双衍生 GC-MS法测定污水臭氧化过程的醛和羧酸

戴 艺[1,2], 古 新[1], 曹 楠[1], 张 昱[1], 杨 敏[1], 姚重华[2], 李魁晓[1]
(1. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘 要: 以 O-2,3,4,5,6-pentafluorobenzylhydroxylamine(PFBHA)和 bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide(BSTFA)为衍生化试剂,建立了同步分析城市污水厂二级出水臭氧深度处理出水中的醛(甲醛、乙醛、丙醛、乙二醛)和羧酸(丙酮酸)的双衍生气相色谱-质谱(GC-MS)方法。在电子轰击(EI)源下用选择离子模式进行分析,结果表明:甲醛、乙醛、丙醛在 5 μg/L～2 mg/L,乙二醛和丙酮酸在 5 μg/L～1 mg/L浓度范围内线性较好;各种物质的检测回收率均在 74%以上,平均相对标准偏差 <14%。对实际水样的测定表明,污水厂二级出水中含有少量的醛类和丙酮酸,臭氧处理会导致这些物质明显增加。

关键词: 醛; 羧酸; 气相色谱-质谱; 双衍生; 臭氧氧化
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: C **文章编号**: 1000-4602(2008)24-0087-04

Method of GC/MS with Double Derivation for Simultaneous Detection of Aldehydes and Carboxylic Acids during Ozonation of Wastewater

DAI Yi[1,2], GU Xin[1], CAO Nan[1], ZHANG Yu[1], YANG Min[1], YAO Zhong-hua[2], LI Kui-xiao[1]
(1. *Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100085, *China*; 2. *College of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*)

Abstract: A method of GC/MS with double derivation for simultaneous detection of aldehydes and carboxylic acids in the ozonated secondary effluent from a WWTP was established by using O-2,3,4,5,6-pentafluorobenzylhydroxylamine (PFBHA) and bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) as derivatives. An analysis was performed with electron bombardment source in selected ion monitoring mode. The results show that formaldehyde, acetaldehyde and propionaldehyde have a good linear relationship within the concentration range from 5 μg/L to 2 mg/L and glyoxal and pyruvic acid from 5 μg/L to 1 mg/L. The average recoveries of the 5 analytes are above 74%, and the relative standard deviations (RSD) are under 14%. It is found that ozonation of the secondary effluent could increase the levels of the above chemicals markedly while a small amount of them already exist before ozonation.

Key words: aldehydes; carboxylic acids; GC/MS; double derivation; ozonation

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07314-003); 北京城市污水处理及再生水质提高关键技术研究及工程示范(D07050601500000); 天津市科技创新专项资金(06FZZDSH00900)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

臭氧作为一种强氧化剂,兼具消毒、脱色和分解微量有害污染物的功能,有望在污水再生处理中得到广泛应用,但是臭氧氧化过程中会产生醛、羧酸等小分子中间产物。大量研究表明,在水体中小分子的醛和羧酸类物质浓度过高不仅会对水生生物产生毒害作用,而且还会与 DNA结合形成加合物,产生一定的遗传毒性[1,2]。其中,甲醛已被世界卫生组织确定为致癌和致畸物质,是公认的变态反应源,也是潜在的强致突变物之一,已列入我国有毒化学品优先控制清单[3]。因此,建立醛和羧酸的高效检测方法,有助于更好地对臭氧深度处理出水水质进行安全性评价。

对于醛和羧酸类物质的分析,国内外已经建立了一些方法。如有人将 2,4 - 二硝基苯肼 (DNPH)作为衍生化试剂,建立了乙二醛、乙醛醇和甲基乙二醛等羰基化合物 HPLC分析方法[4,5],但这种方法很难对羧酸类物质进行有效分析[6]。而对羧酸类化合物,可在与含丹磺酰肼 (DNSH)的填充柱反应后用 HPLC - FD (荧光检测器)进行分析[7]。但目前还缺乏一种可对醛和羧酸进行同步测定的方法。PFBHA是常见的衍生化试剂,普遍应用于 GC和 GC - MS对醛的分析[8,9],但单衍生法对 α - OH羰基化合物 (羧酸)的分析在精确度和可信性方面有待改善[10]。双衍生法则能有效弥补单衍生对羧酸分析上的缺陷。双衍生法中 PFBHA作为第一步衍生化试剂,与羰基化合物反应,生成较为稳定且容易被气相色谱 —质谱所分离的化合物 ——肟,经萃取脱水后再用 BSTFA进行第二步衍生,BSTFA与羧酸中的羟基反应生成另一种稳定且易被检出的物质 (PFBHA - TMS)。

