

气 - 质联用技术检测光化水处理中间聚合产物

夏东升, 施银桃, 曾庆福*

(武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073)

摘要: 用吹扫捕集法和萃取法结合气相色谱 - 质谱分析光化反应中间产物进行检测, 确定了测定苯酚中间体聚合物的方法。结果表明, 萃取法制备样品可获得较多的中间产物, 有利于中间产物的分析, 且在反应的过程中有聚合物产生。

关键词: 气相色谱-质谱联用; 中间产物; 聚合物

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1009 - 5160 (2003) - 0009 - 04

光化水处理方法是水处理的高级氧化技术, 具有高效、无选择性矿化有机物的特点^[1], 对其氧化过程中间产物的分析及确定有利于对光化过程进行合理推测与改进。苯酚为染料的中间体, 超标排放严重污染环境^[2-4]。光化法对其进行降解的工作已有较多报道^[5], 但是对其降解机理的研究并不充分, 尤其是对中间产物的分析尚未有充分的数据依据^[6]。本文用吹扫捕集法与萃取法制样并用气相色谱质谱联用技术研究苯酚废水光化处理过程中的中间产物检测过程, 结果表明, 在反应过程中有聚合物生成。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯酚: 分析纯(上海第一试剂厂)。气相色谱 / 质谱联用仪/吹扫捕集, 美国安捷伦公司。对应参数: MS 气相色谱参数: 色谱柱: HP - 5MS, 30m×0.25mm, 载气: He, 1mL/min, 进样口温度: 250 , 起始温度 40 , 10 /min 升至 250 ; 无分离; 离子源: EI, 电子能量: 70eV, 进样时间, 1min; 样品对照谱库: NIST。

1.2 分析方法

萃取法: 将反应过程样品用氯仿按氯仿: 样品=1:1000 混合振荡, 然后静置 30 分钟, 取 5 μL 进入气相色谱质谱联用仪, 在选定的色谱条件下进行检测。

吹扫捕集法: 将 5ml 水溶液倒入吹扫捕集仪, 通过富集阱进行富集, 然后用高纯氦气进入气相色谱 - 质谱联用仪在选定的色谱条件下进行检测。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱质谱联用分析技术特点

光化反应中间产物由于本身的稳定性及温度等条件的改变, 部分中间产物, 尤其是易挥发产物极易消失, 影响光化水处理方法的机理研究^[7]。因而对反应中间产物的固定及分离除了需使中间样品脱离地下原始环境的时间尽量短, 避免其损失或分解以外, 检测的高灵敏也是必要的条件。本实验利用质谱的高灵敏特性, 可以利用简单快速的富集方式。如萃取等^[8]。这些方法比常规的柱富集而言, 不仅节省大量药剂, 减小环境污染, 而且可以减小样品的失真。

