

GC-MS 分析垃圾渗滤液中有机污染物的实验教学探索

葛淑萍* 晏云鹏 全学军
(重庆理工大学化学化工学院, 重庆 400054)

摘要: 采用萃取、旋转蒸发等前处理方法, 通过气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析垃圾渗滤液中有有机污染物的组成与含量。设计一个综合性教学实验, 对垃圾渗滤液中的有机污染物进行检测。通过对实验结果进行分析, 确定垃圾渗滤液中所含有机污染物的种类和相对含量。本实验应用于实验教学, 可以提高学生的综合分析检测能力以及动手能力。

关键词: 气相色谱-质谱联用技术; 教学实验; 有机污染物; 成分分析

中图分类号: G64; O657

A Laboratory Teaching Experiment about Analysis of Organic Pollutants from the Landfill Leachate by GC-MS

GE Shu-Ping* YAN Yun-Peng QUAN Xue-Jun
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, P. R. China)

Abstract: A comprehensive experiment was designed for laboratory teaching in this paper. The composition and content of chemical constituents in landfill leachate were analyzed by gas chromatography hyphenated with mass spectrometry (GC-MS). Through the analysis of the experimental results, the types and relative contents of organic pollutants in landfill leachate were determined. The application of this experiment to laboratory teaching can cultivate students' comprehensive analysis and testing ability, and improve students' ability of practice.

Key Words: Gas chromatography-mass spectrometry; Teaching experiment; Organic pollutants; Component analysis

垃圾渗滤液是垃圾处理过程中产生的二次污染物, 其有机物成分复杂且浓度高, 产生的痕量挥发性有机化合物直接影响周边环境的质量。如来源于工业废水的卤代烃、苯系物(BTEX)等, 除苯是目前世界公认的致癌物质外, 其他多种有机物也对人体有不同程度的毒性。而垃圾渗滤液直接渗透及长期埋藏均会造成地下水资源的污染, 严重危害人们的身体健康^[1]。由此可见, 建立一套科学、快速、准确、方便的垃圾渗滤液中易挥发有机污染物的分析方法是很有必要的^[2]。水中有机物的检测方法主要有分光光度法、气相色谱法等, 其中, 利用气相色谱与质谱联用的分析方法可对水中痕量挥发性有机污染物进行定性定量分析。因此, 本文在应用化学专业大三学生前期化学分析实验的基础上, 设计了这一综合性分析实验, 其教学时间为6学时。通过对垃圾渗滤液中有有机污染物的分析, 使

*通讯作者, Email: geshupingcqu@163.com

基金资助: 重庆理工大学教改项目(0115150918); 重庆理工大学科研启动项目(0115130941); 重庆市科委基础与前沿研究一般项目(cstc2013jcyjA80027)

学生对本专业与环境保护等方面有更加直观的接触,提高了学生的学习积极性,同时将大型仪器设备的理论与实践联系更加紧密^[3-5]。

1 实验内容

1.1 实验仪器及试剂

Agilent 6890A-5975C 气质联用仪, 色谱柱为 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 的 DB-5ms (美国 Agilent 公司)。实验检测用垃圾渗滤液生化出水取自重庆市某垃圾焚烧发电厂, 实验所用试剂均为分析纯。

1.2 样品萃取

实验取废水样品 500 mL, 采用二氯甲烷作为萃取剂, 为了保证从废水中萃取的有机物成分更加全面, 废水在中性、碱性、酸性 3 种条件下分别进行萃取^[6,7]。取样后, 先用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将样品调至中性, 用 50 mL 的二氯甲烷萃取, 用力振荡 5 min, 静置分层, 分离萃取层, 再用 50 mL 二氯甲烷重复萃取萃余部分废水, 将两次萃取的有机层合并。然后, 将中性条件下的萃余部分用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调 pH 至 12, 用 25 mL 二氯甲烷重复萃取两次, 将两次萃取液合并。碱性萃取过程中, 存在乳化现象, 为了实现有机相与水相的充分分离, 实验将乳化液放入低速离心机进行分离 ($4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 min)。碱性萃取结束后, 将萃余部分用 20% 的浓硫酸调 pH 至 2, 用 25 mL 二氯甲烷进行萃取, 过程重复两次, 两次萃取液合并。最后, 将从 3 个 pH 条件下得到的萃取层混合, 采用低速离心机进行离心分液, 得到有机混合液。