笔者拟通过建立同步分析醛和羧酸的双衍生 GC - MS方法,对污水厂二级出水及臭氧深度处理出水中的醛 (甲醛、乙醛、丙醛、乙二醛)和羧酸 (丙酮酸)进行定量分析,并且通过扫描 (SCAN)模式对样品中部分未知羰基类物质进行推测。

1 试验方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱 - 质谱分析仪 (6890GC/5973MSD, Angilent,美国);30 m ×0.25 mm ×0.25 μm HP - 5MS色谱柱 (Angilent,美国)。醛、酸标准品:甲醛 (37%)、乙醛 (99.5%)、丙醛 (100%)、乙二醛 (39%)、乙醛酸以及丙酮酸购于 Accustandard公司 (美国);衍生化试剂 PFBHA购于 Fluka公司 (美国),BSTFA购于 SUPELCO公司 (美国);香草醛购于 ACROS ORGANICS公司 (美国)。

1.2 试验方法

① 衍生化试剂溶液的配制:准确称取 0.225 g的 PFBHA溶解于 15 mL超纯水中,配制成 15 mg/mL的使用液;BSTFA 吡啶 =1 ∶1 (*V* ∶*V*),并加入少量催化剂 (三甲基氯硅烷)。

② 样品采集和前处理

样品取自北方某污水处理厂厌氧 缺氧 好氧工艺的二级出水,水样于 4 ℃冷库保存,并在 24 h内进行不同臭氧投加量下的臭氧氧化处理。取臭氧处理前、后水样 30 mL过 0.45 μm膜后进行衍生化。其衍生化过程如下:取水样 30 mL于 40 mL带聚四氟乙烯垫子盖的密封玻璃瓶中,加入 10 mg/L的香草醛 (内标)100 μL和 200 mg邻苯二甲酸氢钾 (KHP)调节 pH值至 4左右,加入 1 mL的 PFBHA溶液,在 40 ℃下衍生化 12 h,用正己烷萃取 (1.5 mL ×2)。取其中 1 mL于色谱瓶中,加入 50 μL的 BSTFA溶液,衍生化 12 h,脱水上机。

③ GC - MS分析条件

色谱条件:载气为高纯 He,进样口温度为 250 ℃,流速为 1 mL/min,进样口温度为 250 ℃,升温程序为:50 ℃下保持 1 min,以 4 ℃/min升到 120 ℃,然后以 10 ℃/min升到 250 ℃,保持 5 min。

质谱条件:质谱检测器温度为 250 ℃,电子能量为 70 eV,电子倍增电压为 1 671 V,溶剂延迟 4 min。定性分析采用全扫描 (SCAN)模式,扫描范围为 (*m*/*z*)50～600,定量测定采用选择离子 (SIM)模式。

2 结果与讨论

2.1 单衍生与双衍生化的比较

图 1比较了单衍生和双衍生方法对四种醛类和一种羧酸的 GC - MS SCAN模式的分析结果。可以看出,单衍生和双衍生都能有效地检测出醛类物质,内标 (香草醛)以及四种目标醛均得到了有效分离。但是,在图 1(a)中没有出现丙酮酸相对应的色谱峰。而图 1(b)中则出现了一个明显的色谱峰,对该峰的特征离子碎片做质谱分析,发现该物质的主要特征离子碎片为 73、181、355 (340),与试验所加入的丙酮酸特征离子碎片完全一致。由此可见,利用双衍生方法,可以同时对水中的醛和羧酸进行分析。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

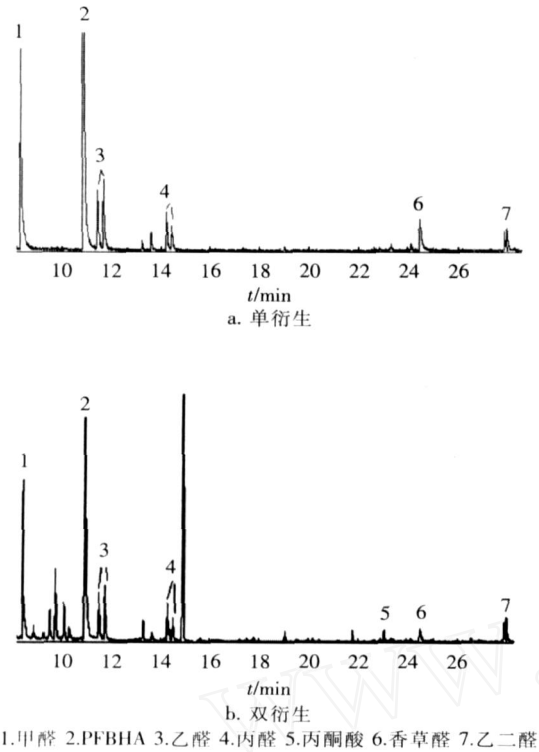

图 1　单衍生和双衍生后 GC - MS全扫描模式下的色谱图

Fig 1　GC-MS chromatograms in scan mode using PFBHA (A) and PFHBA /BSTFA (B) derivatives