收稿日期: 2003-09-10

作者简介: 夏东升(1971-), 男, 博士, 研究方向: 环境保护。

基金项目: 国家科技部“863”基金资助项目(项目编号: 2002AA649210)。

2.2 苯酚反应物在不同进样方式的总离子流图

苯酚反应的总离子流图如图 1 所示：

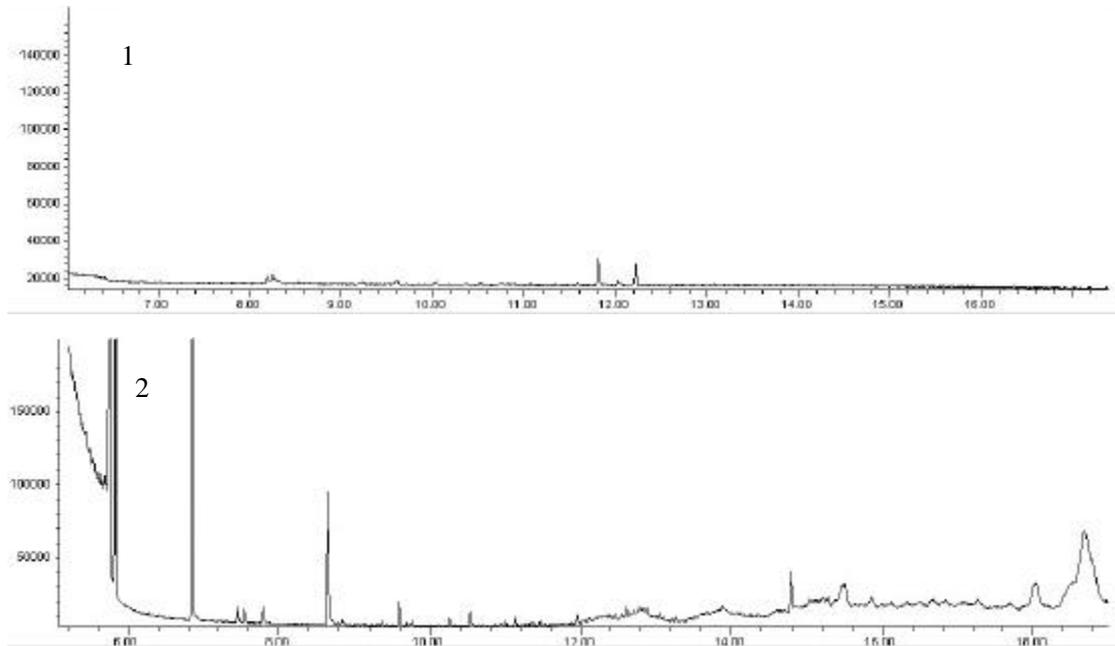


图 1 苯酚在不同进样方式下的总离子流图。1. 吹扫捕集法；2. 萃取法

如图所示，和萃取方法进样的总离子流图(1)相比，用吹扫捕集方法获得的总离子流图的峰高明显少于萃取方法，其峰个数显著的减少。而且过程中也没有测出苯酚化合物，这可能是因为在吹扫捕集方法中存在着柱富集的过程，苯酚与柱发生了不可逆反应，不能及时析出，且苯酚中间产物的不稳定性，在柱富集时，中间产物发生了分解现象。而萃取方法由于萃取的时间相对较短，且氯仿起到了稳定剂的作用，所以在检测的过程中可以得到更丰富的信息，方便进一步确定中间产物的结构，此有利于推导机理，提出合理解释。

另外，在萃取法中，如图 2 所示，8.645 分钟时的峰为苯酚的峰，NIST 库检索的匹配度大于 90%；在 13.051 分钟时峰为苯酚之间加成的产物，如图 3 所示，与标准图谱相比较，其匹配度大于 90%，其分子结构为

Oc1ccc(Oc2ccc(O)cc2)cc1 或 Oc1ccc(Oc2ccc(O)cc2)cc1，此结果表明：光化学降解苯酚的过程中存在着聚合反应。

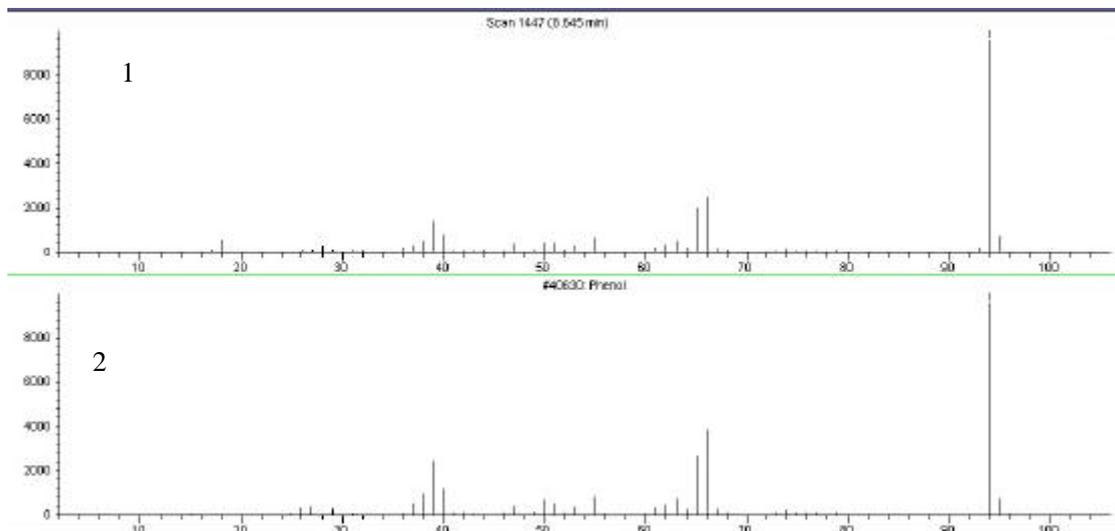


图 2 苯酚的质谱图与标准图谱的比较(1. 样品；2. 标准图谱)

