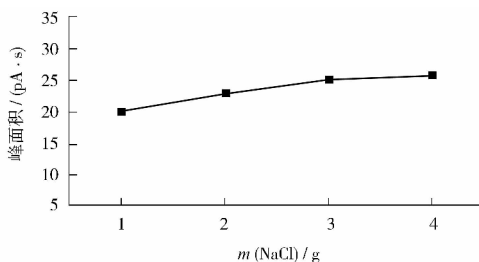


图2 氯化钠加入量与灵敏度的关系

2.4 方法检出限、线性范围、精密度和加标回收率

2.4.1 检出限与精密度

配制 7 个 ρ (甲醇)为 0.20 mg/L 的样品,测定平行,结果见表 1。

表 1 平行样测定结果 (n=7)

测定结果/(mg·L ⁻¹)	均值	RSD/%	检出限/(mg·L ⁻¹)
0.21	0.22	3.6	0.11
0.22			
0.21			
0.23			
0.21			
0.22			
0.21			

测定水中甲醇时,当样品体积为 10 mL,取样

体积 10 mL,方法检出限为 0.11 mg/L,相对标准偏差 3.6%。方法检出限能够满足废水测定要求,精密度良好。

2.4.2 线性范围与标准曲线

按照实验步骤 1.4、1.5 绘制校准曲线。甲醇标准曲线线性范围 1.0 ~ 12.0 mg/L,线性回归方程为 $y = 0.649x + 2.487$, $r = 0.9996$,该方法线性良好,结果见表 2。

表 2 标准曲线

质量浓度/(mg·L ⁻¹)	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0
峰面积/(pA×S)	3.055 18	5.992 73	10.426 05	20.183 22	30.733 42

2.4.3 加标回收率

实验步骤见 1.5、1.7,加标回收率为 102% ~ 105%,结果见表 3。

表 3 加标回收率

样品编号	已知值/(mg·L ⁻¹)	加入值/(mg·L ⁻¹)	测定值/(mg·L ⁻¹)	加标回收率/%
1#	1.0	4.0	5.1	102
2#	2.0	4.0	6.2	103
3#	4.0	4.0	8.4	105

2.5 某工厂含甲醇废水样品中的色谱图

某工厂废水中甲醇检测色谱图见图 3。

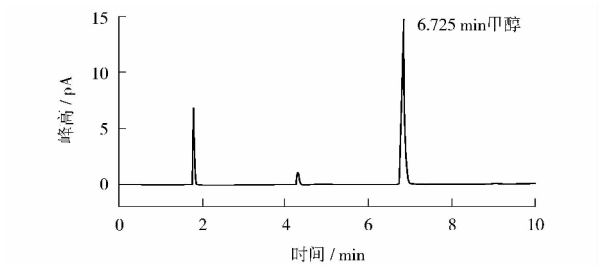


图 3 某工厂废水中甲醇检测色谱图

3 结语

在 1.0 ~ 12 mg/L 质量浓度范围内自动顶空毛细柱气相色谱法测定甲醇的线性范围良好,加标回收率为 102% ~ 105%,RSD 为 3.6%。当样品体积为 10 mL,取样体积为 10 mL,方法检出限为 0.11 mg/L。工业废水经自动顶空毛细柱气相色谱法分离,分离效果良好,样品前处理快速、简便,检测结果准确、可靠,方法检出限能够满足废水测

定需求^[6-8]。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:8.

[2] 李磊,赵汝松,刁春鹏,等. 顶空气相色谱法同时测定水中甲醇及苯[J]. 光谱实验室,2008,5(3):455-458.

[3] 邓青,虹岚. 顶空气相色谱法样品溶剂选择方法初探[C]//第十四次全国色谱学术报告会论文集(下册). 无锡:中国化学会,2005.

[4] 朱剑禾,黄丽萍,朱月芳. 顶空气相色谱法在测定水中三氯乙醛的应用[J]. 环境监控与预警,2012,4(3):29-31.

[5] 易睿. 液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水中的酞酸酯、百菌清和联苯胺[J]. 环境监控与预警,2014,6(2):21-24.

[6] 张秋,张作祥,杨玉松,等. 顶空-气相色谱法分析油田水中低级醇[J]. 仪器仪表学报,2004,25(4):147-148.

[7] 杨静红,马亚文,韩东海. 气相色谱法测定工业污水中的甲醇[J]. 中国卫生检验杂志,2001,11(3):317-318.

[8] 王惠娟,李秋筠,付兆程. 松花江水污染同江段水中硝基苯、苯分析[J]. 黑龙江环境通报,2006,30(1):21-22.