

GC/MS 内标法测定废水中的半挥发性有机污染物及其质量保证/质量控制

施钧慧 周春玉

(国家环境分析测试中心 北京 100012)

董凤霞 汪聪慧

(公安部第二研究所 北京 100038)

[摘要] 本文根据美国合同实验方案(CLP)的有机分析工作说明及其质量保证/质量控制(QA/QC)要求,首次在国内用于废水中半挥发性有机污染物的内标定量分析,并以某污水处理厂的二级处理排水为实例,从中检出属于美国优先监测污染物的有 16 种,其中 4 种属于我国水环境优先监测污染物,含量在 3.12~41.4ng 之间,均在允许排放标准值之下,还有 9 种脂肪烃和糖、酸类的尝试性化合物含量在 1.30~39.9ng 之间,无三致毒性。采用此技术可提高分析速度,结果可靠。该污水处理厂的二级处理水满足国家排放要求。

关键词: 内标定量法 相对响应因子 回收率指示物 QA/QC

1 前言

随着石油化工、制药、农药、染料等工业的迅速发展,化学物质的数量和种类与日俱增,其中许多有毒物质随投放使用或工业三废排入环境。由于分析技术和认识上的原因,过去较多注重无机物而对有机物只限于 COD、BOD、TOC 等综合指标及个别化合物测定。随着生产发展和科学技术的进步,人们对有机污染的严重性有所认识且日益重视,特别是许多有机物具有致癌、致突变和致畸变活性,对生态环境和人体健康构成潜在威胁,因此有机污染物的监测分析势在必行,如美国已规定的水中优先监测污染物 129 种中有 114 种均属于有机物,1990 年美国的“清洁空气法”修正案规定空气中 189 种受控制的化学污染物,其中大多数是有机物。美国环保局早在 80 年代初就开始监测控制并由合同实验方案(CLP)样品管理办公室定期对合同实验室进行 QA/QC 评估。由于环境中被测物种类很多,因此我们选用 CLP 工作说明中所规定的要求进行内标定量分析废水中的半挥发性有机优先监测污染物。

半挥发性有机物 QA/QC^[1]包括下列步骤:①色质联机系统的质量校正和离子丰度模式调谐;②GC/MS 的初始校正和继续校正;③内标峰响应和保留时间的稳定;④方法

1994 年 7 月 4 日收

空白分析;⑤回收率指示物的回收率分析;⑥基体加标和基体加标双样的分析。

2 实验

2.1 仪器和试剂

HH-S 恒温水浴,具塞分液漏斗(1L)。K-D 浓缩装置,P-E 公司 Autlosystem9000 型色谱/Q-Mass 910 质谱联用仪,Restec SE-54 石英弹性毛细管柱 30m×0.25mm,膜厚 0.25 μ m。

所用试剂均为分析纯。美国 EPA 优先污染监测物标样、内标由 Supelco Inc. (Bellefonte, PA-16823-0048, USA) 购得,十氟三苯基膦(DFTPP,美国 Aldrich Chemical Co. Inc.),分析纯无水硫酸钠(北京化学试剂商店),溶剂在 40~50℃的恒温中重蒸后使用。

2.2 实验溶液配制

6 个内标溶液直接从 Supelco Inc. 购得,每个内标物浓度为 2mg/mL,贮存在 -15℃ 左右。

仪器性能检查标准溶液:十氟三苯基膦(DFTPP)用重蒸的二氯甲烷作溶剂配制,贮备液浓度为 1mg/mL,使用时稀释为 50ng/ μ L。

目标化合物标准混合溶液:由 Supelco 公司购得的 7 组标准混合溶液,使用前先配制 成 69 个目标化合物的混合标准液,使每个组份的浓度为 200ng/ μ L。然后按要求梯度稀释到所需浓度,分别为 20、40、100、125ng/ μ L 5 种浓度的混合溶液,贮存在 -15℃ 的环境下。

