

全二维气相色谱与飞行时间质谱表征工业废水

黄奕华, 成春雷, 吴晟, 李梅*

(暨南大学 环境与气候学院, 广东 广州 510632)

摘要: 工业废水作为环境污水的主要来源之一, 时常出现水质超标、污染废水来源不明、化学品优先管控级别不清等问题。本研究应用国产全二维气相色谱与飞行时间质谱 (GC×GC-TOFMS) 技术可以较好地解决上述难题, 获取丰富的化合物检测信息, 以持久性、迁移性、有毒性 (简称 “PMT”) 筛查表征化合物优先级; 结合最小二乘法和聚类分析, 对工业园区废水总排放口实施精准污染源追溯, 同时通过构建涂料行业、电镀行业和制药行业的化学指纹图谱, 加速了污染废水的行业类别识别, 应用本技术可以为工业废水的有效识别、科学治理和严格监管提供科学依据。

关键词: 全二维气相色谱; 飞行时间质谱; 化工园区; 溯源; 化学指纹图谱

Characterization of industrial wastewater using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry

HUANG Yihua, CHENG Chunlei, WU Cheng, LI Mei*

(School of environment and climate, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Industrial wastewater is one of the main sources of environmental contamination. It often faces issues such as water quality exceeding standards, unknown sources of polluted wastewater, and unclear priority levels for chemical control. To address these problems, a method based on two-dimensional gas chromatography combined with time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) has been devised to obtain extensive compound detection information. This method prioritizes compounds based on their persistence, mobility, and toxicity (PMT) characteristics for screening and representation. By integrating the least squares method and cluster analysis, precise traceback of pollution sources at the industrial park's wastewater outlet is conducted. Additionally, chemical fingerprint profiles for the paint and coatings, electroplating, and pharmaceutical industries have been established. This method accelerates the identification of

the industrial sector responsible for the wastewater. The research findings provide a scientific basis for the effective identification, scientific treatment, and strict regulation of industrial wastewater.

Keywords: Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography; Time-of-Flight Mass Spectrometry; Chemical Industry Park; Source Tracing; Chemical Fingerprint Spectrum

1 引言

工业园区经济已逐步成为承载中国区域经济开发以及产业战略部署的核心载体,是实现中国特色社会主义现代化强国的关键角色。而大量的化工试剂及复杂的工艺流程,导致工业园区废水具有水质不稳定、成分复杂、持久性、迁移性和有毒性等特点^[1],加大了工业废水处理的难度及企业投入的成本。不仅导致企业偷排漏排,也加重了监管部门管理与治理负担。

《生态环境监测规划纲要(2020-2035)》指出,污染溯源解析等监测数据深度应用水平有待提升,要求逐步开展排放清单和污染溯源研究。因此,识别和表征工业废水的污染特征及污染溯源是废水管理的关键任务。

全二维气相色谱,被誉为继毛细管柱之后最具革命性的创新。其原理是基于调制器将相互独立的两根长度和固定相上存在差异的色谱柱以串联方式进行连接,这种差异使得在二维系统中两根色谱柱能够对难分离物质进行完全的正交分离^[2]。结合飞行时间质谱仪扫描速度快的优势,二者联用,极大程度提高色谱定性分析能力,真正做到高灵敏度和高分辨率^[3],是复杂样品定性分析的首选技术。

因此本研究基于峰容量大、灵敏度高的国产化全二维气相色谱与飞行时间质谱仪,识别表征工业园区企业废水的复杂特征,并结合热图与最小二乘法溯源分析方法,查找对园区废水总汇集口污染影响最大的企业,同时构建不同行业废水的特征谱图,为工业园区污水排放管理给予技术支持。

2 材料与方法

2.1 仪器

全二维气相色谱-飞行时间质谱联用系统 GGT0620 (广州禾信仪器股份有限公司)

固态调制器 SSM1810 (雪景电子科技(上海)有限公司)

自动进样器 PAL RTC (广州智达实验室科技有限公司)

气吹仪 TTL-DCI (北京同泰联科技发展有限公司)

2.2 样品和耗材

本研究样品涉及 35 家企业和一个 A 工业园区的废水总汇集口（泵站），共 38 个采样点，见表 2-1。

表 2-1 本研究涉及的样本采样类型与编号

工业园区	企业类型	编号
A 工业园区	制药行业	P-1、P-2、P-3、P-4
	橡胶行业	R-1、R-2
	涂料行业	D-1 至 D-8
B 工业园区	其他精细化工企业	C-1 至 C-8
	泵站	W-1、W-2、W-3
	电镀行业	E-1、E-2、E-3、E-4、E-5 E-6、E-7
其他园区	制药行业	P-5、P-6、P-7、P-8

