

再生胶废水中有机物的 GC/MS/DS定性分析

张烈文 穆守权 刘振庄

(北京化工研究院环保所)

〔摘要〕本文介绍利用GC/MS/DS和CI/EI源切换技术, 分析生化处理后再生胶废水中41种主要有机化合物的定性结果。

引 言

再生胶废水经生化工艺处理后, COD值降至250毫升/升。为探明反映COD值的有机化合物毒性, 进一步选择处理工艺流程以及对极毒有机化合物定量测定, 要求进行水质分析。利用GC/MS/DS和CI/EI源三秒快速切换技术, 对色谱柱流出组分获得的各组CI谱和EI谱进行解析, 可以迅速准确地鉴定再生胶废水生化处理后水中的有机化合物。因为同一组分相应的CI谱和EI谱, 可以确切地获得丰度很强的 $[M+1]^+$ 准分子离子峰和由母离子碎裂的一系列有规律的子离子碎片峰, 避免了不稳定组分进行单一EI谱分析时难以确定母离子信息的困难。本工作对生化处理后再生胶废水中的有机和无机硫化物、油类、酚类、氰(腈)类、总芳烃、多环芳烃等分别进行了综合测定, 采用上述切换技术, 为定性分析各类有机化合物提供了重要的质谱数据。

由于再生胶废水来源于废胶回收利用和沥青、焦油综合利用, 水中有机化合物组分复杂, 给定性分析带来较大的困难。为顺利进行GC/MS/DS-CI/EI切换技术, 水样预处理十分重要, 必须对样品提取、浓缩富集^{〔1-3〕}和混合多组分有机物的分离技术进行研究。

实 验

1. 仪器 M80型双聚焦实象型GC/MS/DS联用仪。
2. 分析条件

GC部分

色谱柱 玻璃毛细管开口管柱, 固定相PEG-20M, 柱长43米, 内径0.25毫米, 固定相OV-101A, 柱长30米, 内径0.2毫米。色谱柱箱温度 70~120℃, 升温速率4℃/分; 100~160℃, 升温速率4℃/分。分流比 100:1, 30:1。载气流量 2毫升/分, He。