回收率指示化合物和基体加标物的标准溶液直接从 Supelco 公司购得。

目标化合物和回收率指示化合物见表 1,内标物见表 2。

表 1 目标化合物和回收率指示化合物

序号	化合物名称	分子量	定量 离子质量	保留 时间	参比 化合物	最小相对 响应因子
1	苯胺	93	93	11.76	1	
2	酚	94	94	11.92	1	0.80
3	双(2-氯乙基)醚	142	93	12.03	1	0.70
4	2-氯酚	128	128	12.08	1	0.80
5	1,3-二氯苯	146	146	12.48	1	0.60
6	1,4-二氯苯	146	146	12.70	1	0.50
7	苯甲醇	108	79	13.40	1	
8	1,2-二氯苯	146	146	13.33	1	0.40
9	2-酚	108	108	13.97	1	0.70
10	双(2-氯异丙基)醚	170	45	13.90	1	
11	六氯乙烷	234	117	14.38	1	0.30
12	4-甲酚	108	108	14.52	1	0.60
13	N-亚硝基二丙胺	170	70	14.46	1	0.50
14	硝基苯	123	77	14.91	1	0.20
15	异佛尔酮	138	32	15.79	2	0.40
16	2-硝基酚	139	139	16.11	2	0.10
17	2,4-二甲酚	122	107	16.49	2	0.20
18	双(2-氯乙氧基)甲烷	172	93	16.84	2	0.30
19	苯甲酸	122	105	17.22	2	
20	2,4-二氯酚	162	162	17.04	2	0.20
21	1,2,4-三氯苯	180	180	17.28	2	0.2
22	萘	128	128	17.49	2	0.70
23	4-氯苯胺	127	127	17.91	2	
24	六氯丁二烯	225	225	18.16	2	
25	4-氯-3-甲酚	142	142	19.53	2	0.20

序号	化合物名称	分子量	定量 离子质量	保留 时间	参比 化合物	最小相对 响应因子
26	2-甲苯	142	142	19.61	2	0.40
27	六氯环戊二烯	237	237	20.25	3	
28	2,4,6-三氯酚	196	196	20.52	3	0.20
29	2,4,5-三氯酚	196	196	20.63	3	0.20
30	2-氯苯	162	162	20.88	3	0.80
31	2-硝基苯胺	138	65	21.31	3	
32	二甲基酞酸酯	194	163	21.80	3	
33	苊	152	152	21.85	3	1.30
34	2,6-二硝基甲苯	182	165	21.97	3	0.20
35	二氢苊	154	153	22.28	3	0.80
36	3-硝基苯胺	138	138	22.37	3	
37	2,4-二硝基酚	184	184	22.45	3	
38	二苯并呋喃	163	168	22.57	3	0.80
39	4-硝基酚	199	109	22.07	3	
40	2,4-二硝基甲苯	182	166	22.77	3	0.20
41	3,3,4,6-四氯酚	232	232	22.97	3	
42	二乙基酞酸酯	222	149	23.27	3	
43	苊	166	166	23.30	3	0.90
44	4-氯苯基苯醚	204	141(204)	23.34	3	0.40
45	4-硝基苯胺	138	165	23.60	3	
46	4,6-二硝基-2-甲酚	198	198	23.57	4	
47	亚硝基正二苯胺	184	169	24.06	4	
48	偶氮苯	182	180	25.65	4	
49	4-溴苯基醚	248	141(248)	24.34	4	0.10
50	六氯苯	284	284	24.62	4	0.10
51	五氯酚	266	266	25.05	4	0.05
52	菲	178	178	25.33	4	0.70
53	蒽	178	178	35.43	4	0.70
54	咔唑	167	167	25.83	4	
55	二正丁基酞酸酯	278	149	26.67	4	
56	荧蒽	202	202	28.01	4	0.60
57	芘	202	202	28.54	5	0.60
58	丁基苯基酞酸酯	298	149	30.21	5	
59	3,3'-二氯联苯胺	252	252	31.63	5	
60	苯并(a)蒽	228	228	31.52	5	0.80
61	蒽	228	228	31.65	5	0.70
62	二异辛基酞酸酯	390	149	31.73	5	
63	二正辛基酞酸酯	390	149	33.78	6	
64	苯并(b)荧蒽	252	252	35.32	6	0.70
65	苯并(k)荧蒽	252	252	35.43	6	0.70
66	苯并(a)比	252	252	36.81	6	0.70
67	茚并(1,2,3-cd)芘	276	276	43.92	6	0.50
68	二苯并(a,h)蒽	278	278	44.14	6	0.40
69	苯并(ghi)芘	276	276	46.02	6	0.50
	回收率指示化合物					
70	2-氯酚	112	112	8.77	1	0.60
71	酚-d6	100	99	11.86	1	0.80
72	2-氯酚-d4	132	132	12.00	1	0.80
73	1,2,4-三氯苯-d4	150	150(152)	13.26	1	
74	硝基苯-d5	128	82	14.34	1	0.20
75	2-氟联苯	172	172	20.69	3	0.70
76	2,4,6-三溴酚	330	330	23.84	4	
77	三联苯-d14	244	244	28.91	5	0.50

