

化工废渣中半挥发性有机有害物的 GC/MS 分析*

施钧慧

(国家环境分析测试中心 北京 100029)

李 哲

曹 磊

(北京岛津科学仪器分析中心 北京 100029)

提 要 参照美国环保局的 8270 方法, 根据我国情况采用内标定量法对某化工废渣进行半挥发性有机物分析, 使用内标法可消除系统和进样过程中带来的误差, 提高数据的置信度。通过实验, 测得废渣中含 10 种美国环保局规定的优先监测污染物和 11 种含氯化合物, 含量在 0.4~80 $\mu\text{g/g}$ 之间。它们对人体有较大危害, 必须进行严格处理才能排放。

关键词 色质联机, 半挥发性有机有害物, 化工废渣

分类号 O658/X5

1 前言

随着世界工业的飞速发展, 有害废物的产量与日俱增。但世界上废物再利用技术尚不能满足要求, 处理技术极为有限, 使得有害废物的污染问题越来越严重。据 1985 年调查, 我国每年产生有害废物 1 670 万吨, 而到 1992 年已增至 6 000 万吨。由于管理不善, 曾造成了触目惊心的污染事故, 不仅带来严重的即时危害, 有时还会延续很长时间甚至影响几代人的生存环境和身体健康, 其恶劣后果为世人所震惊。有害废物的污染问题已受到各国政府的高度重视。测定有害物中有机物的种类、含量及其分布状况都需要分析测试提供依据, 为此, 我们用 GC/MS 对某化工厂的废渣进行半挥发性有机物的调查, 从中测得优先监测物及其同分异构体并进行了定量。

2 实验

2.1 仪器和试剂

岛津 QP-5000 型色质联用仪, 超声波发生器, 弹性石英毛细管色谱柱, 150mL 玻璃三角瓶, 25mL 容量瓶。

二氯甲烷(分析纯, 重蒸), 含氯苯和酚类的 EPA 标样(美国 Supelco 公司), 甲苯(分析纯), 无水硫酸钠(分析纯), 十氟三苯基膦(DFTPP, 美国 Aldrich 公司)。

2.2 样品的前处理

参照美国 EPA SW-846 中 3550 方法^[1], 称取去除异物混合均匀的废渣 0.5g 与无水硫酸钠混匀, 放入 150mL 具塞玻璃三角瓶中, 加入甲苯 75mL, 预先

浸泡 1~2h 后, 将三角瓶置于超声波发生器中。为避免超声过程中温度升高, 将三角瓶浸入冷水内, 超声 30min。处理结束后取出三角瓶, 静置 15min 以上, 上清液经石英棉过滤到 25mL 容量瓶中, 最后定容到 25mL, 供气相色谱和色质联机分析用。

2.3 仪器操作条件

色谱条件: 色谱柱为 J. & W. DB-5 毛细管柱, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm ; 柱前压控制程序: 初压为 66.7kPa, 保持 35min, 以 15kPa/min 速率升至 150kPa 后按 -30kPa/min 速率降至 66.7kPa; 载气为氦气; 进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 260 $^{\circ}\text{C}$; 柱温程序: 初温为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 270 $^{\circ}\text{C}$, 保持 17min; 进样量为 2 μL ; 进样方式: Grob 型不分流进样。

质谱条件: 电离源为 EI, 70eV; 发射电流为 0.5mA; 质量范围为 40~400amu; 扫描速度为 0.5s/scan; 倍增器电压为 1500V。

2.4 色质联机系统的调整和校正

用仪器性能检查用溶液十氟三苯基膦来校正, 确定 GC/MS 系统是否符合十氟三苯基膦质谱的关键离子丰度准则^[2]。在仪器符合要求后, 对目标物做不同浓度的分析, 选 20, 40, 80, 100mg/L 等 4 个浓度做校正, 按内标法测得每个目标物的平均相对响应因子(见表 1), 采用的内标物为: (1) 1, 4-二氯苯 D4; (2) 萘-D8; (3) 4, 4-二氟联苯; (4) 蒎-D10。各目标物对内标物的定量特征离子和参比内标物见表 1。

