

固相萃取-吹扫捕集-GC/MS 测定处理后污水中微量有机物

邵永怡

(北京城市排水集团水质检测中心, 北京 100124)

The Detection of Micro Organic Contaminant in Treated Sewage by Solid-Phase Extracting or Purge and Tram Combining with GC/MS

SHAO Yong-yi

(Water Quality Analysis Center, Beijing Drainage Group CO.,LTD, Beijing 100124, China)

Abstract: A purge and tram combining with solid-phase extracting method/GC-MS was applied in pretreatment on the detection of serial sorts of organic contaminant, such as phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalates. This method is suitable for the concentration and detection of micro-organic contaminant in treated municipal sewage.

Key words: purge and tram; solid-phase extracting; pretreatment; GC/MS

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0233-03

处理后的污水能否作为再生水回用到环境和民用中,除了化学需氧量、生化需氧量、氨氮等基本的综合指标外,微量有机物也是非常重要的指标,因为它们表征着处理后污水的安全性,是其不会对环境造成潜在危害的重要依据。经过二级或二级半以上深度处理后的再生水,水质指标必须满足 GB/T18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中,选择控制项目中微量有机物含量的规定。为了保证前处理能够满足准确测定这些微量有机物的要求,本工作选择了固相萃取和吹扫捕集两种前处理方法进行气质联用法测定样品中微量有机物质。

固相萃取(solid phase extraction,简称 SPE)是利用被萃取物质在液-固两相间的分配作用进行样品前处理的一种分离技术,由固体填料填充于塑料小柱中作固定相,放置在一定的装置中,通过正压泵将水样压到 SPE 柱上,当水样流经固体填料时,其中的吸附或离子交换官能团将样品中的待测物质富集到上面,使被测物与样品基体或干扰组分得以分离。再通过采用适当的有机溶剂进行淋洗并浓缩后,即可到气质联用仪(GC/MS)上测定。

吹扫捕集是连接在色谱仪或气质联用仪上的一种小型装置,通过将氮气鼓入其中的吹扫管,把样品中的挥发性有机物吹脱出来,由样品管送入测定仪器进行检测。

由于处理后污水中的挥发性和半挥发性有机物种类较多,采用一种固相萃取柱不易在最短的时间里将其富集。本工作采用吹扫捕集和固相萃取两种前处理方法共同用于气质联用仪测定再生水中微量有机物。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

全自动固相萃取仪: 欧陆公司产品; 4660 吹扫捕集仪: 美国 O.I 公司产品, 具 25 mL 吹扫管, 5 mL 样品注射器, 捕集阱。气质联用仪(具 3000 型自动进样器): DSQ-II 型四极杆, Thermo TR-5MS 毛细管分析柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm): 均为美国菲尼根公司产品。

甲醇、正己烷和三氯甲烷(均为色谱纯), 配成 V(正己烷):V(三氯甲烷)=1:4 的混合液。

1.2 标准物质

甲醇中挥发性有机物共有 8 种成分: 苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)、对二甲苯(*p*-xylene)、间二甲苯(*m*-xylene)、邻二甲苯(*o*-xylene)、三氯甲烷(chloroform)、四氯化碳(carbon tetrachloride)、三氯乙烯(trichloroethylene)、四氯乙烯(tetrachloroethylene), 100~200 mg·L⁻¹, 稀释至 10~20 mg·L⁻¹。

酚类物质(苯酚、间甲酚、2,4-二甲酚、2,4,6-三甲酚): 均为 1 000 mg·L⁻¹, 配制成 200 mg·L⁻¹ 的 4 种物质混合标准工作液。

硝基化合物: 邻硝基氯苯, 邻硝基甲苯, 间硝基甲苯, 对硝基乙苯, 氯苯, 间二氯苯, 均为 1 000 mg·L⁻¹, 配制成 100 mg·L⁻¹ 的混合标准工作液。

以上标准物质均购于国家环保局标样所。

1.3 样品和实验方法的选择

实验样品为经过二级和二级半以上深度处理的污水处理厂样品。根据待测物质的种类和极性分为易挥发性和半挥发性。苯系物、氯苯和挥发性卤代烃物质采用吹扫捕集法提取, 硝基苯类和多环芳烃物质采用固相萃取法进行前处理。

1.4 实验过程

1.4.1 样品的采集 使用 2.5 L 的细口瓶, 洗净。在现场用自动取样器采集样品。采集后 4 h 内完成前处理。

1.4.2 吹扫捕集-GC/MS 测定 用样品注射器吸取 5 mL 样品注入吹扫管中, 编制或启动吹扫程序进行吹扫, 吹扫出的待测物质直接进入气质联用仪进行分析测定。

吹扫条件: 温度 40 °C, 时间 11 min; 脱附: 温度 180 °C, 时间 4 min; 烘焙: 温度 240 °C, 时间 20 min; 捕集阱: 吸附剂为 Tenax/Silica/活性炭。