初始校正时 $RSD\% \leq 30$, 继续校正时 $D \leq 25\%$

2.3 色/质联机系统的调整

2.3.1 调机

所使用的 GC/MS 系统符合合同实验方案 CLP 的要求, 按仪器制造厂家提供的校正物全氟三丁胺 FC-43 进行自动调谐并符合规定。

系统的质量校正及灵敏度通过分析仪器性能检查溶液来校核。确定 GC/MS 系统符合十氟三苯基磷质谱的关键离子丰度准则。若不符合则调整仪器参数使其离子丰度符合要求,见表 3。这些规定用于仪器性能控制和监督,此仪器性能检查必须在以后的定量分析工作中每隔 24 小时进行一次。

表 2 内标物名单

内标物			
1	1,4-二氯苯-d4	150	150(152) 12.58
2	苯-d8	136	136 17.36
3	二氢茈-d10	164	164 22.16
4	菲 d10	188	188 25.24
5	蒽-d12	240	240 31.48
6	芘-d12	264	264 37.04

表 3 用于四级质谱仪的 DFTPP
关键离子和离子丰度准则

质量数	离子丰度准则
51	质量数 198 的 30.0~80.07%
68	小于质量数 69 的 2.07%
69	存在(质量数 198 的 30~70%)
70	小于质量数 69 的 2.0%
127	质量数 198 的 25.0~75.0%
197	小于质量数 198 的 1.0%
198	基峰,100%
199	质量数 198 的 5.0%~9.0%
275	质量数 198 的 10.0~30.0%
365	大于质量数 198 的 0.75% (质量数 198 的 0.75~5%)
441	存在但小于质量数 443
442	质量数 198 的 40.0~110.0%
443	质量数 198 的 15.0~24.0%

操作步骤:①首先建立分析过程中的目标表,其中包括每个化合物的保留时间及其质谱图;②建立校正库,利用目标表输入,将自动建立内标库(扩展名 .STD)和分析库(扩展名 .TAR)构成校正库文件^[2];③产生响应曲线,从扫描文件计算出不同浓度的响应值,由此产生每个化合物的响应曲线如图 1。

2.3.3 初始校正和继续校正

在仪器性能检查通过后,样品空白分析前每个系统必须做几个不同浓度的目标化合物的分析,进行初始校正。根据实验条件选 20、40、80、100、125ng/ μ L 5 个浓度,测定仪器灵敏度和各个目标化合物的 GC/MS 的线性响应。回收率指示化合物的测定是为了控制样品制备萃取过程的正确与否。各种化合物的定量特征离子和内标参考物见表 1、表 2。

初始校正后可获得每个目标化合物各浓度点的相对响应系数(RRF)和相对标准偏差(RSD%),若数据满足要求则可在当前仪器条件下进行样品和空白分析。但在一般情况下,若以上工作完成超过 24 小时后,就需要再注入 1 次 40ng 标准混合物继续校正。并计算获得的相对响应系数(用 RRF_c 表示)和百分偏差 $D\%$,视其是否符合表 1 的要求。若满足即可在同样的仪器条件下进行样品、空白、回收率指示和基体加标分析。