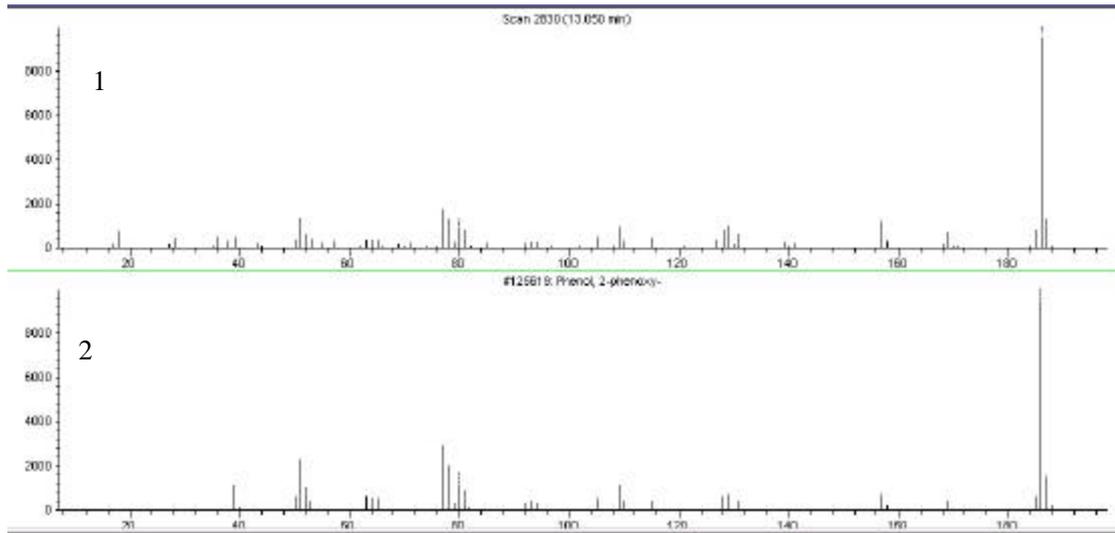
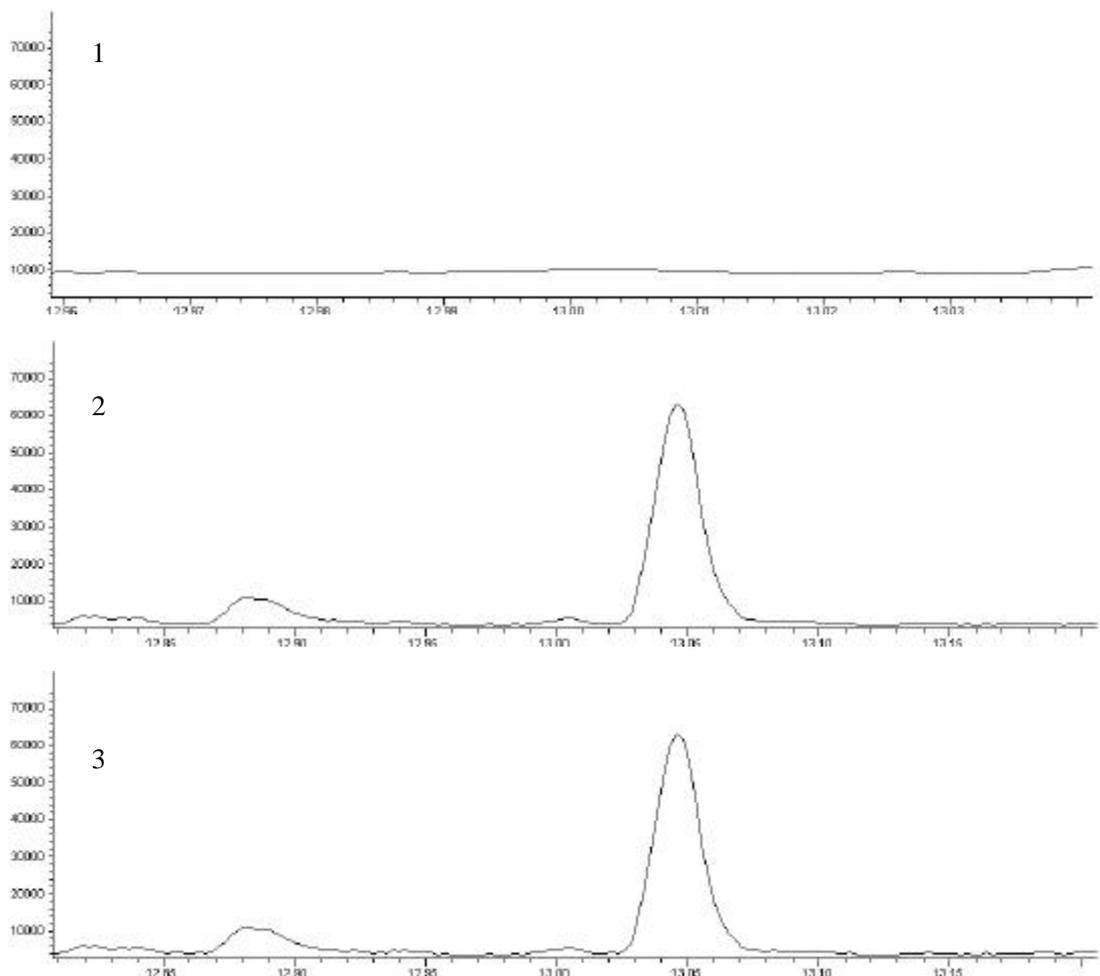