色谱和质谱条件: 程序升温为柱温 60 °C, 保持 1 min, 以 5 °C·min⁻¹ 升至 220 °C, 保持 2 min, 再以 10 °C·min⁻¹ 升至 260 °C, 保持 5 min; 载气(氦气)流速为 1.5 mL·min⁻¹。

1.4.3 固相萃取-GC/MS 测定 1) 按照 1:1 000 的比例向进行吹扫捕集后的样品中加入甲醇试剂, 将固相萃取柱置于全自动固相萃取仪上, 用甲醇进行活化后, 以 10 mL·min⁻¹ 速度进行样品浓缩。

2) 以 V(正己烷):V(二氯甲烷)=4:1 的比例, 2 mL·min⁻¹ 速度淋洗富集样品后的固相萃取柱。将淋洗液于终点感知自动蒸发浓缩仪上浓缩至 1 mL, 用移液器移入 2 mL 样品瓶中。

3) 将样品瓶置于 3000 型自动进样器上, 在气质联用仪上编制或启动适宜的程序进行测定。

4) 色谱和质谱条件: 程序升温为柱温 40 °C, 保持 3 min, 以 6 °C·min⁻¹ 升至 160 °C, 保持 3 min, 再以 10 °C·min⁻¹ 升至 210 °C, 保持 4 min; 载气(氦气)流速为 1.5 mL·min⁻¹。

2 结果讨论

2.1 吹扫捕集法在处理污水中应用的优点

在适宜的吹扫温度、烘焙温度、吹扫速度和时间, 采用吹扫捕集方法能够进行污水中苯系物、三氯甲烷、四氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和一氯苯、二氯苯等挥发性和半挥发性卤代烃定量测定的前处理, 以及其他一些中低分子的烷烃、烯烃等的定性检测, 效果较好。

2.2 淋洗剂和固相萃取柱的选择

酚类、硝基化合物属中等极性物质,多环芳烃类属弱极性化合物。选择了 ENVI-18 柱、C2/C8 柱两种弱极性柱和 Florid 极性柱进行了空白回收率实验。结果表明,ENVI-18 柱和 C2/C8 柱对酚类、硝基化合物以及各种一氯苯、二氯苯的富集效果都比较好,Florid 柱只对部分酚类物质有一定的富集率,且富集效果不如 ENVI-18 柱。因此建议今后进行水中中弱极性微量有机物的富集采用 ENVI-18 柱。

2.3 其他有机物的定性检测结果

污水中许多具有污染性的有机物含量很低,无法获得定性检测的标准物质,所以只能采用定性检测或峰面积相对百分含量的定量方法测定。采用这种方法进行了碳原子数在 10~20 之间的饱和烷烃、邻苯二甲酸二丁酯和一甲基萘、二甲基萘的检测,结果显示:绝大部分物质从二级处理后出水到二级半处理后出水的去除率都达到了 90% 以上,总进水中 80% 以上物质在二级出水中未被检出。

2.4 吹扫捕集器与气质联用仪联用的优点

采用气质联用仪测定污水中的微量有机物,吹扫捕集和固相萃取是两种适宜的前处理方法,分别进行挥发性和半挥发性物质的富集。测定时,先进行吹扫捕集-气质联用测定挥发性有机物,同时,对样品中的半挥发性有机物用固相萃取法进行富集和浓缩。待吹扫捕集测定挥发性有机物完成后,再进行通过固相萃取法富集的半挥发性有机物的测定。这样,10 h 内就可以完成水样中 20 种以上有机物质的测定。由于针对物质的挥发性和极性分别采用不同的前处理方法,使待测物质的富集浓缩效果有了很大程度的改善。

3 结论

吹扫捕集、固相萃取两种前处理方法与 GC/MS 的联用,不仅减少了前处理的中间环节,操作便捷、无污染,污水样品的前处理和测定能够连续顺畅地完成;而且由于浓缩富集的针对性较好,使各种待测物质的测定结果准确性更高。所以这套方法是一套效率高、效果好的前处理-测定联用法。

参考文献:

- [1] 王维国,李重九,李玉兰,等.有机质谱应用——在环境、农业和法庭科学中的应用[M].北京:化学工业出版社和化学与应用化学出版中心,2006.
- [2] 王立,汪正范.色谱分析样品处理[M].2版.北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 国家环境保护总局.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.
- [4] 国家环保局.水和废水监测分析方法指南:下册[M].北京:环境科学出版社,1994.
- [5] 肖珂.固相微萃取-气相色谱/质谱测定工业废水中痕量有机物的研究[J].色谱,2003,2(1):76-80.
- [6] 陈晓秋.吹扫捕集-GC/MS/SIM法测定水体中挥发性有机污染物[J].分析仪器,2005,(4):12-17.
- [7] 吴婷,易志刚,王新明.吹扫捕集-GC/MS/SIM法测定水中挥发性硫化物[J].分析实验室,2007,26(4):54-57.