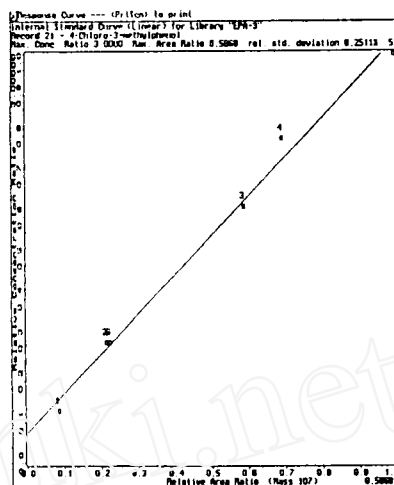


图 1 内标校正响应曲线

2.3.2 建立定量校正用的定量校正库

取中等浓度 40ng 全扫描数据文件观察每个峰的质谱图。

对于定性鉴定的要求:①每个化合物的标准谱图中碎片离子相对强度大于 10%基峰的峰均应存在;②碎片离子峰强度与标准谱图中相应峰的强度相差在 ± 20 之间。

2.4 样品的采集和制备

水样取自某污水处理厂的排出口。按 3510 方法^[3]液-液萃取法制备样品。水样加上回收率指示物或基体加标样后调酸碱度再用二氯甲烷萃取,脱水浓缩得到分析样品。空白样品、回收率指示、基体加标以同样方法进行萃取浓缩而成。其加标量和要求见表 4。

表 4 回收率指示物的回收极限

组份	化合物名单	加标量 μg	测得浓度 μg	实测回收率 %	EPA 回收率极限 %
Acid	2-氟酚	100	23.2	23.2	21~110
Acid	酚-d6	100	19.2	19.2	10~110
Acid	2,4,6-三溴酚	100	49.6	49.6	10~123
Acid	2-氯酚-d4 *	100	38.4	38.4	33~110
BN	硝基苯-d5	50	20.6	41.2	35~114
BN	2-氟联苯	50	15.3	30.6	43~116
BN	P-三联苯 d14	50	17.0	34.0	33~141
BN	1,2-二氯-苯-d4	50	27.3	54.6	16~110

2.5 实验操作条件

经过反复摸索,所有初始校正、继续校正、样品、空白均按如下条件操作:

色谱条件:柱前压 0.03MPa;载气 He;流速约 $29\text{cm}^3/\text{s}$; 35°C 保持 3min,然后以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 120°C ,再以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 200°C ,接着以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升至 280°C 到苯并(ghi)芘出峰为止。注射口温度 280°C ;传输线温度 260°C ;Grob 型不分流进样方式,进样量 $1\mu\text{L}$ 。

质谱条件:离子源 EI, 70eV ,质量范围 $40\sim 450\text{amu}$,扫描时间 $0.82\text{s}/\text{SCAN}$,倍增器电压 950V ,离子源温度 200°C ,全扫描谱方式。在进样前,根据实际样品量加入内标,使各个组份浓度为 $40\text{ng}/\mu\text{L}$,混合标样及样品分析的总离子流色谱图分别见图 2、3,溶剂和仪器空白的总离子流色谱图中看不到任何干扰峰。

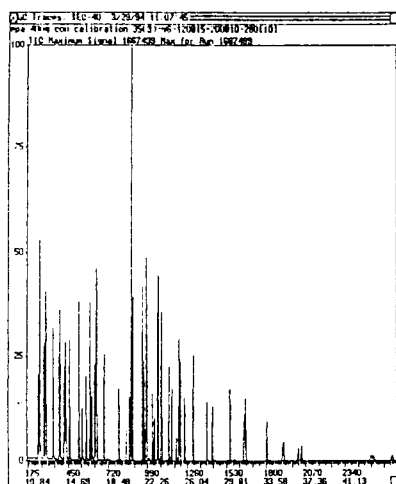


图 2 混合标样总离子流色谱图

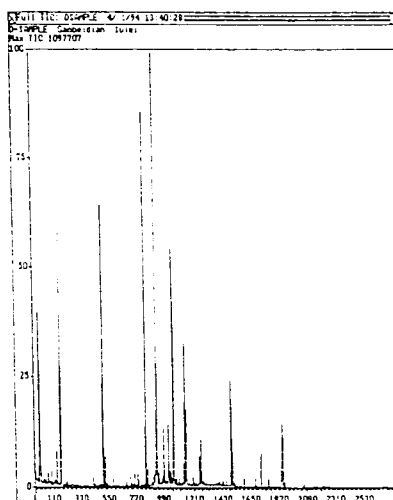


图 3 样品分析的总离子流色谱图

3 结果和讨论

3.1 根据表 3 要求检查初始校正、继续校正、空白及样品和回收率、基体加标样分析日的十氟三苯基磷质谱图,结果如表 5 并符合 CLP 要求。

表5 实测结果

质量数	51	68	69	70	127	197	198	199	275	365	441	442	443
初始日	34.8	0.9	42.0	0.0	29.5	0.0	100	7.2	12.1	2.5	38.4	64.2	17.9
继续日	58.8	1.2	66.5	0.7	28.5	0.3	100	6.5	13.6	2.4	17.8	58.5	15.6
分析日	32.9	1.1	32.7	1.3	26.9	0.2	100	0.85	12.4	2.5	51.1	75.2	16.9