本研究所需其他耗材：玻璃纤维滤膜（0.45 μm ，50 mm）、2 L 分液漏斗、调制柱（1.2 m \times 0.25 mm，雪景电子科技（上海）有限公司）、一维色谱柱（DB-5，30m \times 0.25mm \times 0.25mm，安捷伦公司），二维色谱柱（DB-17，1 m \times 0.18mm \times 0.18mm，安捷伦公司）。

2.3 样品前处理

先用过滤器和 0.45 μm 玻璃纤维过滤膜，过滤 1 L 废水以去除大型颗粒物。过滤后的废水倒入 2 L 分液漏斗中，加入浓度为 100 ppm 的磷酸三苯酯、菲-D10、蒽-D10、屈-D12、萘-D8 和 1, 4-二氯苯共 10 μL 作为内标。废水中不同的有机分子态物质，存在于不同条件下，可能存在于酸性、碱性或者中性下。为了更全面地把物质提取出来，分别设置三种 pH 值。第一次提取时，用盐酸将废水的 pH 调至 7，加入 60g 氯化钠以防止二氯甲烷浑浊，然后加入 80 ml 二氯甲烷。待振荡放气，再继续振荡样品 10 分钟后，收集有机相。在第二次和第三次提取时，分别用盐酸和氢氧化钠将样品的 pH 值调至 2 和 11，其他提取步骤同上。最后，合并三次萃取的有机相，并用氮气吹扫浓缩。

2.4 仪器参数

1) 气相色谱：进样口温度为 290 $^{\circ}\text{C}$ ；柱温箱的起始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 分钟，升温至 301 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 分钟，总共 95 分钟；

2) 固态热调制器：调制周期为 6.5 s，分析时间为 1 秒；

3) 飞行时间质谱：电子轰击 (EI) 离子源；电子能量 70 eV；离子源温度 250°C；界面温度 280°C；探测器电压 -1850 V；采集质量范围 40-500 amu；采集速度 100 spectra/second；采集时间 3-95 min。

2.5 数据处理软件

1) Canvas 软件定性分析：通过与 NIST 谱库匹配，选择反向匹配度大于 700 的峰，利用离子碎片和保留时间确定化合物结构式。

2) MDT 溯源软件：基于最小二乘法原理，通过最小化误差平方和来寻找最适合数据的函数。

3) 聚类分析：通过层次式架构方式进行反复分裂或聚合数据，得到层次序列的聚类问题的解。

3 结果与讨论

3.1 A 工业园区废水特征分析

A 工业园区 22 个工业企业和泵站共筛选出 2253 种化合物，对检出化合物进行持久性 (Persistence)、迁移性 (Mobility) 与有毒性 (Toxicity) 筛查 (简称“PMT 筛查”)。结果如图 3-1 所示，超过三分之一为可疑的 PMT/vPvM 物质，检出 2 种 PM 物质，分别为 1H-苯并三唑和二乙二醇二甲苯甲酸酯。此外，制药行业可能是 PMT/vPvM 物质的主要来源。

