

# 静态顶空气相色谱法测定工业废水中的甲醛和苯酚\*

王咏梅

(河北保定师范专科学校化学系, 保定 071051)

许鹏翔 袁东星 金晓英

(厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

**摘要** 建立了静态顶空取样、气相色谱直接分析水样中甲醛和苯酚的方法。该方法有良好的重现性, 甲醛、苯酚连续测定 6 次的相对标准偏差分别为 1.9% 和 4.7%。甲醛、苯酚的检测限分别为 0.50 mg/mL 和 0.30 mg/mL。方法简便、快速、基底干扰小, 适用于工业废水中甲醛和苯酚的同时、快速测定。

**关键词** 静态顶空气相色谱法 甲醛 苯酚 废水

**Determination of formaldehyde and phenol in waste water with static headspace-GC-FID** Wang Yongmei, et al.  
Chemistry Department, Baoding Normal Academy, Baoding 071051.

**Abstract** A method for determination of formaldehyde and phenol in waste water with static headspace-GC-FID has been developed. The detection limits for formaldehyde and phenol were 0.50 mg/mL and 0.30 mg/mL, respectively. The relative standard deviations were 1.9% and 4.7% for those, respectively. The method has been proved to be simple, fast, matrix interference free, and can be used for the fast determination of formaldehyde and phenol in industrial waste water.

**Keywords** Static headspace-GC-FID Formaldehyde Phenol Waste water

4-氨基安替比林光度法和溴化滴定法是目前国内外常用的测定苯酚的方法<sup>[1]</sup>,但这些方法分析速度慢、精度低,通常要使用大量二氯甲烷等萃取剂,有可能对环境造成污染;此外,光度法得到的苯酚含量一般是能够与 4-氨基安替比林产生显色反应的酚类总量,不能区分不同种类的酚。

甲醛的测定通常采用乙酰丙酮光度法和变色酸比色法<sup>[2]</sup>,这些方法同样存在操作繁琐、分析时间长等缺点,且方法的选择性差,易受乙醛、酚、葡萄糖等成分的影响。为此,发展一种快速、直接、试剂消耗量低的测定方法具有十分现实的意义。

本研究建立了用静态顶空取样,气相色谱直接分析的测定方法,简单、快速、准确,同时测定了甲醛和苯酚。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Varian CP-3800 气相色谱仪,带 FID 检测器(美国 Varian 公司);

甲醛:分析纯(福建三明市三元化学试剂厂),甲醛标准溶液的浓度的标定方法参照文献<sup>[2]</sup>进行。注意到市售分析纯甲醛中含有一定的甲醇。

苯酚:分析纯(浙江杭州双林化工试剂厂),苯酚

标准溶液的浓度的标定方法参照文献<sup>[1]</sup>进行;

硫代硫酸钠、碘化钾、溴酸钾、溴化钾等均为分析纯(上海化学试剂总公司)。

### 1.2 水样采集

水样取自厦门市某酚醛树脂厂。样品置于 4℃ 冰箱中保存,尽量及早分析。

### 1.3 气相色谱条件

使用 DB-624 石英毛细管柱(75 m × 0.53 mm × 3.0 μm),柱箱起始温度为 120℃,保持 2 min,10℃/min 升温至 220℃,保持 8 min;进样口温度 250℃,检测器温度 250℃,载气 N<sub>2</sub>,流速 4.5 mL/min,不分流进样,进样量 5.0 μL。

### 1.4 实验方法

用反渗透纯水配制甲醛和苯酚的系列标准溶液,各标准溶液中均含有甲醛和苯酚。本试验所用的甲醛和苯酚的系列标准溶液浓度参照水样中的苯酚和甲醛的浓度范围而配制。各取 100.0 mL 试液置于 200.0 mL 顶空瓶中,室温下各试液在顶空瓶中平衡 20 min,以微量进样器顶空取气样 5.0 μL,直接进气相色谱仪进行分析,记录谱图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气相色谱条件的选择

