

废水中微量酚的气相色谱法测定

胡 伟, 黄荣斌

(浙江工业大学化工学院, 杭州 310032)

摘 要:采用 SP-3700 型气相色谱仪, 配以 SE-54 玻璃毛细管柱(35m×0.37mm i.d.)、氢焰离子化检测器, 测定了以 GDX-502 为吸附剂富集的含酚废水样。方法的最低检出浓度为 140×10^{-9} 。

关键词:毛细管气相色谱; 分析; 酚; 富集; 废水

中图分类号:X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-6504(2002)06-0020-02

酚类是自然水域首要的有机污染物。不同酚类物质对水生物的毒性和环境的危害各不相同, 它对鱼类最具毒性, 严重地影响渔业生产。同时, 对人体的健康也带来极大的危害。国家环保部门规定, 排放废水中挥发性酚的含量不得超过 $0.5 \text{ mg/L}^{[1]}$ 。对水体挥发性酚的含量检测是环保部门的一项重要内容。

目前采用的 4-氨基安替吡啉氯仿比色法测定水中酚类总量有一定的局限性; 用填充柱气相色谱法(配氢焰离子化检测器), 水相直接进样测定水中酚类化合物的方法对痕量级的酚类, 由于仪器灵敏度的限制, 难以得到满意的结果。用正相高效液相色谱法测定苯酚以及单取代酚的各种混合物、多电极电化学检测法、富集水样后用紫外分光光度法测定^[2~3]等也有报道。采用 GDX-502 为吸附剂, 将水样(pH=1~3)以 $10 \sim 15 \text{ mL/min}$ 的速度通过富集吸附柱, 富集完成后用甲醇作为淋洗剂脱附, 用 SP-3700 气相色谱仪(配氢焰离子化检测器、SE-54 玻璃毛细管柱)测定, 方法的最低检出浓度为 140×10^{-9} , 变异系数 0.02%。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

北京分析仪器厂生产 SP-3700 型气相色谱仪配氢焰离子化检测器, 色谱柱为 SE-54 玻璃毛细管柱(35m×0.37mm i.d.)、兰州化学物理研究所产, 上海大华仪表厂生产 XWTD-204 台式自动平衡记录仪, SPB-3 全自动空气源; GCN-1300 氮气发生器; GCD-300B 型氢气发生器(北京中惠普分析仪器研究所), 自制富集装置和淋洗装置。

天津化学试剂二厂产 GDX-502(80~100 目), 苯酚、甲醇、苯、氯化钠、盐酸等均为分析纯。

1.2 气相色谱分析条件

T_g : 240°C ; T_c : 160°C ; T_d : 160°C ; 纸速: 50 mm/

min ; 量程: 10 mV/25 cm ;

气体流量(mL/min): H_2 , 17; Air, 130; 尾吹, 22; 载气(N_2), 0.48。仪器灵敏度为 10^{-11} ; 衰减: 1/8; 进样量: $0.5 \mu\text{L}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 富集装置和淋洗装置的制作

取两个 500mL 的广口瓶及 250mL 的烧杯、球胆各一个、一根长 2cm, 内径 3mm 的玻璃柱, 内装 0.5g 吸附剂 GDX-502, 两头用玻璃棉塞住, 组成吸附柱, 按图 1 装配, 即成气压吸附装置。在淋洗阶段, 只要将吸附柱取下, 在一端连接分液漏斗, 另一端下接 5mL 容量瓶(装置略), 用甲醇自上而下淋洗。

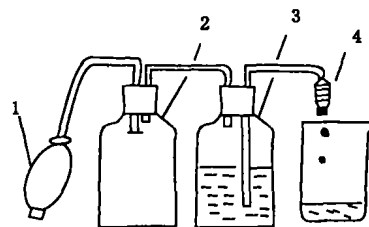


图 1 富集装置

1. 充气球 2. 空气瓶 3. 水样瓶 4. 吸附柱

1.3.2 试剂、标样配制

(1) 酚储存液: 称取 0.1g 苯酚溶于甲醇, 稀释至 100mL。

(2) 酚标准液: 取酚储存液 0.5mL, 用甲醇定容至 50mL。用碘量法标定(取 10mL 酚待标液于 250mL 碘量瓶中, 加水至 100mL, 加入 10.0mL 浓度为 10% 的溴酸钾-溴化钾溶液, 立即加入 5mL 浓盐酸, 盖好, 摇匀, 静置 10min, 加入 1g 碘化钾晶体, 摇匀, 5min 后用 0.0250 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加入 1mL 淀粉指示剂, 继续滴定到蓝色刚好消失, 计算浓度)。