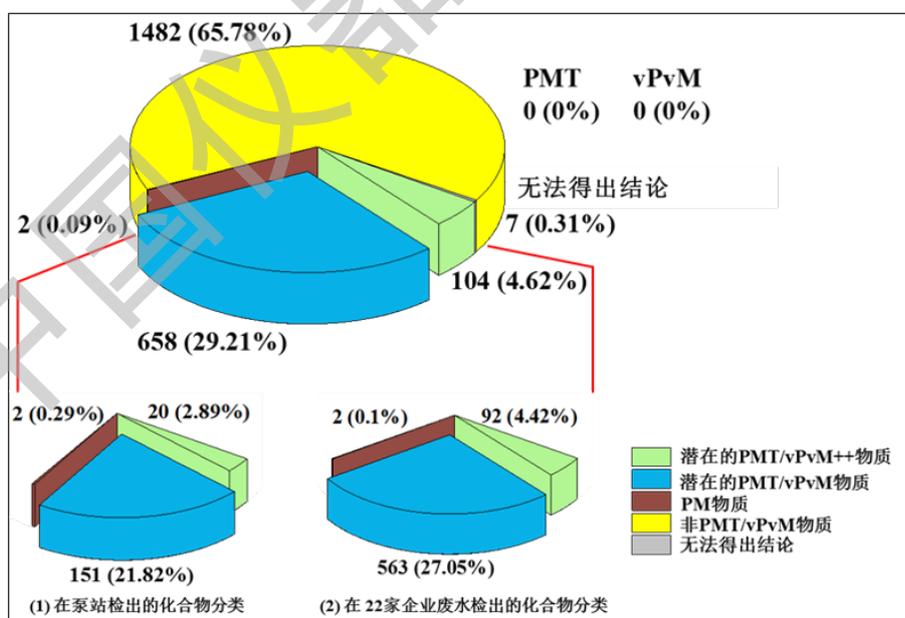


图 3-1 A 工业园区检出的 2253 种化合物的 PMT 筛选结果

3.2 A 工业园区废水溯源分析

前期调研发现，A 工业园区泵站（园区废水总汇集口）废水时常出现 COD 超标现象，建立溯源方法，可以帮助园区锁定污染影响大的可疑企业。本研究将三次泵站共检出的 70 种化合物为研究对象。通过聚类分析，展示 70 种化合物在 22 家企业和 3 次泵站中峰面积强度的聚类情况，结果如图 3-2 显示，聚类分析共分为 6 个大集群，其中四个企业（D-4、C-7、R-1、D-7）的集群与三次泵站构成的集群最为相近。应用最小二乘法进一步评估各化工企业废水对泵站的贡献，结果如图 3-3 显示，涂料企业（D-7）是三次泵站样本（W-1、W-2、W-3）的主要贡献者。结合这两种算法，初步判断涂料企业 D-7 为 A 园区污染影响大的可疑企业。