另外衍生化试剂 PFBHA与一部分羰基化合物(R_1COR_2,其中 R_1 与 R_2 不同且为碳链结构)反应会产生顺反异构体[见图 1(a)]。顺反异构的两种物质出峰时间略有不同,但相当接近。因此,在用 PFBHA衍生化反应后检测时会发现物质的色谱峰为相邻的双峰结构,但这种现象不会对特征离子产生影响。在双衍生中,羧酸类物质在单衍生后生成的反应物(肟)又与 BSTFA反应生成甲硅烷基类物质,这种物质的顺反异构往往很难被色谱柱所分离。因此,一般羧酸类物质在色谱图中只有一个色谱峰。

根据各物质衍生化反应的特点和 GC - MS谱图可以进一步确定其特征离子。PFBHA与含羰基物质反应后将脱去一个水分子,其主要检测物质的特征离子为 m/z 181 $(C_6F_5CH_2)^+$和 [213 + M (物质分子质量) - 18]$^+$。加入 BSTFA后,含羟基的肟(O)继续与 BSTFA发生反应,其特征离子为 m/z 181 $(C_6F_5CH_2)^+$、$(O)^+$或 $(O—CH_3)^+$, m/z73 [Si $(CH_3)_3$]$^+$。

根据以上原则确定本试验中各种醛以及酸的特征离子(见表 1)。

表 1　醛和酸经 PFBHA及 PFBHA /BSTFA衍生化后在 EI离子模式下的特征离子

Tab. 1　Molecular ions for PFBHA and PFBHA /BSTFA derivatives of aldehydes and carboxylic acids under EI mode

物质名称	分子离子	其他特征离子 m/z
甲醛	225	181, 195
乙醛	239	181
丙醛	253	181, 236
香草醛	373	181
乙二醛	448	181
丙酮酸	355 (340)	181, 73

2.2　GC - MS对醛和羧酸的定量分析

①　线性方程与检测限

对不同浓度物质的混合标样进行 GC - MS定量的 SIM模式扫描分析,对各醛、酸的峰面积与内标的峰面积比值与浓度进行线性回归分析,在信噪比 >3的条件下,各物质的检测限为 0.5～5 μg/L。几种物质的回归方程、检测限和相关参数见表 2。

表 2　校准曲线、检测限及其相关参数

Tab. 2　Calibration curves and detection limits

峰号	物质名称	相对分子质量	保留时间 /min	线性方程	回归系数 r^2	检测限 /(μg·L^{-1})
1	甲醛	30	8.35	Y = 0.006 2x + 0.43	0.998 9	0.5
3	乙醛	44	11.68	Y = 0.004x + 0.741 8	0.998 0	0.5
4	丙醛	58	14.22	Y = 0.003 2x + 0.046 9	0.998 6	1
5	丙酮酸	88	22.98	Y = 0.000 2x + 0.016 8	0.993 9	5
6	香草醛	178	24.43	—	—	—
7	乙二醛	58	27.94	Y = 0.001 8x + 0.010 6	0.991 0	0.5

由表 2可见甲醛、乙醛、丙醛在 5 μg/L～2 mg/L,乙二醛和丙酮酸在 5 μg/L～1 mg/L间都具有较好的线性。

②　方法回收率

取污水处理厂的二级出水作为本底,在水样中加入标样,测定的回收率见表 3。

表 3　方法的回收率测定结果

Tab. 3　Results of recovery tests　　%

项　目	回收率			均值	RSD
	1	2	3		
甲醛	86	87	92	88	5.4
乙醛	102	85	82	91	14
丙醛	67	82	72	74	10.3
丙酮酸	73	84	76	78	7.3
香草醛	93	81	86	87	6.4
乙二醛	87	94	91	91	3.9