1983年4月15日收

MS部份

CI反应气 异丁烷, 纯度99%以上(针剂, 5毫升装)。EI源离子化电压 70电子伏特。
发射电流 50微安。

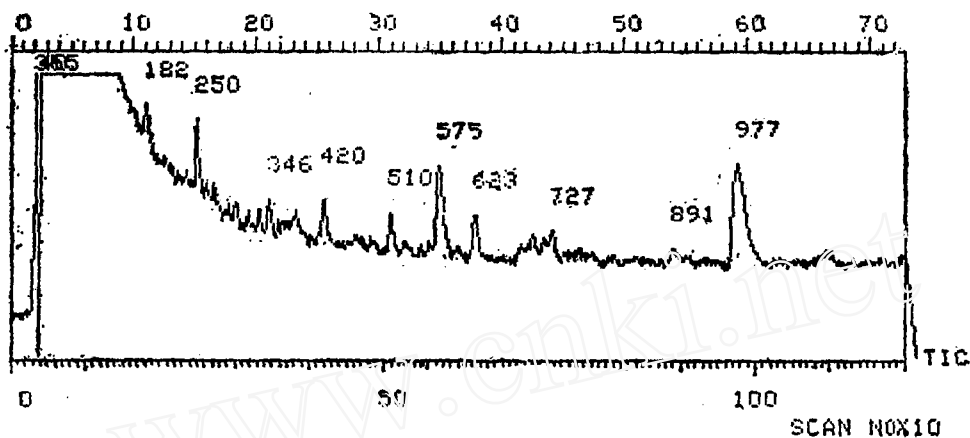


图1a

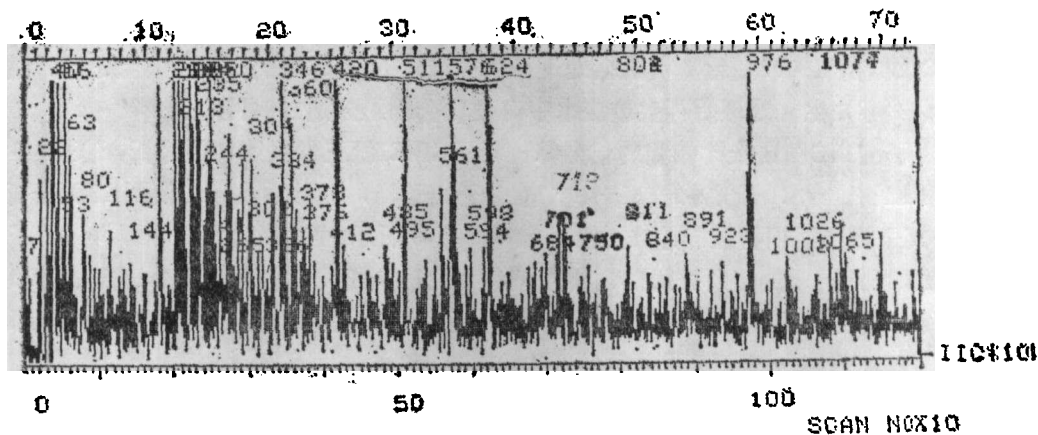


图1b

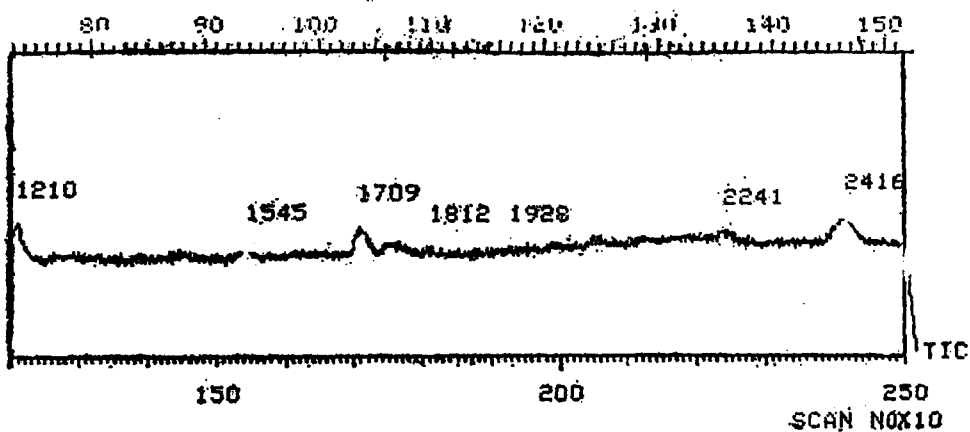


图1c

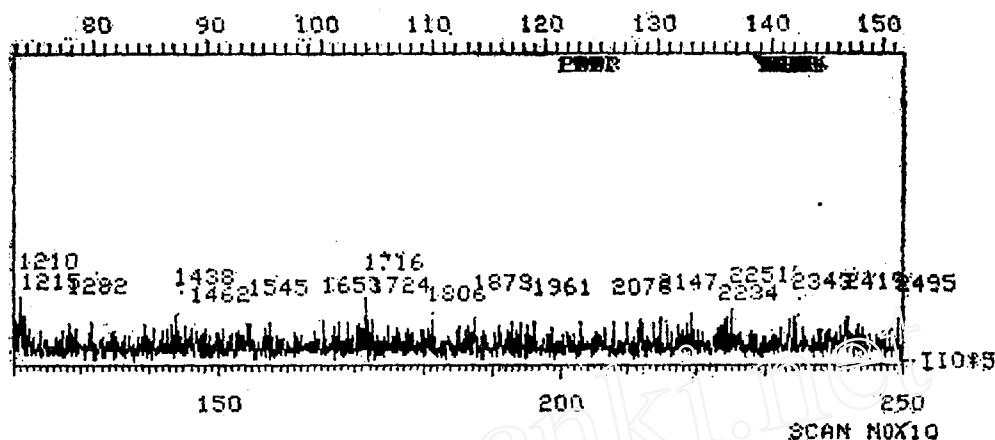


图 1 d

图 1. GC/MS/DS-EI源分析生化处理后再生胶废水中有机物提取浓缩富集样品经计算机强化处理的TIC图

3. GC/MS/DS-CI/EI源三秒快速切换分析结果

按上述条件进行GC/MS-EI分析, 获得总离子流TIC数据。为了达到重建色谱的目的, 总离子流TIC数据由M-003型计算机数据处理系统和选定的EPOC程序进行强化处理, 结果见图 1。从图 1 可知生化处理后再生胶废水中有机化合物组分达100种以上。

