·监测技术·

doi: 10.3969/j.issn.1674-6732.2012.04.007

气相色谱-质谱法分析污水中溶解态有机物

刘 梅[1],魏永强[1],赵永刚[2]
(1. 新疆克州环境监测站,新疆 阿图什 845350;2. 江苏省环境监测中心,江苏 南京 210036)

摘 要:采用0.45 μm玻璃纤维滤膜将污水分离为悬浮态和溶解态有机物质,以二氯甲烷为萃取剂,采用液液萃取-气质联用法对污水中溶解态有机物进行测定,同时还对萃取条件(萃取次数,萃取时间,无机盐加入量)进行优化。结果表明:萃取回收率最高的是每个pH范围各萃取2次、静置5 min,氯化钠加入15 g。该方法分析时间短,准确度好(样品平均加标回收率为91.1% ~103%),精密度高(相对标准偏差小于5%),易于操作。

关键词:溶解态有机物;液液萃取;气相色谱-质谱法
中图分类号:X832 **文献标识码**:B **文章编号**:1674-6732(2012)-04-0026-03

Determination of Dissolved Organic Compounds in Wastewater by GC-MS

LIU Mei[1], WEI Yong-qiang[1], ZHAO Yong-gang[2]
(1. Kezhou Environmental Monitoring Station, Atushi, Xinjiang 845350, China; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjng, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: Wastewater was separated as suspended and dissolved organic matter by 0.45μm glass fiber filter, dissolved organic matter was determined by liquid-liquid extraction-GC-MS with CH_2Cl_2, and extraction condition was optimized (extraction times, extraction time, inorganic salts content). The results show that, the optimized extraction condition was two times extraction of each pH range, holding time was 5 min, and the amount of sodium chloride was 15 g, which was evaluated by the extraction recovery. The analysis method is time-saving, accurate (The spiked recoveries were in the range of 91.1% ~103%) and good precision (relative standard deviation was less than 5%), easy to operate.

KEY WORDS: dissolved organic compounds; liquid-liquid extraction; GC-MS

0 前言

污水中有机物种类繁多,成分复杂,含量相差极大,其中很大一部分是以悬浮态的形式存在。有效分离废水中悬浮态物质就能除去大部分有机物,因而对于溶解态有机物的去除就成为处理有机物的关键[1]。废水中溶解态有机物常规指标如COD、BOD、TOC等基本参数显得过于笼统,因而对废水中溶解态有机物定性和定量的描述对于废水深度处理工艺的选择、净化机制的分析有着至关重要的意义。气质联用法已经成为国际上先进的有机物分析方法,此方法具有灵敏的全扫描功能,可以分析多种类型的有机化合物。目前虽然已开展了这方面的研究,但是大多数只侧重于具有标准物质的有机物分析[2-4]。笔者研究建立了液-液萃取废水样品前处理方法,处理后的样品用GC-MS进行定性鉴定,用内标法对检出组分进行定量测定,并对液-液萃取条件进行了研究。此方法可以大大提高废水中溶解态有机污染物的监测效率,对保护水环境、促进水环境质量可持续发展具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气质联用仪:GC/MS-QP 2010 Plus,日本岛津(SHIMADZU)公司;

玻璃纤维滤膜:0.45 μm,天津市东绿环保公司;

菲-d10标准溶液:1 000 μg/mL,美国Accustandard公司;

1.2 样品处理

水样采集后现场通过0.45 μm石英纤维滤膜

收稿日期:2012-04-27;修订日期:2012-05-09
基金项目:江苏省环境监测科研基金项目(0818)。
作者简介:刘梅(1977—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

抽滤,过滤液收集于棕色玻璃瓶中,并加入氯化汞作保存剂,用于水相有机物分析,用高温烘过的铝箔纸包覆瓶塞,并密封。

取1 L过滤液加入到2 L分液漏斗中,加入15 g NaCl后摇匀。加入20 μL替代物,加入30 mL二氯甲烷,液液萃取振荡100次,静置5 min。收集有机相,重复上述的萃取2次,合并萃取物,调节pH >11,重复上述的萃取,合并萃取物;调节pH <2,重复上述的萃取,合并萃取物。向收集瓶中加入无水硫酸钠脱水,旋转蒸发浓缩,氮吹浓缩,定容至1 mL。

