

小体积直接进样气相色谱法应急监测水中甲醇

周丕全, 张红雨, 张杰, 杨孟凌
(国家城市供水水质监测网武汉监测站, 湖北 武汉 430034)

摘要: 建立了水中甲醇的应急监测新方法, 采用小体积直接进样、大口径毛细管柱分离、氢火焰离子化检测器气相色谱法, 在几分钟内完成了对水中甲醇的快速测定。该方法的线性测定浓度范围为 5 ~ 500 mg/L, 相对标准偏差为 1.6% ~ 4.3%, 平均加标回收率为 88% ~ 93%, 标准曲线的相关系数为 0.999 2, 最低检测浓度为 0.3 mg/L。测定结果不受其他干扰物质的影响, 可用于水中甲醇的应急监测。

关键词: 应急监测; 气相色谱; 直接进样; 甲醇

中图分类号: X52 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2008)06 - 0086 - 02

Emergency Monitoring of Methanol in Water by GC with Small Volume Direct Injection

ZHOU Pi-quan, ZHANG Hong-yu, ZHANG Jie, YANG Meng-ling
(Wuhan Station, National City Water Supply Quality Monitoring Net, Wuhan 430034, China)

Abstract: A new method for emergency monitoring of methanol in water was developed. The methanol was quickly determined within several minutes using gas chromatography (GC) with small volume direct injection, a wide-bore capillary column and hydrogen FD. The linear range of the method is 5 to 500 mg/L, the relative standard deviation is 1.6% to 4.3%, the average recovery rate with standard addition is 88% to 93%, the correlation coefficient of the standard curve is 0.999 2, and the lowest limit of detection is 0.3 mg/L. The determination results are not influenced by other interference materials. The method can be used for emergency monitoring of methanol in water.

Key words: emergency monitoring; gas chromatography (GC); direct injection; methanol

目前甲醇的检测方法主要有分光光度法、气相色谱法、折光仪法等^[1-3], 其中分光光度法是将甲醇氧化为甲醛后再测定, 步骤较繁琐, 而且需要特殊的显色剂, 方法灵敏度较低; 而折光法只能作为定性方法, 无法进行定量; 石春卉等^[4]用顶空气相色谱法测定了废水中的甲醇含量, 方法干扰少、重复性好, 但需等待样品的气液热平衡时间, 耗时近 50 min, 不适合快速分析。

2007 年 9 月汉江某河段化学品运输码头发生了满载有工业甲醇的运输船起火事故, 并伴有甲醇

的泄漏。如果大量甲醇进入了河中, 将直接威胁下游 5 000 m 处的某自来水厂的供水安全。为了及时掌握水源地及出厂水中的甲醇含量, 以指导水厂采取供水安全措施, 需快速分析水中的甲醇含量, 为此笔者利用大口径 HP - FFAP 弹性石英毛细管柱气相色谱仪和氢火焰离子化检测器, 采用直接进样法快速测定了水中的甲醇含量, 在几分钟内完成整个分析过程, 从而建立了一种新的快速测定水中甲醇的应急分析方法。该法具有简便、快速、能满足应急监测需要等特点。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:HP-6890型气相色谱仪/氢火焰离子化检测器(美国惠普公司);HP-FFAP弹性石英毛细管柱(30 m × 0.53 mm × 1.0 μm)。

试剂:甲醇(色谱纯)。纯水:去离子水煮沸 30 min后放置冷却,无色谱干扰峰。

1.2 色谱条件

进样口温度为 200 ;检测器温度为 250 ;升温程序为:70 保持 4 min,50 /min升至 120 保持 1 min;载气为氮气;柱流量为 3.0 mL/min;分流进样,分流比为 5:1,进样量为 0.5 μL。

1.3 样品分析

采用 1 μL注射器取 0.5 μL水样,直接注入色谱仪进样口。若样品明显浑浊,可离心后取上清液。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线及方法的最低检测浓度