针对总离子流TIC图谱上比较强的信号峰进行了CI/EI源三秒快速切换分析, 获得各组对应的CI谱和EI谱。从CI源获得的 $(M+1)^+$ 准分子离子峰, 三秒后快速切换到EI源分析, 获得 M^+ 分子离子峰和系列特征碎片峰数据, 如图 2、3 所示。

从CI/EI源切换技术分析所获得的质谱数据, 对快速判断有机化合物的分子离子峰和特征碎片离子峰, 实现正确解析谱图是非常有用的。当然, 有些有机化合物组分只要有EI谱, 通过正确解析也可获得可靠的定性分析结果, 见图4~6。

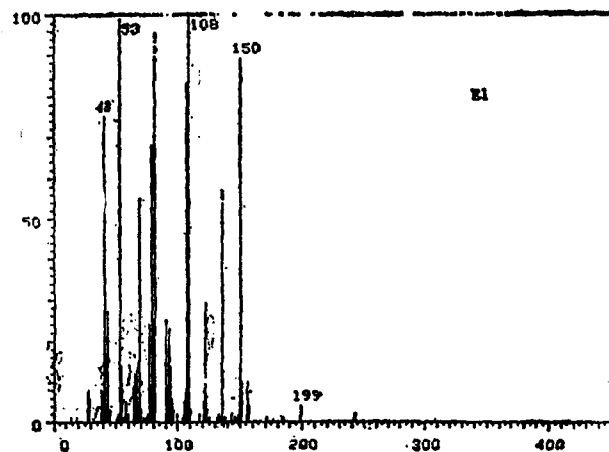


图 2 a

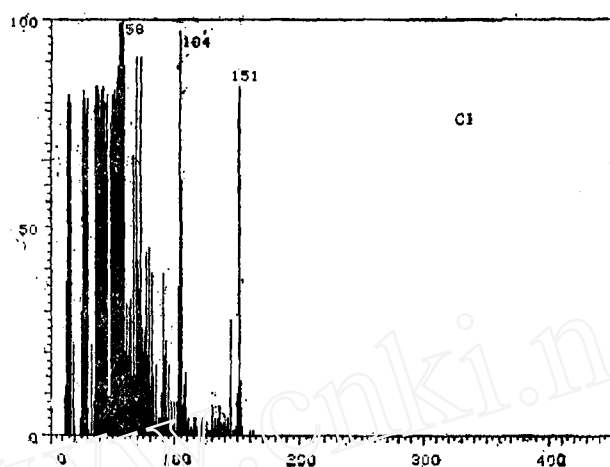


图 2 b

图 2. CI/EI源三秒快速切换分析 2-甲基苯甲酸质谱图

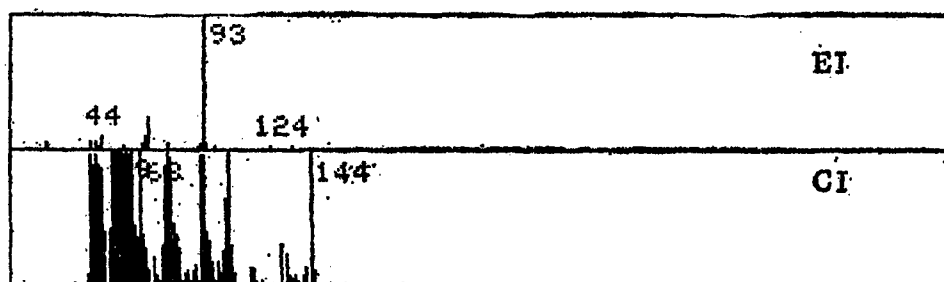


图 3. EI/CI源五秒快速切换分析苯胺质谱图

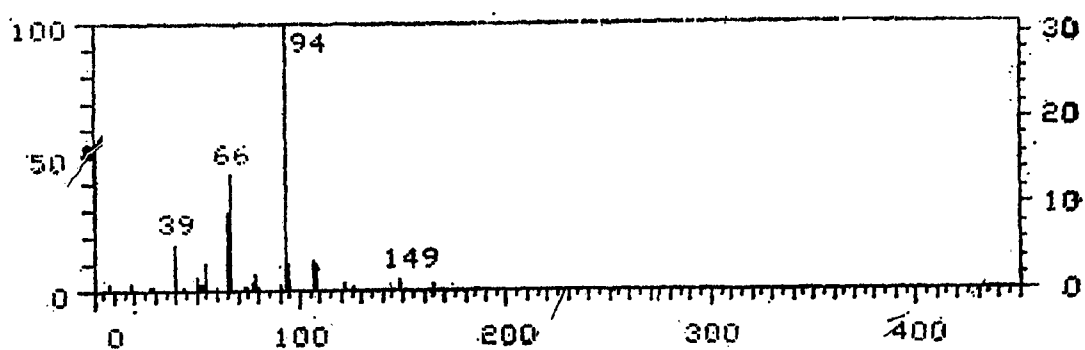


图 4. EI源分析苯酚质谱图

表1. GC/MS/DS-CI/EI源切换分析生化处理后
再生胶废水中主要有机物组分

序号	有机化合物名称	分子式	分子量
1	乙酰胺	CH_3CONH_2	59
2	胍	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}$	59
3	丙酸	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74
4	二甲基亚砷	$\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$	78
5	甲基另丁基胺	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$	87
6	苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93
7	酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94
8	2-乙基呋喃	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	94
9	2,5-二甲基呋喃	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	96
10	4-甲基-3-戊烯-2酮	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98
11	苄腈	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	103
12	二甲基吡啶	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	107
13	间甲酚	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108
14	2-甲氧基吡啶	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	109
15	6-甲基-4-嘧啶酮	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$	110
16	2,4-二羟基嘧啶	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	112