本实验对柱温、载气流速、检测器温度及气化室

第一作者:王咏梅,女,44岁,副教授,1979年毕业于河北师范学院化学系,主要从事环境分析化学研究。

\* 福建省自然科学基金重点资助项目(D002-0002)和教育部骨干教师资助计划(2000年)。

温度进行了多次优化,最终确定最佳色谱条件(见文 1.3)。在本条件下,试液中的甲醛及甲醇能得到完全分离,并且可获得理想的甲醛和苯酚色谱图(见图 1)。

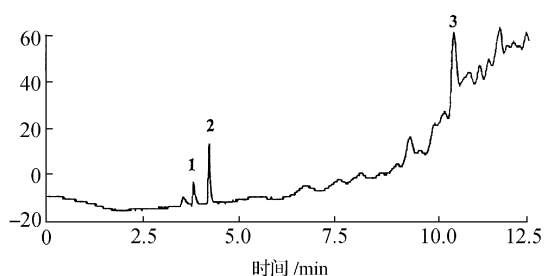


图 1 甲醛和苯酚标准工作试液顶空气体的色谱图

1. 甲醇; 2. 甲醛; 3. 苯酚

试液浓度: 甲醛 17.5 mg/mL, 苯酚 2.0 mg/mL

## 2.2 标准工作曲线

分别以甲醛和苯酚系列标准溶液浓度  $\text{mg/mL}$  ( $x$ ) 对峰面积值  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  ( $y$ ) 绘制标准工作曲线, 得甲醛回归方程式:  $y = 5.2318x + 1.6901, r = 0.999, n = 5$ , 浓度范围 3.53~17.7  $\text{mg/mL}$ 。苯酚回归方程式:  $y = 627.8x - 683.2, r = 0.999, n = 5$ , 浓度范围 1.60~32.1  $\text{mg/mL}$ 。

## 2.3 水样的测定

在选取的最佳实验条件下,测得水样中甲醛的浓度为 7.90  $\text{mg/mL}$ , 苯酚的浓度为 2.68  $\text{mg/mL}$ 。水样顶空气体的色谱图见图 2。

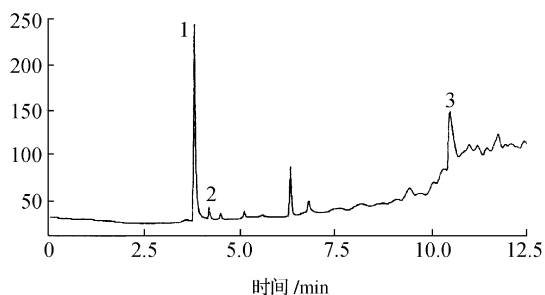


图 2 酚醛废水水样顶空气体的色谱图

1. 甲醇; 2. 甲醛; 3. 苯酚

## 2.4 方法的检测限

按 3 倍信噪比的要求,计算出本方法对甲醛的

检测限为 0.50  $\text{mg/mL}$ ; 对苯酚的检测限为 0.30  $\text{mg/mL}$ 。

## 2.5 方法的平行性

在选取的最佳实验条件下,取甲醛浓度 17.6  $\text{mg/mL}$ 、苯酚浓度 1.9  $\text{mg/mL}$  的试样,重复分析 6 次,测定结果见表 1。

表 1 甲醛、苯酚测定的平行性试验结果

样品	测定值			平均值	相对标准 偏差 %
	$\mu\text{V}\cdot\text{s}$	$\mu\text{V}\cdot\text{s}$	$\mu\text{V}\cdot\text{s}$		
甲醛	97	95	94	94	1.9
	93	93	92		
苯酚	483	463	438	448	4.7
	438	437	438		

## 2.6 试样中的杂质峰

试验表明,不论是标准样品或是实际水样,在顶空气体的色谱图中均出现杂峰,峰面积较大,峰数也不少。尤其是保留时间位于甲醛和苯酚间的未知峰,随着试样放置时间的延长,峰不断增大。用经典的测试方法<sup>[1]</sup>分析水样,所得的酚、醛含量均较本实验方法的结果高一倍以上。据分析,这些杂质可能会干扰经典方法的测试,使结果偏高。本研究曾将各试样送 GC-MS 实验室检测,但由于仪器条件的限制(最低分子量至 40,无法测甲醛、甲醇等),未得到满意的结果,进一步研究正待进行。

## 3 结 语

本研究建立了工业废水中甲醛和苯酚的静态顶空气相色谱测定法。方法简单、快速、直接,样品的基底干扰小。本方法避免了经典分析中需要样品预处理,操作繁琐、试剂消耗量大、方法选择性差等缺点,适用于工业废水中甲醛和苯酚的同时、快速测定。

## 参考文献

- 1 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1994. 407~408, 413~416.

(收到修改稿日期: 2001-05-16)

## 征 订 启 事

《环境污染与防治》为双月刊,刊号: ISSN 1001-3865/CN 33-1084/X。2002 年漏订者可直接汇款到杂志社补订,现有少量 2001 年合订本,欲购从速,定价: 50.0 元。

邮局汇款: 杭州市天目山路 111 号《环境污染与防治》杂志社, 310007

银行汇款: 户名,浙江《环境污染与防治》杂志社; 开户银行: 杭州市工行保俶支行,帐号: 1202022709900021482

联系电话: (0571) 87961293 87961272-8110