3.2 根据相对响应因子公式对 70 个化合物(63 个目标物,7 个回收率指示物)的单个浓度计算 RRF_i , 标以 RRF_i 。

$$RRF_i = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_x}$$

A_x, A_{is} 分别为化合物和指定内标物的特征离子峰面积。

C_x, C_{is} 分别为化合物和指定内标物的浓度(ng)。

所有目标化合物按下式计算平均相对响应因子。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n}$$

n 为浓度点数

初始校正时的相对百分偏差 RSD 按下式计算:

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}}$$

以上计算在定量库软件中自动计算给出结果,根据表 1 检查是否符合要求。初始校正时, RSD 不大于 30%。百分偏差为:

$$D = \frac{RRF_c - \overline{RRF}}{\overline{RRF}} \times 100$$

继续校正时,百分偏差 D 不大于 25%。

在所有目标化合物中允许少于 4 个化合物的 RSD 和 $D \leq 40\%$, 则该初始校正和继续校正工作可接受^[4]。

3.3 所有样品分析时 6 个内标的保留时间和峰面积变化范围如表 6(内标包括 1,4-二氯苯-d4; 萘-d8; 二氢萘-d10; 菲-d10; 屈-d12; 芘-d12)。

表6 内标保留时间和峰面积变化范围

	保留时间变化范围(min)	峰面积变化范围(%)
继续校正时	-0.074~-0.132	43~15
空白	0.017~-0.043	10~-13
样品	0.065~0.001	90~-5
回收率指示物	0.063~0.007	88~3
基体加标	1 0.052~0.002	46~3
	2 -0.02~-0.043	79~35

根据 CLP 工作说明指出分析过程中内标保留时间变化不超过 ± 0.5 min, 内标峰面积变化在 -50%~100%^[5] 之间。

3.4 溶剂水空白分析

主要检查样品在化学预处理和分析过程中是否被溶剂、容器沾污,要求:酞酸酯空白 ≤ 5 倍最低检测量;所有目标化合物的空白值 $\leq$ 最低检测量。实测结果符合要求。

3.5 回收率指示化合物的分析结果基本上符合表 4 要求。

把 8 个回收率指示化合物分为 3 组:酸性、碱中性、推荐(2-氯酚-d4、1,2-二氯苯-d4)。若有 1 个指示化合物的回收率或酸性、碱中性各有 1 个超出要求范围,样品就不需要重做,否则要重做。

3.6 基体加标和基体加标双样化合物的分析结果见表 7。

表 7 基体加标(MS)和基体加标双样(MSD)的回收率极限

化合物名单	ADDED	SM CON ($\mu\text{g/L}$)	MS CON ($\mu\text{g/L}$)	MSD ($\mu\text{g/L}$)	D1 %	D2 %	EPA 极限要求 %
酚	100 μg	2.68	15.6	34.0	12.9	34.0	12-110
2-氯酚	100 μg		28.0	67.5	26.6	67.5	27-123
1,4-二氯苯	50 μg		18.0	34.4	56.0	58.8	36-97
亚硝基二丙胺	50 μg		14.3	13.7	28.6	37.4	41-116
1,2,4-三氯苯	50 μg		23.4	36.7	46.8	73.4	39-98
4-氯-3-甲基酚	100 μg	4.30	57.6	106.8	63.3	102	23-97
二氯苯	50 μg		29.0	33.9	58.0	67.8	46-118
4-硝基酚	100 μg		16.9	29.2	16.9	29.2	10-80
2,4-二硝基甲苯	50 μg	4.40	32.0	40.9	55.2	73.0	24-96
五氯酚	100 μg		42.0	66.0	42.0	66.0	9-103
芘	50 μg	1.56	60.4	65.6	108	128	26-127