17	邻-甲氧基酚	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	124
18	AY- α -二甲基苯乙烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	132
19	AY-乙基苯甲醛	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	132
20	2-甲氧基苯乙烯	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	134
21	对苯二甲叉甲醛	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$	134
22	苯并噻唑	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$	135
23	1-羟基-3-甲基-6-2-基苯	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	136
24	2-正丁酰基呋喃	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	138
25	3-丙烯乙酰基丙酮	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	140
26	萘酚	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	144
27	5,6-二甲基苯并咪唑	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$	146
28	2-甲基苯并噻唑	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$	149
29	薄荷呋喃	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150
30	2-甲苯基醋酸	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	150m
31	高金刚烷	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$	150
32	间甲酚异丙基醚	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150
33	2,4,5-三甲基环戊烯-2-enyl 酮 (2,4,5-trimethylcyclopenten-2-enylketone)		

续表 1

序号	有机化合物名称	分子式	分子量
34	4,7-二甲基-1,3,4,4a,5,6-六氢环戊呋喃 (4,7-dimethyl-1,3,4,4a,5,6-hexahydro- -cyclo-penta(c)pyran	$C_{10}H_{16}O$	152
35	2,2-二甲基-6(仲丁基-2-烯)四氢呋喃	$C_{10}H_{18}O$	154
36	5,6-二甲基茚满-1-酮	$C_{11}H_{12}O$	160
37	6-叔丁基邻甲酚	$C_{11}H_{16}O$	164
38	2(甲硫基)苯并1,3硫氮杂茂	$C_8H_8NS_2$	181
39	3,3,5,7-四甲基-1-茚满酮	$C_{13}H_{16}O$	188
40	A γ ,a γ -二叔丁酚	$C_{14}H_{22}O$	206
41	甲基-2,8-二甲基-十三酸 (methyl-2,8-dimethyl-dodecanoate)		