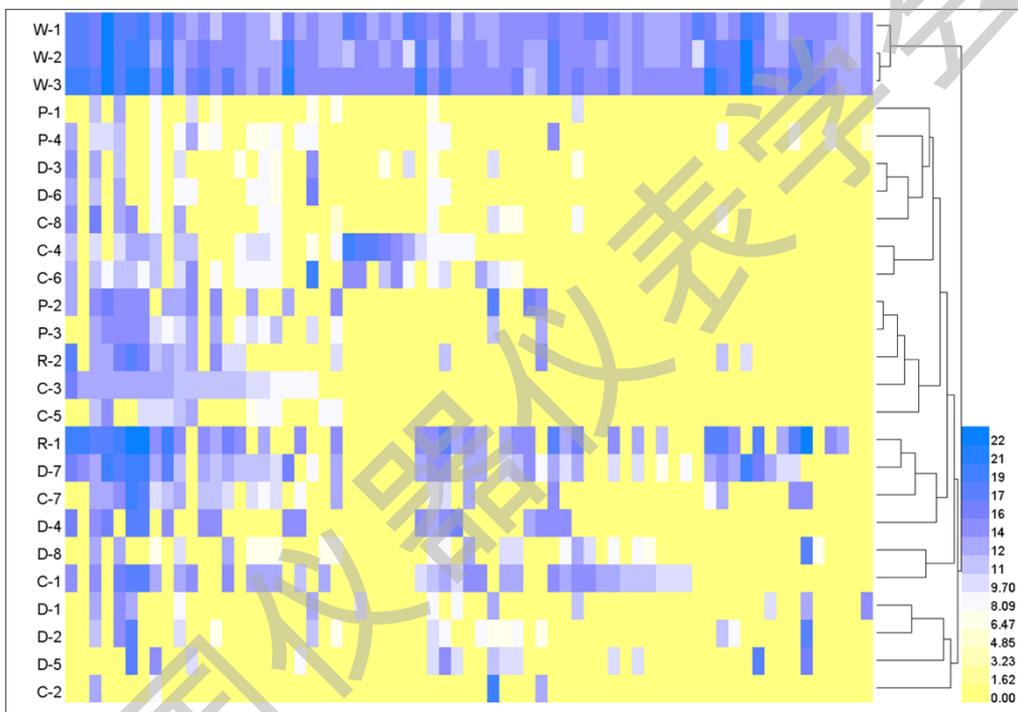


图 3-2 22 家企业与泵站废水检出化合物的聚类分析

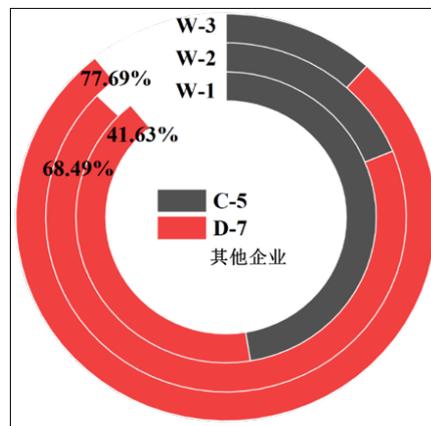


图 3-3 最小二乘法结果展示企业对泵站的贡献度

3.3 工业废水的化学指纹图谱构建

以涂料废水、电镀废水和制药废水为研究对象，将各废水检出的化合物按照元素组成分为 CH、CHCIN/CHCINO、CHCIO/CHCl、CHNO、CHN、CHO、CHOS/CHONS、CHS/CHNS、CHOSi/CHSi 以及其他（CHOP、CHBr 和 CHFOSi 等）。8 家涂料企业的化学指纹图谱见图 3-4，7 家电镀企业和 7 家制药企业的化学指纹图谱见图 3-5。各行业废水的指纹图谱差异明显，涂料废水以 CHO 类别为主，约占 60%左右，其次为 CH 类别，占比 16%左右；电镀废水以 CH 类别为主，占比 65%左右，其次为 CHO 类别，占比 23%左右；制药废水以 CHO 类别为主，占比在 40%左右，但其他类和 CHNO 类别同样突出。