1.3 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件:色谱柱:DB-5MS(60 m × 0.32 mm,0.25 μm);进样口温度:300℃;进样模式:不分流;柱流速:1.01 mL/min;柱压:29.2 kPa;程序升温条件:45℃保持1 min,以45℃/min升到130℃,以12℃/min升到180℃,以7℃/min升到240℃,以12℃/min升到320℃;进样量:1.0 μL。

质谱条件:离子源温度:250℃;传输温度:290℃;溶剂切换时间:2 min;质谱离子源:电子轰击源(EI);质谱调谐物:十氟三苯基膦(DFTPP);电子能量:70 eV;扫描质量范围(m/z):40 ~ 500 amu;扫描方式:Scan模式。

数据采集与处理系统:GC - MS Solution化学工作站。

1.4 定性定量分析

定性分析:样品定性通过NIST质谱谱库检索,选定性原则为:(1)谱库中主要离子的相对强度应与样品质谱图中一致;(2)主要离子的相对强度相差不超过±20%;(3)谱库中存在的分子离子也应在样品谱库中存在;(4)对于谱库中不存在但在样品谱图中存在的离子应加以检查,以确认是否有背景污染或是存在共同洗脱的化合物[2]。

定量分析:样品定量分析方法用菲-d10内标法。根据每个样品中加入内标的量一定,由待测化合物和内标的峰面积之比可得到各化合物的相对参考浓度[5],待测化合物的浓度C按式(1)计算。

$$C = AsC_{In}V_{In}V_1/(A_{In}Vs) \qquad (1)$$

式中:As——样品峰面积;C_{In}——内标浓度,μg/mL;V_{In}——内标体积,mL;V_1——定容体积,mL;A_{In}——内标峰面积;Vs—样品体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 液液萃取条件优化

2.1.1 萃取次数和萃取时间对回收率的影响

参考EPA 8270D分析方法,采用二氯甲烷作为萃取溶剂,用30 mL萃取剂对每个pH值范围分别萃取1,2,3次并合并,替代物菲-d10回收率分别为71.2%、96.6%、96.8%,结果表明萃取2次的回收率就可以达到要求,因此选择每个pH范围萃取2次。

对于乳化严重的废水,静置分层时间较长,选取静置时间对于取得良好的回收率非常关键。振荡后分别选取1,2,3,4,5,6 min作为静置分层时间,回收率分别为71.2%、78.6%、85.4%、94.6%、98.2%、93.1%,静置5 min的回收率即可达到分析准确度要求,因此选择5 min作为静置分层时间。

2.1.2 无机盐对回收率的影响

在液液萃取过程中,容易发生乳化现象,特别是碱性萃取时,应采取有效的破乳措施。本实验采用加入无机盐氯化钠的方法破乳,破坏液体表面张力使两相分离。分别向水样中加入0,5,10,15,20 g氯化钠,分析结果表明,随着氯化钠用量的增加,破乳效果越好,替代物菲-d10回收率逐步提高,分别为78.2%、85.6%、88.4%、96.6%、96.8%,为满足分离测试的要求,选择加入15 g氯化钠。

2.2 精密度、回收率及方法检出限

采用经过二氯甲烷萃取后的水样作为空白水样,然后加入20 μL菲-d10,进行全过程加标回收率实验,实验结果见表1,加标回收率范围在91.1% ~103%之间,平均回收率为97.3%,相对标准偏差不大于5%。

表1 精密度及回收率(n = 6)

目标化合物名称	加标回收率测定结果/%	加标回收率平均值/%	相对标准偏差/%
菲-d10	91.1 101.8 97.3 103 93.2 97.1	97.3	4.8

方法检出限计算:6次空白加标回收实验标准偏差为S = 0.004 6 mg/L,按照检出限计算公式$L = t(n-1,0.95).S$,其中自由度为5,单侧99%置信区间的t值为3.132,代入计算得到方法检出限值为L = 0.014 mg/L。

2.3 样品测定

按照上述建立的溶解态有机物分析方法,对某

厂污水处理进出口污水有机物进行了定性定量分析,色谱图见图1、图2。主要检出有机物有3种,分别为2,4'-联吡啶、2,2'-联吡啶、2,4-二炔-1,6-已二醇,结果见表2。