(3) 模拟水样: 取 0.20mL 酚标准液加入 250mL 水中, 用 1:1 盐酸酸化(pH 为 1~3), 加入氯化钠, 溶解, 使之浓度约为 0.2 mol/L 。

作者简介: 胡伟(1964—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事气相色谱分析的教学与科研工作。

1.3.3 实验方法

分别把模拟水样及实际水样以 10~15mL/min 的速度通过富集吸附柱,富集完成后用 3mL 甲醇作为淋洗剂在 3min 内淋洗脱附,收集于 5mL 的容量瓶中,定容。在 SP-3700 气相色谱仪上,在选定的色谱条件下测定。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱条件试验

分别就载气流速、氢气流量、氧气流量、尾吹流量以及柱温、气化、检测温度的变化对样品响应值的影响,进行了反复试验(图表略),选定 T_g : 240℃; T_c : 160℃; T_d : 160℃; 纸速: 50mm/min; 量程: 10mv/25cm; 气体流量(mL/min): H_2 , 17; Air, 130; 尾吹, 22; 载气(N_2), 0.48。仪器灵敏度为 10^{-11} ; 衰减: 1/8。

2.2 富集流速、淋洗时间、收集液体积条件试验

分别作最佳流速的选择试验(作苯酚的回收率与收集速度的关系曲线)、解吸液体积的选择试验(作苯酚的回收率与解吸液体积的关系曲线)、洗脱时间的选择试验(作苯酚的回收率与洗脱时间的关系曲线),得出最佳富集速度为 10~15mL/min,解吸液体积为 3mL,洗脱时间为 2min。富集倍率为 300 倍。

2.3 样品的定量

2.3.1 标准曲线的制作

取酚标准液 0.40mL,稀释至 5.00mL,分别进样 0.1~1 μ L,测量酚的峰面积,标准曲线的线性良好(酚含量的线性范围为 $(0.14 \sim 4.5) \times 10^{-6}$,线性回归方程: $Y = 0.74X - 0.039$; 相关系数 $r = 0.9978$ 。

2.3.2 模拟水样回收率测定

取模拟水样依次富集、脱附,在色谱仪上测定,4 次平均回收率为 99.75%。

2.3.3 最低检出浓度测定

在测定条件下,进样 0.1 μ L,产生的苯酚峰高为 0.23cm,(为了增大信号,量程选 1mV/25cm); 由于仪器的 $2R_N = 0.5mV$, 酚标准液浓度为 $8 \times 10^{-5} mg/\mu L$, 根据 $m_{min} = m_i \times 2 R_N / h \times u_2$ 可求得 $m_{min} = 42 \times 10^{-6} mg$, 由最低检出浓度 $C_{min} = m_{min} / V$ 在最大进样量为

1 μ L 时,求得最低检出浓度为 42×10^{-6} ,考虑到富集倍率,这时的最低检出浓度为 140×10^{-9} 。

2.3.4 水样的测定

取杭州市区的京杭运河水,用布氏漏斗及真空泵抽滤,除去水中的杂质,用 1:1 盐酸酸化(pH 为 1~3),加入氯化钠,溶解,使之浓度约为 0.2mol/L。在选定的条件下进行测定,见图 2。经测定,水中酚含量为 200×10^{-9} 。用同样的水样进行加标回收加入酚量为 $(0.075, 0.300, 0.452, 0.754) \times 10^{-9}$, 4 次平均回收率为 98.65%。其中 1# 峰为甲醇($T_R = 1'15''$)、2# 峰为苯酚($T_R = 2'26''$)。

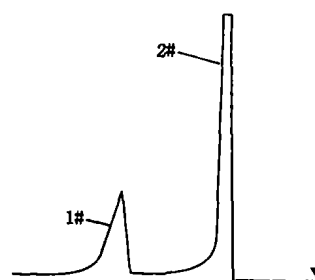


图 2 样品谱图

2.3.5 精密度试验

在确定的操作条件下,对样品进行反复测定(共 7 次),求得标准平均偏差 $S = 0.36$, 相对偏差为 0.95%。

3 结论

确定的测定废水中微量酚的富集方法及色谱条件,适用于企业、环保部门对工业废水中微量酚含量的监测,符合环境分析的要求。

[参考文献]

- [1] GB/J4-96, 工业废水排放标准[S].
- [2] 解凤荣. 松花江水中痕量挥发酚的气相色谱分析[J]. 化学与粘合, 1988, (1), 28~31.
- [3] 王丽丽, 刘汉成. 水中痕量酚的富集和紫外分光光度测定法的研究[J]. 分析化学, 1989, 17(2), 107~111.

(收修改稿日期: 2002-04-12)

更正:本刊 2002 年第 5 期第 5 页由于印刷错误,图 1 印反,向作者及读者深表歉意。