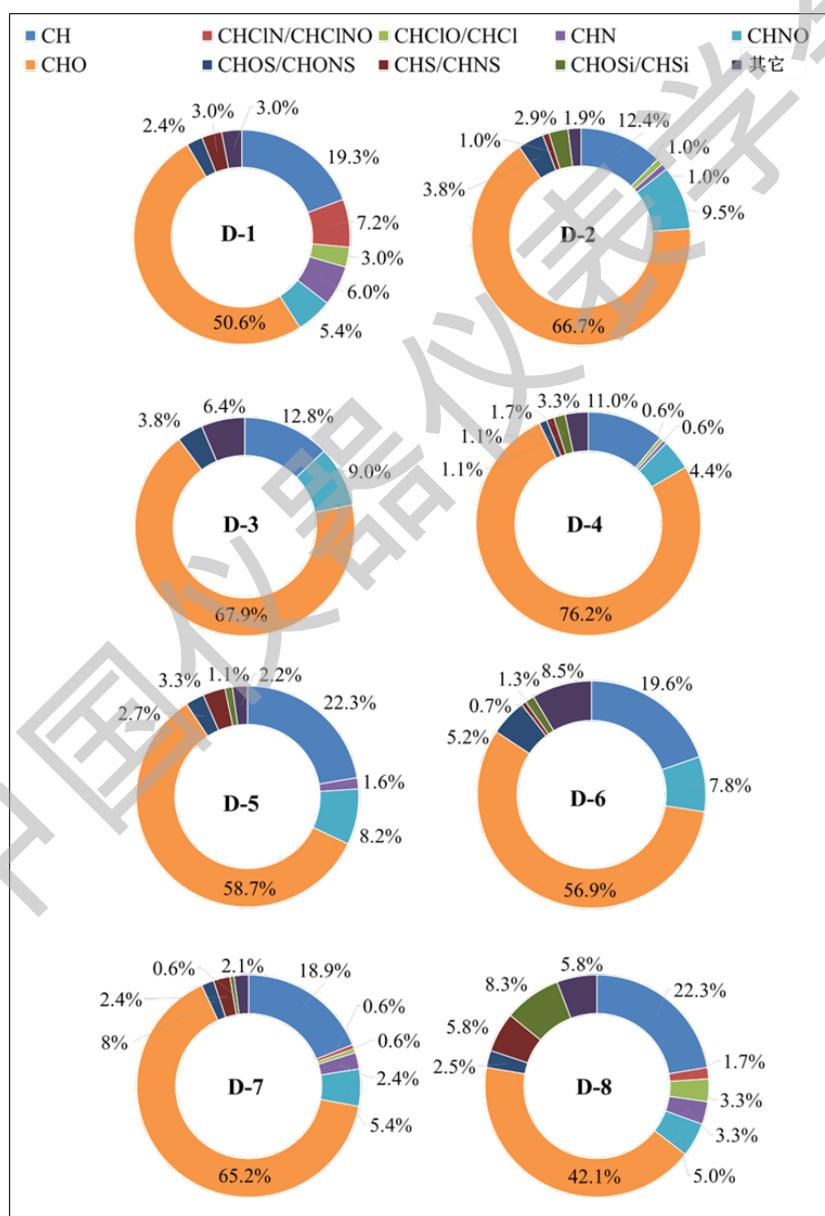


图 3-4 8 家涂料企业的化学指纹谱图

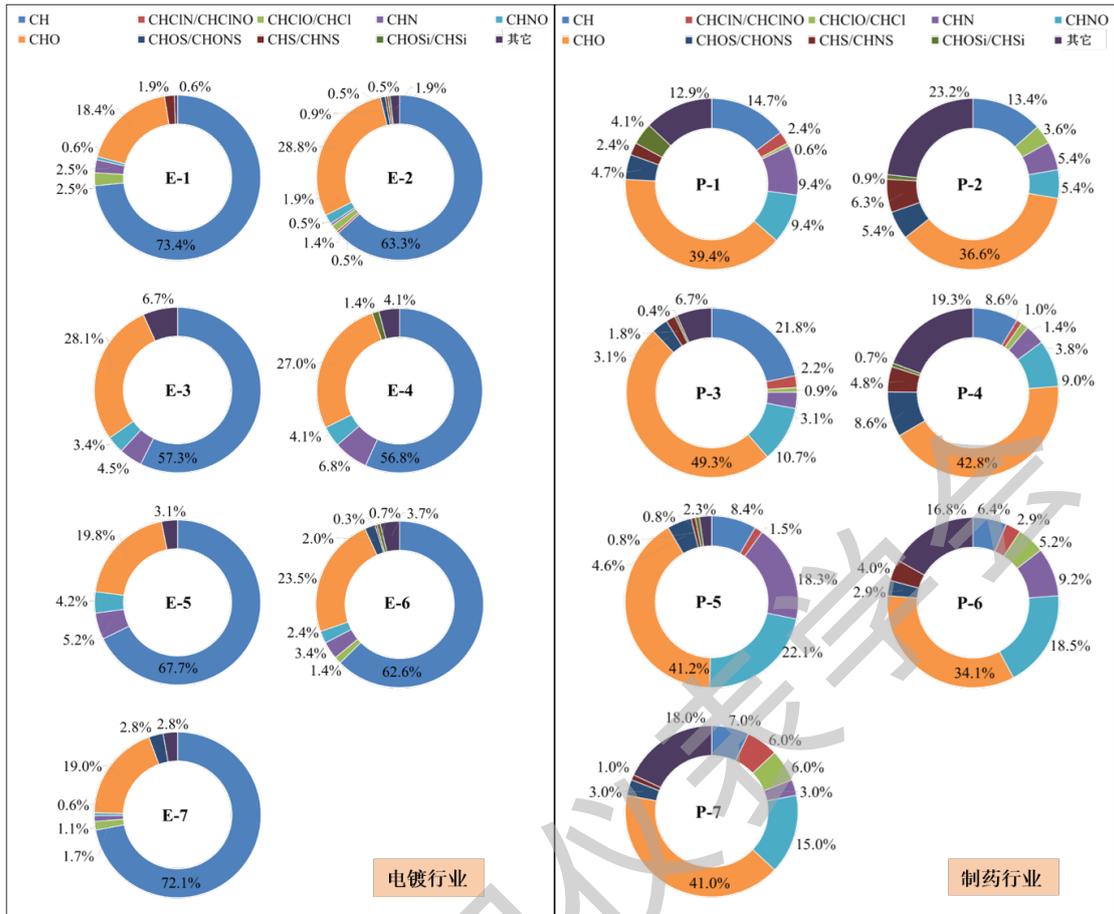


图 3-5 7 家电镀企业和 7 家制药企业的化学指纹谱图

4 总结

综合上述应用分析，基于全二维气相色谱与飞行时间质谱检出的大量化合物信息，能够识别表征企业废水复杂的化学组成，构建不同行业废水的化学指纹图谱，结合热图与最小二乘法的溯源方法，有助于查找污染源，为“筛选-优先-评估-控制”和“上游预防”的企业污水管理战略建立方法，降低有毒有机污染物对生态环境和人类健康的影响。

参考文献：

- [1] Li, W., et al., 2011. Toxicity identification and high-efficiency treatment of aging chemical industrial wastewater from the Hangu reservoir, China. *J. Environ. Qual.* 40, 1714–1721.
- [2] Meinert, C. and U.J. Meierhenrich, A New Dimension in Separation Science: Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012. 51(42): p. 10460-10470.

- [3] Mamyryn B A. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects)[J].
International Journal of Mass Spectrometry, 2001, 206(3): 251-266.

中国仪器仪表学会