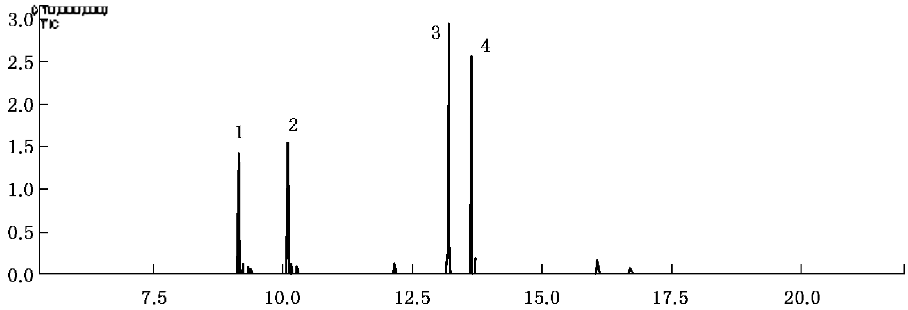

图1 污水处理进口

1—2,4'-联吡啶;2—2,2'-联吡啶;3—2,4-二炔-1,6-已二醇;4—菲-d10

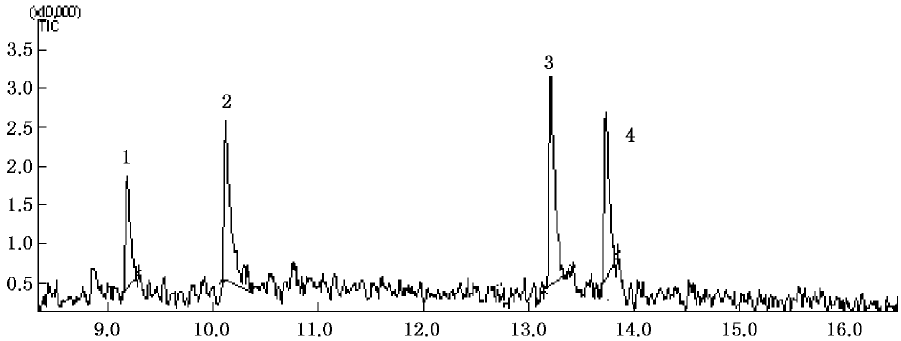

图2 污水处理出口

1—2,4'-联吡啶;2—2,2'-联吡啶;3—2,4-二炔-1,6-已二醇;4—菲-d10

表2 污水处理厂监测结果

编号	化合物	测定值/($mg \cdot L^{-1}$)		处理效率/%
		污水处理进口	污水处理出口	
1	2,4'-联吡啶	32.1	0.551	98.3
2	2,2'-联吡啶	35.2	0.655	98.2
3	2,4-二炔-1,6-已二醇	38.1	0.824	97.8

从表2中可以看出3种化合物经过污水处理后浓度降低较大,处理效率均达到97%以上,去除效果显著。

3 结论

利用液液萃取-气质联用法对水样中溶解态有机物进行测定,建立了溶解态有机物的监测方法。采用NIST标准谱库定性,内标法定量。优化了萃取条件(萃取次数,萃取时间,无机盐加入量)。结果表明,该方法分析时间短,准确度与精密度高,易于操作,为污水中溶解态有机物分析提供了一种快速、简便、高效的检测方法。

[参考文献]

[1] 童延斌,魏长庆.食品工业有机废水处理技术的研究进展[J].农产品加工,2009(5):34-36.
[2] 刘晓茹,高继军,刘玲花,等.GC-MS法测定水源水中的半挥发性有机物[J].分析测试学报,2004(z1):183-186.
[3] 陈正夫,王向明.GC/MS法定量测定工业废水中半挥发性有机物[J].上海环境科学,1995,14(3):22-25.
[4] 张述林,罗启芳.源水与自来水中主要有机污染物的确定[J].华中科技大学学报,2001(11).
[5] 沈幸,刘云,鲜啟鸣,等.太湖水源地水体中半挥发性有机物的监测[J].环境污染与防治,2006,28(5):396-398.

(本栏目编辑 黄 珊)