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 二级出水及臭氧化出水的醛和羧酸分析

选取北方某城市污水处理厂的二级出水及采用不同臭氧投加量处理后的出水水样,进行醛和羧酸分析,结果如表 4所示。

表 4 臭氧处理前、后水中的醛、羧酸浓度

Tab. 4 Aldehydes and carboxylic acid in secondary effluent before and after ozonation

臭氧量 / (mg·L^{-1})	甲醛 / (μg·L^{-1})	乙醛 / (μg·L^{-1})	丙醛 / (μg·L^{-1})	丙酮酸 / (μg·L^{-1})	乙二醛 / (μg·L^{-1})
0(二级出水)	16.8	11.3	7.7	18.4	6.5
1	22.9	12.3	7.9	18.8	22.1
3	43.3	21.9	18.4	43.3	34.9
5	57.9	32.1	16.3	46.1	40.4
10	88.4	18.3	16.9	72.5	70.0

城市污水厂二级出水中含有少量的醛类和丙酮酸,臭氧处理会导致这些物质增加。其中,甲醛、丙酮酸和乙二醛随臭氧投加量的增加而增加,而乙醛和丙醛的含量则分别在 5 mg/L和 3 mg/L的臭氧投加量下达到最高,但臭氧浓度继续加大,含量反而有所下降,这可能是由于高浓度的臭氧将乙醛和丙醛进一步氧化成更短链的醛乃至羧酸。Nawrocki等研究发现,臭氧投加量对甲醛和乙醛含量的影响较大[11],这与笔者的研究结果一致,但他们还发现包括乙二醛在内的一些醛类的含量与臭氧投加量无关。因此,醛类等的产生可能还与原水的水质特征有关。

对污水处理厂二级出水经过 10 mg/L臭氧处理的出水水样采用 GC - MS SCAN模式扫描,对照标准谱库发现,水样中还可能存在丙酮、戊醛以及其他色谱峰,对于这些色谱峰需要进一步通过标样进行标定。

3 结论

用 PFBHA /BSTFA作为双衍生化试剂,实现了 GC - MS对二级出水及其臭氧处理出水中四种醛和一种羧酸的同步分析,该方法灵敏度高,各物质的检出限可达 0.5～5 μg/L。

对某城市污水厂二级出水及其臭氧深度处理出水水样进行检测,发现二级出水中含有少量的醛类和丙酮酸,臭氧处理会导致这些物质显著增加,应该对臭氧氧化中间产物可能的生态影响进行进一步研究。

参考文献:

[1] 鲁金凤,张涛,马军,等. 滤后水中 NOM经臭氧氧化产生的小分子醛、酮和酮酸[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1268 - 1273.

[2] Morris JB Dosimetry. Toxicity and carcinogenicity of inspired acetaldehyde in the rat[J]. Mut Res, 1997, 380: 113 - 124.

[3] 杨振洲,蔡同建. 室内甲醛的危害及其预防[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(6): 765 - 768.

[4] Nondek L, Rodler D R, Birks J W. Measurement of sub - ppb concentrations of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 1174 - 1178.

[5] Kleinman L, Lee Y N, Springstown S R, *et al* Ozone formation at a rural site in the southern United States[J]. Geophys Res, 1994, 99: 3469 - 3482.

[6] Chen Pai-Shan, Huang Shang-Da Coupled two-step microextraction devices with derivatizations to identify hydroxycarbonyls in rain samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatography A, 2006, 1118(2): 161 - 167.

[7] Lee Y N, Zhou X, Leatich W R, *et al* An aircraft measurement technique for formaldehyde and soluble carbonyl compounds[J]. Geophys Res, 1996, 101: 29075 - 29080.

[8] Reggie S Spaulding, Paul Frazey, Xin Rao, *et al* Measurement of hydroxy carbonyls and other carbonyls in ambient air using pentafluorobenzyl alcohol as a chemical ionization reagent[J]. Anal Chem, 1999, (71): 3420 - 3427.

[9] Reiss R, Ryan P B, Koutrakis P, *et al* Ozone reactive chemistry on interior latex paint[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 1906 - 1912.

[10] Ming-liang Bao, Francesco Pantani, Osvaldo Griffini Determination of carbonyl compounds in water by derivation solid-phase microextration and gas chromatographic analysis[J]. J Chromatography A, 1998, 809(1 - 2): 75 - 87.

[11] Nawrocki J, Swietlik J, Raczyk-Stanislawiak, *et al* Influence of ozonation condition on aldehyde and carboxylic acid formation[J]. Ozone Sci Eng, 2003, 25: 53 - 62.

电话: (010) 62923475

E - mail: yangmin@rcees ac cn

收稿日期: 2008 - 09 - 02

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net