将甲醇标样溶于纯水中配成 500 mg/L的储备液,然后分别吸取储备液配成系列标准溶液,依次注入色谱仪,以峰面积—浓度绘制标准曲线,结果如表 1所示。

表 1 方法的线性范围、最低检测浓度、校准曲线及相关系数

Tab 1 Linear range, lowest limit of detection, calibration curve, and correlation coefficients

项目	线性范围 / (mg · L ⁻¹)	最低检测浓度 / (mg · L ⁻¹)	峰面积—浓度 校准曲线	相关系数
数值	5 ~ 500	0.3	$y = 0.596x + 0.385$	0.999 2

2.2 方法的精密度和准确度

取分别加入 2种不同浓度甲醇的汉江源水重复进样 6次,进行精密度试验;同时进行加标回收试验,测定结果见表 2。

表 2 方法的精密度、回收率测定结果

Tab 2 Precision and recovery rate of method

项目	浓度 / (mg · L ⁻¹)	RSD /%	加标浓度 / (mg · L ⁻¹)	平均回 收率 /%
数值	5.0	4.3	2.0	88
	200	1.6	50	93

2.3 实际水样的测定

图 1为事故现场水样的气相色谱图。可见,直接进样后甲醇在 5 min内出峰,峰形尖锐,甲醇峰旁无明显干扰峰出现。

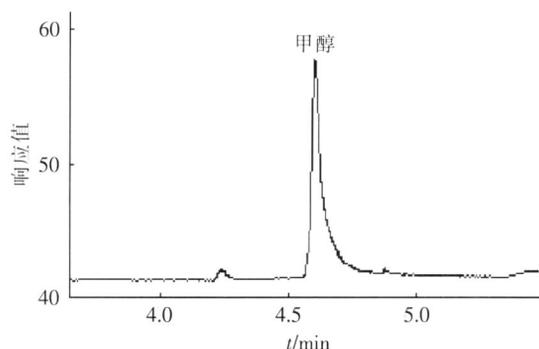


图 1 事故现场应急监测水样的气相色谱图

Fig 1 GC photo of water sample from accident site

2.4 方法的条件选择及适用范围

由于采用直接注射小体积水样进样方式,故采用了程序升温,最终柱温为 120 ,进样口和检测器的温度均高于 200 ,使大量的水能迅速气化通过色谱系统,并利用极性 HP-FFAP大口径毛细管柱容量大、柱效高的特点,使甲醇能在短时间内得到分离,并减少了对色谱柱的损害。

在连续几天的应急分析任务结束后,进行了重复验证试验,结果表明色谱柱效能未出现明显下降,但如长期、大量地直接注射水样仍可能会导致进样器、色谱柱的污染,甚至缩短寿命,故该方法仅适合于突发事件中甲醇的应急监测或短期的快速分析。

3 结论

采用小体积直接进样、大口径 HP-FFAP弹性石英毛细管柱、FD气相色谱法在几分钟内可迅速检测水中的甲醇,从而建立了一种应急监测分析方法。该方法具有简便、快速、精密度和准确度良好的特点,可满足应急监测需要。

参考文献:

- [1] 马虹英,罗健,徐平声,等. 顶空气相色谱法快速测定血中甲醇与乙醇的含量 [J]. 中国药房, 2001, 12 (10): 609 - 610.
- [2] 王海芳,李海燕. 有机溶剂残留量的检测 [J]. 连云港职业技术学院学报, 2002, 15 (2): 18 - 20.
- [3] 张晓鹏. 顶空气相色谱法测定酒中微量甲醇的探讨 [J]. 食品科学, 1998, 19 (10): 51 - 55.
- [4] 石春卉,吕玉光,黄树华. 气相色谱顶空分析法测废水中甲醇 [J]. 佳木斯医学院学报, 1996, 19 (1): 36 - 37.

E - mail: redrainzhy@163. com

收稿日期: 2007 - 09 - 19