图 3 苯酚间加成产物与 NIST 标准图谱比较(1. 样品 ; 2. 标准图谱)

2.3 反应过程中苯酚聚合物的浓度变化

苯酚聚合物的浓度随反应时间的变化如图所示。



1 0min ; 2 30min ; 3. 120min。光化反应条件 : 300W 紫外光源 ; 苯酚 : 100mg/L

图 4 苯酚聚合物的浓度随光化反应时间的变化

有图可以看出,当反应进行30分钟后,苯酚间出现了聚合现象,当反应至120分钟时其浓度变化并不明显。随着反应的进行一直出现。这说明光化反应中降解反应[9]与聚合反应同时存在。

3 结论

本文用吹扫捕集法与萃取法制备光化水处理苯酚废水的样品,并用气相色谱-质谱联用技术进行分析,结果表明:萃取法比吹扫捕集法富集样品更有利于获得比光化处理苯酚废水过程中随着存在着聚合反应。此结果有助加深对光化学降解有机物过程的认识。如利用萃取法结合气质联用的方法对光化水处理的整个过程进行监测,可建立合理的机理模型。

参考文献:

- [1] Hoffmann, M.R. Environmental application of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69 ~ 96.
- [2] Piero M Armenante, David Kafkewitz, Gordon A, et al. Anaerobic aerobic treatment of halogenated phenolic compounds[J]. Wat. Res., 1999, 33, 681 ~ 92.
- [3] 戴友芝, 施汉昌, 冀静平, 等. 含五氯酚水的生物降解性和微生物毒性实验[J]. 环境科学, 2000, 21 (2): 40 ~ 45.
- [4] Vallecillo A, P A Garcia Encina, M Pena. Anaerobic biodegradability and toxicity of chlorophenols[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40 (8): 161 ~ 168.
- [5] 郁志勇, 王文华, 彭安. 4-氯苯酚在水溶液中的光化学反应:(II)反应动力学研究[J]. 环境科学学报, 1997, 17(3): 317~320.
- [6] 王晋文, 孙彦平. 多相光催化反应动力学模型研究[J]. 科技情报开发与经济, 2001, 11 (2): 52 ~ 53.
- [7] 张居和, 吕金龙, 董艳华, 等. 岩石吸留烃气相色谱快速检测技术及其应用研究[J]. 地质地球化学, 2003, 31(2): 93 ~ 99.
- [8] 肖珂, 王勇, 路鑫, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱测定工业废水中痕量有机物的研究[J]. 2003, 21(1): 76 ~ 80.
- [9] 漆新华, 王中华, 等. 有机污染物的光催化降解过程中的分析技术进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (1): 38 ~ 43.

Analysis of Poly-intermediates of Photochemical Treatment of Phenol Solution

XIA Dong-sheng, SHI Yin-tao, ZENG Qing-fu

(The Research Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan Hubei 430073, China)

Abstract: The analysis of intermediates in the process of photochemical treatment of phenol solution. The comparison of analysis of the solution with extraction material was performed. The result indicates that poly-intermediates occurred.

Key Words: GC-MSD; intermediates; photochemical treatment