2.5 定性和定量

用标样和 NIST 库以及保留时间和质谱图相结

* 本文收稿日期: 1996-06-25, 修回日期: 1996-09-16

合来定性, 样品的总离子流图见图 1。根据美国 EPA 合同实验方案中的有机分析工作说明手册要求^[3], 分别用目标物和内标物的特征离子峰面积及各目标物的响应因子按公式(2)来计算样品中的含量; 对于非目标的有害物用其相邻同系物的响应因子进行定量, 结果见表 2。

3 结果和讨论

(1) 首先由定量软件作出 6 个目标物的校正曲线, 见图 2; 按下列公式根据校正曲线提供的数据求出各目标物的相对响应因子和回归方程, 其中 $Y = A_s/A_i$ 为面积比; $X = C_s/C_i$ 为浓度比。

$$RRF_i = Y/X \quad (1)$$

A_s , A_i 分别为目标物和参比内标物的特征离子峰面积, C_s , C_i 分别为目标物和参比内标物的浓度。

$$\text{平均相对响应因子 } RRF = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 RRF_i$$

(2) 经 GC/MS 分析鉴定出 21 种有害有机物, 样

品中内标物的保留时间和特征离子质量的峰面积值分别为 11.68 min, 1 495 704; 14.40 min, 4 323 295; 17.31 min, 1 124 127; 20.28 min, 4 898 674。它们是计算各种化合物含量的依据(即公式(2)中的 A_i)。现有目标物 6 种, 其余的作为尝试性化合物, 用其相邻同系物的响应因子, 根据公式(2)来计算含量:

$$C = (A_s \times C_i \times V_s) / (A_i \times RRF_s \times W_s \times V_j) \quad (2)$$

V_s 为萃取液的体积 (mL), V_j 为注入的进样体积 (μ L), W_s 为被萃取的样品量 (g), RRF_s 为目标物或同系物的平均相对响应因子。

表 2 中的含量 1 和含量 2 分别由 RRF 和回归方程计算而得。采用目标物的相对响应因子和回归方程的计算结果近似相同。从测得的结果可见, 废渣中有优先污染物 10 种, 其含量在 0.4 ~ 80 μ g/g 之间, 其它 11 种有害物, 大多数是含氯化合物, 对人类有较大危害并明显污染环境。对于这类废渣必须进行严格处理后才能排放。

表 1 目标物的平均相对响应因子、保留时间等数据

Table 1 Average relative response factor, retention time etc. of targets

序号 No.	化合物名称 Name of compound	平均相对 响应因子 RRF	参比内标 化合物 IS	保留时间 t_R (min)	回归方程 Regression equation
1	1,3-二氯苯 1,3-Dichlorobenzene	0.834	1	11.6	$Y = 0.676X + 0.348$
2	1,2-二氯苯 1,2-Dichlorobenzene	0.809	1	12.02	$Y = 0.635X + 0.370$
3	1,2,4-三氯苯 1,2,4-Trichlorobenzene	0.380	2	14.15	$Y = 0.256X + 0.135$
4	2,3,4,5-四氯酚 2,3,4,5-Tetrachlorophenol	0.189	3	19.52	$Y = 0.199X - 0.007$
5	六氯苯 Hexachlorobenzene	0.269	4	21.88	$Y = 0.217X + 0.056$
6	五氯酚 Pentachlorophenol	0.054	4	22.96	$Y = 0.058X$

