

气质联用测定甲苯二胺氢化废水中有机物

郭秀梅¹ 孟柱²

甘肃银光聚银化工有限公司 甘肃 白银 730900

摘要: 甲苯二胺氢化废水是二硝基甲苯进行加氢反应过程中产生的有机废水,其 COD 值高、毒性大、污染严重。由于对废水中产生 COD 的有机物成份不明确,废水处理难度较大,在废水的处理和达标排放方面造成很大的压力。通过气质联用分析技术对氢化废水中的有机物进行检测,利用气相色谱高效的分离能力,结合质谱仪强大的定性功能,确定了氢化废水中有机物各组份的化学结构,从而找出了造成废水 COD 高的原因,为实现 COD 达标排放提供有力的数据支撑。

关键词: 气相色谱 - 质谱联用 (GC-MS); 甲苯二胺 (TDA); 二硝基甲苯 (DNT); 化学需氧量 (COD)

甲苯二胺 (TDA) 是生产甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的主要原料,由二硝基甲苯 (DNT) 在镍催化剂作用下加氢反应制得,在反应过程中水是反应的溶剂,配比量大,所以反应后会产生大量的氢化有机废水(从脱水塔蒸出的有机废水 COD 值大约在 1500 ppm 左右),这些废水 COD 含量高、附着性强(棕褐色)、毒性较大、对环境污染严重。由于对废水中有机物组成不明确,脱色、脱除 COD 难度较大,在环保废水的处理和达标排放方面造成很大的压力。

气质联用分析技术是将气相色谱仪和质谱仪串联起来使用的先进分析方法。气相色谱法对有机化合物具有高效的分离能力,特别适合混合有机化合物的分离、定量,但对未知组份定性分析比较困难;质谱法可以对纯的有机物质进行有效的定性分析,对混合有机化合物的分辨却无能为力,两者的有效结合提供了一种对复杂有机化合物进行高效分离、精确定性定量的分析方法。

应用气质联用分析技术对氢化废水中的有机物进行分析检测,利用气相色谱毛细管柱高效的分离能力将有机物中各组份完全分离,结合质谱仪强大的定性功能,根据组份的离子特征碎片,确定有机物各组份的化学结构。从而找出造成氢化废水 COD 偏高的原因,工艺可以利用分析数据,通过控制原材料质量、优化反应条件减少氢化废水有机物的产生量来降低 COD 值,从而实现废水达标排放的目标。

一、实验部分

1.1、仪器与试剂

7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司); DB-5MS 石英毛细管色谱柱 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm (美国 Agilent 公司);二氯甲烷(分析纯)。

1.2、气相色谱条件:

柱温:初温 100,升温速率 4 /min,终温 260,恒温 20 min;汽化室温度:260;载气:He (99.999%);载气流量:1.0 ml/min;分流比:50:1

1.3、质谱仪条件:

离子源:EI 源;离子源温度:230;四级杆温度:

150;离子源电离能:70 eV;质量扫描范围(m/z): 40 ~ 500

1.4、分析步骤

量取 100 mL 的废水样品至 250 mL 的分液漏斗中,加入一定量的二氯甲烷,不断震荡,充分萃取,静止待溶液完全分层后,将下层有机相溶液放入样品瓶内,用 10 μL 微量玻璃注射器抽取 0.4 μL 进行气质联用分析。

二、结果与讨论

2.1 定性分析

从总离子谱图(图 1)来看,选用 30 m 的 DB-5MS 石英毛细管色谱柱,能很好的分离氢化废水中的有机物,溶剂及各有机组份均被完全分离(8、9 峰为同分异构体)。各有机组份的分子结构定性均可以通过质谱的 NISTO 50 特征谱库的标准谱图进行检索定性,匹配度 91%,定性的准确性高。经过工艺反应机理研究,从气质联用仪检测出的有机物组份与理论产物相一致。