表 8 废水中半挥发性优先监测有机污染物的定量结果

序号	化合物名称	RRF	RRFc	D%	($\mu\text{g/L}$)
1	酚	0.82	0.77	-6	5.36
2	2-甲酚	0.95	0.77	-12	12.96
3	4-甲酚	1.05	0.95	-10	7.28
4	异佛尔酮	0.98	0.99	-1	10.88
5	2,4-二甲酚	0.29	0.25	-14	8.08
6	4-氯-3-甲酚	0.19	0.15	-21	8.56
7	二苯并呋喃	2.01	1.89	-20	41.36
8	2,4-二硝基甲苯	0.35	0.28	-20	8.80
9	芴	1.25	0.95	-24	8.32
10	菲	0.99	0.84	-21	7.20
11	蒽	0.98	0.84	-15	7.84
12	二丁基酞酸酯	1.46	1.26	-14	18.0
13	茱萸	0.71	0.67	-14	3.12
14	苯并(a)蒽	0.89	0.87	-2	7.04
15	蒾	0.90	0.74	-18	5.12
16	二异辛基酞酸酯	0.95	0.89	-6	22.08

3.7 内标定量法分析废水中半挥发性有机优先监测污染物的结果见表8。从以上工作看出本分析在质量保证和质量控制下能达到要求,定量分析结果的可信度较好。检出16种目标化合物,其含量在3.12~41.4ng之间,远小于允许排放标准。

3.8 在样品中除了优先监测物外还有9种无三致性的化合物。这些化合物是通过色质联机系统的库检索定性。设RRF为1;以相邻内标为参考,进行定量在CLP中称为尝试性化合物测定,其含量在1.30~39.9ng之间,见表9。

表9 尝试性化合物的分析结果

峰号	化合物名称	分子量	分子式	含量 $\mu\text{g/L}$
1	α -蒎烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	30.6
2	正癸烷	142	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	4.31
3	正十一烷	170	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	0.97
4	1,2,4,6-二-O-异丙基-L-山梨吡喃糖	268	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$	39.92
5	双-O-甲乙基- α -D-呋喃半乳糖酸	274	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$	3.22
6	十六酸	256	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	4.65
7	油酸	232	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	1.30
8	十八酸	284	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	1.46
9	Squalene 三十碳六烯(角鲨烯)	410	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	4.61

4 结论

质量保证/质量控制是GC/MS进行定量的重要因素之一,在此工作中,仪器的调整、样品的前处理、标准混合溶液的配制、校正库文件的建立等步骤是关键。但只要认真地做好每一步,完全可以达到CLP要求。

参 考 文 献

- USEPA CLP "STATEMENT OF WORK FOR ORGANICS ANALYSIS multi-media, multi-concentration", EXHIBIT E:E-22/SV,3/91
- QMASS-910 操作手册,Quantitation8,8-6
- 中国环境监测总站等译. 固体废弃物试验分析评价手册,北京:中国环境科学出版社,1992,160
- USEPA CLP "STATEMENT OF WORK FOR ORGANICS ANALYSIS multi-media, multi-concentration", EXHIBIT D,D-47/SV,12/90
- USEPA CLP "STATEMENT OF WORK FOR ORGANICS ANALYSIS multi-media, multi-concentration", EXHIBIT D,D-53/SV,12/90

QA/QC Internal Standard Method for the Determination of Semivolatile Organic Pollutants in Waste Water by GC/MS

Shi Junhui, Zhou Chunyu

(National Environmental Analysis and Measurement Center, Beijing 100012, China)

Dong Fengxia, Wang Conghui

(Institute of Forensic Science, Beijing 100038, China)

Received 1994-07-04

Abstract

According to the requirements of statement of work for organic analysis and its quality assurance/quality control (QA/QC) of US EPA contract laboratory program (CLP), The inter-standard quantitative analysis of semivolatile organic compounds in waste water has been performed in China for the first time. 16 kinds of compounds belonging to the prior pollutants of US EPA method including 4 kinds of prior pollutants in China have been detected in secondary treatment sewage of a sewage treatment plant. Their concentrations were between 3.12 and 41.4 ng which less than emission standard values permitted. 9 kinds of trail compounds which less than emission standard values permitted. 9 kinds of trail compounds which are non-toxic, such as aliphatic hydrocarbon, carbohydrate and the acids were between 1.3 to 39.9 ng. The analytical speed can be elevated by adopting this method, and its results are very reliable. The secondary treatment effluents of this sewage treatment plant meet the requirement for national emission standard.

Key Words: inter-standard quantitative method, relative response factor, recovery indicator, QA/QC