1.3 样品浓缩

使用旋转蒸发仪将上述有机混合液浓缩至 1–2 mL。旋转蒸发仪的参数设置为: 温度 $44\text{ }^{\circ}\text{C}$, 真空度为 0.05 MPa 。蒸发浓缩过程中控制仪器的升温速度不要太快, 温度要平稳上升, 冷凝端液体的流出速度也要适中, 以防止从废水中萃取的有机污染成分蒸发流失, 或者被蒸发出的二氯甲烷蒸气带出。

1.4 样品储存

为了尽量去除浓缩有机物中的水分, 采用无水硫酸钠对浓缩液进行干燥处理。将无水硫酸钠固体放入存有有机浓缩液的小瓶中, 密封存放, 无水硫酸钠吸水过程时长设置为 1.5 h。待浓缩液中的少量水分被无水硫酸钠充分吸收后, 用小型高速台式离心机 ($15000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 min) 分离吸水硫酸钠晶体。将干燥后的有机液放入 Agilent 取样瓶中, 于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下密封存放, 待测备用。

1.5 色谱分析条件

载气为氦气, EI 离子源温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样口温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; 传输线温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 初始温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保留 5 min, 程序升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 稳定 15 min; 继续以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 稳定 15 min; 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 稳定 15 min; $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 稳定 15 min。

2 结果与讨论

2.1 垃圾渗滤液生化出水及其表征

采用国家标准方法^[1], 测得垃圾渗滤液生化出水主要废水指标: COD 为 $1019\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (快速消解分光光度法 HJ/T 399-2007), pH 为 7.39 (精密酸度计 pH-3S), 电导率为 $8.974\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (数显电导率仪 SLDS-I 型), 钙镁浓度为 $830.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (EDTA 滴定法 GB 7477-87)。