通过气质联用对萃取液的测定,分离出 9 种有机物组份(表 1),经过各组份的离子特征碎片与质谱标准谱库的特征碎片比对检索,推导出了每种组份的分子结构(各组份离子特征碎片谱图略)。

2.2 定量分析

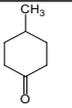
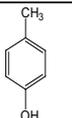
通过各组份总离子流响应信号,用面积归一化法计算出各组份在有机物中的相对含量(表 2)。

表 2 氢化脱水塔蒸出废水中有机组份相对含量

序号	(环烷烃类 + 甲基苯酚) %	(苯胺 + 甲苯胺) %	2,3-TDA %
1	25.8	71.5	2.7
2	25.7	70.2	4.1
3	28.2	69.7	2.1
4	25.7	71.6	2.6

经过对脱水塔出水样品连续 4 组检测数据(表 2)分析,氢化废水中所含的有机物根据性质相似性可以归纳为两类:一类是环烷烃类,一类是芳胺类。环烷烃类产生的原因主要是:二硝基甲苯生产过程中产生的甲基苯酚杂质在镍催化剂

表 1 各组份的离子特征碎片与质谱标准谱库检索匹配度

峰号	组份名称	分子式	分子量 (m/z)	含量 %	结构式	匹配度 %
1	二氯甲烷	CH ₂ CL ₂	83.95	溶剂		98
2	邻甲基环己醇	C ₇ H ₁₄ O	114.10	3.215		97
3	对甲基环己醇	C ₇ H ₁₄ O	114.10	16.904		95
4	对甲基环己酮	C ₇ H ₁₂ O	112.10	1.020		91
5	苯胺	C ₆ H ₇ N	93.06	4.023		94
6	邻甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	108.06	3.070		96
7	对甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	108.06	1.540		95
8	邻甲苯胺	C ₇ H ₉ N	107.07	47.414		97
9	间甲苯胺	C ₇ H ₉ N	107.07	20.174		97
10	2,3-二氨基甲苯	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.08	2.640		96

作用下,发生过氧化反应的产物;芳胺类是二硝基甲苯产品中所含的硝基化合物杂质,包括硝基苯、硝基甲苯、和2,3-二硝基甲苯,在加氢反应时生成了相应的氨基化合物。这些物质由于其沸点低于甲苯二胺,在脱水蒸馏时,随水分一起被蒸出,存在水相中,是导致废水中COD值高的原因。提高二硝基甲苯产品纯度或调整脱水塔蒸馏条件可以减少有机物的产生,有效降低氯化废水的COD含量。

三、结论

通过气质联用分析技术对氯化废水中有机物组份进行定性定量分析,从分析效果来看,色谱柱的选型,色谱条件、质谱条件的设置均能满足样品分析要求。应用GC-MS联用分析方法可以快速、准确确定氯化废水中有机物组成及含量,为有效脱除氯化废水中有机物、实现COD达标排放提供了有力的支撑。

参考文献:

[1] 盛龙生,苏焕华,郭丹滨.色谱质谱联用技术.化学

工业出版社,2005.11.

[2] 王光辉.熊少祥.有机质谱解析.化学工业出版社,2005.8.

[3] 傅若农.色谱分析概论(第二版).化学工业出版社,2005.11.

[4] 刘玉海,赵辉,李国平等著.异氰酸酯.化学工业出版社,2004.3.

[5] 施理纳(英Ralph L.Shriner)等著,张书圣、温永红等译.有机化合物系统鉴定手册.化学工业出版社,2007.4.

通讯作者:郭秀梅 女 1993.08.19 甘肃天水 汉族 硕士研究生 助理工程师 兰州大学 甘肃银光聚银化工有限公司 色谱分析 guoxm16@lzu.edu.cn

孟柱 男 1967.11.03 甘肃武威 汉族 大专 高级工程师 甘肃银光聚银化工有限公司 分析与检测 guoxm16@lzu.edu.cn