表 2 废渣中的分析结果

Table 2 Analytical results of chemical waste

序号 No.	化合物名称 Compound	分子式 Formula	分子量 MW	RRF	含量 1 Content 1 (μ g/g)	含量 2 Content 2 (μ g/g)
1	苯甲醛 Benzaldehyde	C_7H_8O	106	1	7.81	6.98
2	1,3-二氯苯 1,3-Dichlorobenzene	$C_6H_4Cl_2$	146	0.834	0.40	0.45
3	1,2-二氯苯 1,2-Dichlorobenzene	$C_6H_4Cl_2$	146	0.809	1.47	1.57
4	1,2,4-三氯苯 1,2,4-Trichlorobenzene	$C_6H_3Cl_3$	180	0.380	24.8	24.2
5	1,3,5-三氯苯 1,3,5-Trichlorobenzene	$C_6H_3Cl_3$	180	0.380	1.34	1.56
6	1,2,3-三氯苯 1,2,3-Trichlorobenzene	$C_6H_3Cl_3$	180	0.380	2.56	2.34
7	1,2,4,5-四氯苯 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	$C_6H_2Cl_4$	216	0.290	10.7	10.9
8	1,2,3,4-四氯苯 1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	$C_6H_2Cl_4$	216	0.290	9.1	9.3
9	2,3,4,5-四氯苯 2,3,4,5-Tetrachlorobenzene	$C_6H_2Cl_4$	216	0.290	10.0	10.4
10	五氯苯 Pentachlorobenzene	C_6HCl_5	252	0.290	1.26	1.14
11	2,3,4,5-四氯酚 2,3,4,5-Tetrachlorophenol	$C_6H_2Cl_4O$	232	0.190	3.77	3.86
12	β -六六六 β -BHC	$C_6H_6Cl_6$	288	0.269	7.37	7.56
13	六六六-异构体 BHC isomer	$C_6H_6Cl_6$	288	0.269	2.94	2.77

续表 2

序号 No.	化合物名称 Compound	分子式 Formula	分子量 MW	RRF	含量 1 Content 1 ($\mu\text{g/g}$)	含量 2 Content 2 ($\mu\text{g/g}$)
14	六氯苯 Hexachlorobenzene	C_6Cl_6	284	0.269	0.74	0.87
15	α -六六六 α -BHC	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	288	0.269	80.79	81.23
16	五氯酚 Pentachlorophenol	C_6HClO	266	0.054	9.1	8.78
17	γ -六六六 Lindane	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	288	0.269	5.51	5.67
18	六六六-异构体 BHC-isomer	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	288	0.269	0.9	0.7
19	δ -六六六 δ -BHC	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	288	0.269	5.8	5.7
20	六六六-异构体 BHC-Isomer	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	288	0.269	1.91	1.95
21	丁基酞酸酯 Di-n-butyl phthalate	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278	0.269	0.03	0.04

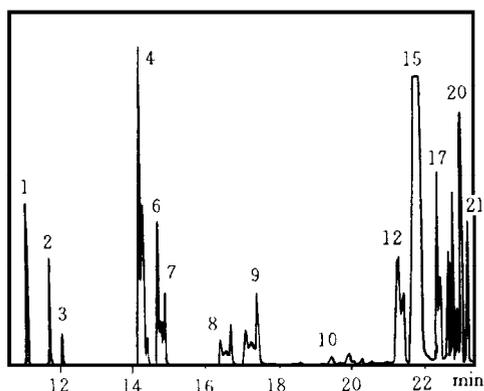


图 1 废渣样品中的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of waste sample

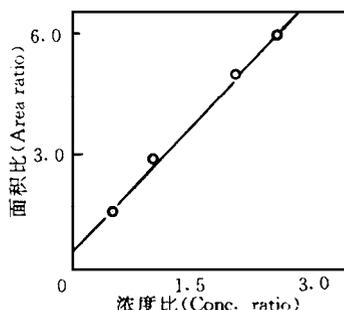


图 2 六氯苯的校正曲线

Fig. 2 Calibration curve of hexachlorobenzene

参 考 文 献

1 中国环境监测总站等编译. 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: 167
 2 施钧慧, 周春玉, 汪聪慧等人. 质谱学报, 1995; 16(3):

60-67

3 USEPA CLP "statement of work for organic analysis multimedia, multiconcentration", Exhibit D: D-44/SV-D-46/SV, 12/90

Analysis of Semi-Volatile Organic Compounds in Chemical Waste by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Shi Junhui and Li Zhe

(National Environmental Analysis and Measurement Centre, Beijing, 100029)

Cao Lei

(Beijing Shimadzu Analytical Applications Centre, Beijing, 100029)

Abstract According to US EPA 8270 method the semi-volatile organic compounds in chemical waste were analysed by internal standard method which could eliminate the systematic and injection errors and increase the accuracy of the results. Through this experiment, ten prior pollutants of US EPA and eleven organic chlorinated compounds with concentrations between $0.4\mu\text{g/g}$ and $80\mu\text{g/g}$ in the waste were determined. It is concluded that the waste was hazardous and could not be disposed without proper treatment.

Key words gas chromatography/mass spectrometry, semi-volatile compounds, chemical waste