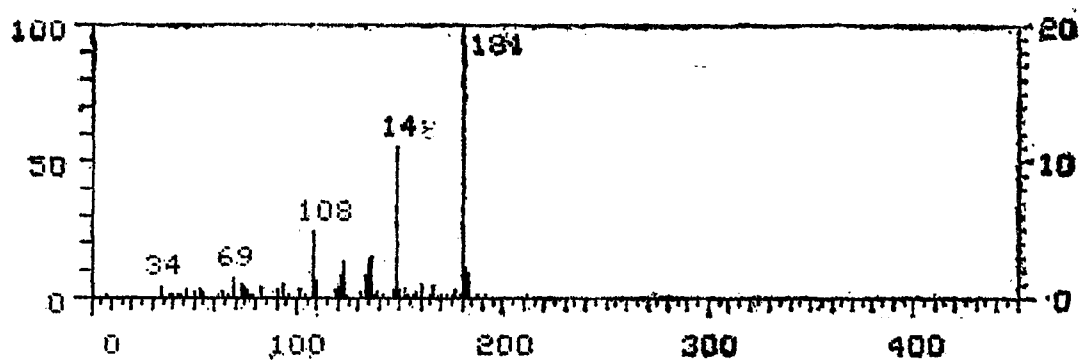


图 5. 2-甲硫基苯并噻唑EI谱

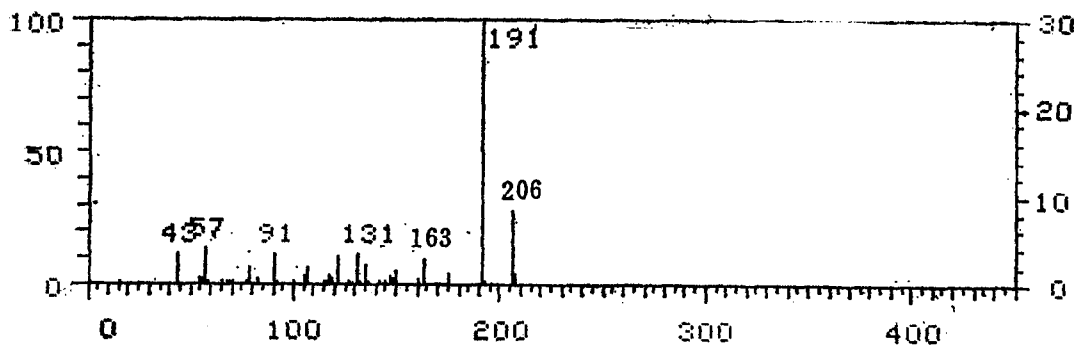


图 6. A γ , a γ -二叔丁酚EI谱

讨 论

1. 再生胶废水虽经生化处理,但其水样中仍然含有相当复杂的有机化合物组分,从

TIC图谱上可以完全证实。因此,进行GC/MS/DS-CI/EI源切换技术分析前,水样须作精心的预处理。采取浓缩富集和分离混合组分的技术以及有关的方法是非常必要的。

2. 谱图解析过程中,有些碎片的相对强度和八峰索引、质谱数据图解对照结果顺序不同,原因之一是分析条件不同所致。

3. 在一些有机化合物的EI谱中,分子离子峰很弱或者不出现的情况下,利用CI/EI源快速切换技术,在三秒钟内(CI源切换到EI源最快三秒,EI源切换到CI源最快五秒)对一个峰可以得到一组相应的CI谱和EI谱。从CI谱得到确切分子离子峰后再对相应的EI谱特征碎片进行解析,识别和判断有机化合物结构。特别在未知有机化合物的结构分析时,采用CI/EI源切换技术是很有价值的。如果色谱柱流出的组分峰在五秒以上返回基线时,可以进行EI/C_I源切换技术分析,这样可以避免反应气体的干扰而获得很好的EI谱数据。

本工作承蒙魏鸿烈、胡廷育同志帮助,张永刚、刘祖兰、孝玉芹、赵秀华同志进行浓缩富集和组分分离,在此一并致谢。

参 考 文 献

1. Marvin C. Golberg and Lewis Delong, Anal Chem., 45(1), 89(1973)
2. A.K.Burnhan, G. V. Caider, J. S. Fritz, G.A.Junk, H.J. Svec and R.Willis, Anal Chem., 44(1), 139(1972)
3. K.H.Mancy and W.J.Weber, Analysis of Industrial Wastewater, Wiley Interscience, New York, 481(1971)
4. Eight Peak Index of Mass Spectra, Second Edition, Vol I-IV, Table 1-4(1974)
5. Registry of Mass Spectral Data, Vol.1-4(1974)

Identification of Organic Compounds in Regenerated-Rubber Waste Water by GC/MS/DS

Zhang Liewen, Mo Shouquan, Liu Zhenzhuang

(Beijing Research Institute of Chemical Industry
and Research of Enviromental Protection)

Received 19, April 1983

Abstract

By using GC/MS/DS and CI/EI switching technique, 41 main organic compounds in regenerated-rubber waste water treated with biochemical method have been identified.