2.2 垃圾渗滤液原液成分分析

通过 GC-MS 分析, 垃圾渗滤液原液中共检测出匹配度高于 60% 的有机物 50 种, 见图 1 和表 1。由

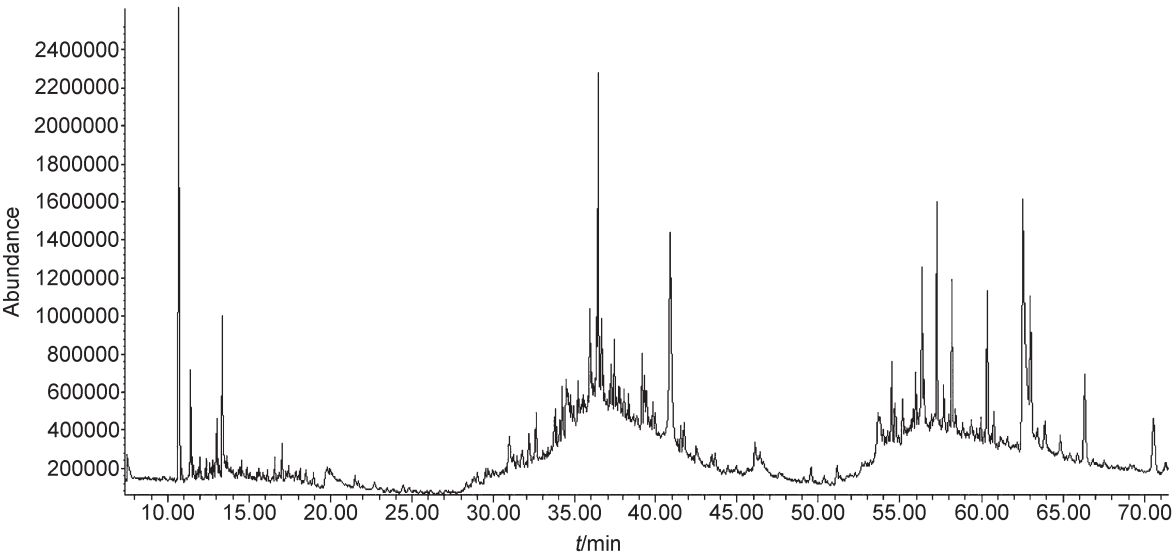


图1 GC-MS测定水样的总离子流图

表1 生化处理出水中有机污染物成分分析

序号	成分	保留时间/min	相对含量	匹配度
1	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	10.685	2.49	83
2	Triethyl phosphate	13.346	0.87	96
3	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	13.701	0.10	60
4	3-Methyl-2-(3-methylpentyl)-3-buten-1-ol	17.426	0.18	70
5	Phenol, 2,4,6-trichloro-	19.795	0.40	97
6	Tetradecane	21.729	0.05	92
7	Cyclotetradecane	24.475	0.10	95
8	Butylated Hydroxytoluene	29.499	0.11	96
9	Diethyltoluamide	32.171	0.31	94
10	Hexadecane	32.606	0.63	98
11	Cyclopentane, undecyl-	33.819	1.10	96
12	Tri(2-chloroethyl) phosphate	35.914	1.21	91
13	Octadecane	36.251	0.64	93
14	2-Propanol, 1-chloro-, phosphate(3 : 1)	36.411	1.95	95
15	Bis(1-chloro-2-propyl)(3-chloro-1-propyl)phosphate	36.629	0.66	90
16	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	37.413	0.73	76
17	Dibutyl phthalate	39.187	0.60	81
18	Propyphenazone	39.335	0.45	95
19	Eicosane	39.845	5.62	93
20	Cyclic octaatomic sulfur	39.988	0.38	96
21	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	46.413	0.14	90
22	1-Docosene	49.538	0.77	94
23	Heptadecane	51.134	0.21	96
24	Octadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	51.735	0.02	86
25	Estra-1,3,5(10)-trien-17.beta.-ol	52.753	0.03	83
26	Nonadecane	52.885	0.16	86
27	7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	52.994	0.06	60
28	9-Octadecenamide, (Z)-	53.646	1.49	98
29	cis-13-Eicosenoic acid	54.121	0.16	72

待续

表1 生化处理出水中有机污染物成分分析(续)

序号	成分	保留时间/min	相对含量	匹配度
30	Tetracosane	54.476	3.42	98
31	Cyclohexadecane, 1,2-diethyl-	54.733	0.74	93
32	Tricosane	54.922	3.23	94
33	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	55.162	0.61	72
34	1-Hexacosene	55.294	1.16	95
35	5-Methyl-Z-5-docosene	55.408	0.28	89
36	1-Bromo-11-iodoundecane	55.529	0.21	64
37	11-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl-, (R,R,R)-	56.084	0.33	81
38	9-Tricosene, (Z)-	56.255	0.59	93
39	Pentacosane	56.353	1.42	98
40	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	57.239	1.82	98
41	Hexacosane	58.086	0.10	94
42	1-Hexacosene	59.505	0.15	92
43	1-Cyclopentyleicosane	59.963	0.34	95
44	Fumaric acid, 2-methylallyl undecyl ester	61.130	0.05	64
45	Cyclotetracosane	61.605	0.09	80
46	13-Docosamide, (Z)-	62.544	4.50	97
47	Octacosane	63.001	1.51	98
48	Squalene	63.883	0.30	97
49	Oleyl alcohol, trifluoroacetate	65.885	0.12	74
50	28-Nor-17.alpha.(H)-hopane	71.596	0.01	90

表1可知, 垃圾渗滤液原液中的有机污染物主要为烷烃、芳烃、酯醚三大类。

2.3 成分来源分析

生化出水中检测到的有机污染物多为难降解小分子有机化合物, 它们大多源于生活垃圾材质的溶出, 如塑化剂、双酚A等。另外, 生化出水中检测到一些“三致”化合物, 如敌敌畏、氧化乐果、恶虫威、敌草隆, 它们都是农用药剂, 多数被我国列入环境优先污染物“黑名单”。由于城市垃圾的复杂性, 很难找到这些农药残留物的输入源, 推测它们很有可能是通过蔬菜水果的废弃物进入城市垃圾, 这从侧面反映了农村大量有毒农药的使用, 也表明当前我国的环境污染问题仍然十分严峻。

3 实验课后总结

本实验针对应用化学专业学生, 将所学知识与生活环境相结合, 对垃圾渗滤液中的有机污染物进行表征分析。课后组织学生实验前处理方案进行分析改进, 指导学生解析质谱图, 并对实验结果进行总结、讨论。通过该实验课程的实施, 学生在毕业后可以更快地投入环境分析等相关研究工作中。该实验涉及面广, 且容易操作, 可以作为化学专业综合实验课的候选课程。

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [2] 宰德欣, 朱丽琚, 钱洁尘. 高分子通报, **2012**, No. 8, 125.
- [3] 朱耕宇, 陈雪萍. 化工高等教育, **2009**, No. 2, 42.
- [4] 张惠欣, 王家喜, 周红勇, 冯 磊, 李小娜, 刘志华. 化工高等教育, **2014**, No. 5, 61.
- [5] 李明元. 高等教育研究, **2009**, 26 (4), 50.
- [6] 叶秀雅, 周少奇, 郑 可. 化工进展, **2011**, 30 (6), 1374.
- [7] Song, G.; Wang, J.; Chiu, C. A. *Environ. Sci. Tech.* **2010**, 44 (21), 8216.