



焦化厂排水中微量有机污染物分析

顾学喜¹, 梅 滨², 马 前³, 周 玮¹, 倪亚明³

(1. 同济大学化学系, 上海 200092; 2. 上海理工大学理学院, 上海 200093;
3. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092)

摘要: 本文采用 XAD-2 树脂/色谱/质谱 (GC/MS) 技术分析鉴定某焦化厂排水中的微量有机物。结果表明: 焦化厂达标排放的废水中仍然含有芳香族及稠环类化合物如二苯乙醇酮、3,4-二氯-异氧杂萘邻酮、1,8-萘二甲酸酐, 约占废水总有机碳含量的 19.02%。特别是经氯氧化剂处理后生成许多卤代化合物, 约占总有机碳含量的 57.81%; 其中包括毒性很大的二溴一氯甲烷、1-氯-1,2-二溴乙烷等, 约占总有机物的 7.54%。

关键词: 焦化厂排水; 芳香族及多环化合物; XAD-2 吸附树脂; 色谱-质谱

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2005)02-0044-03

Analysis of Trace Organic Pollutants in Coking-plant Effluent

GU Xue-xi¹, MEI Bin², MA Qian³, ZHOU Wei¹, NI Ya-ming³

(1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Sciences, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China;

3. School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The paper reported the trace organic pollutants in coking-plant effluent and the concentration of each organic compound which was analysed by the XAD-2/ GC/MS. The result is: the coking-plant effluent still contains trace aromatic and polycyclic hydrocarbons, such as diphenylethylone, 3,4-dichlorocoumarin, and naphthalic anhydride, which account for 19.02 percent of the total organic carbon. Particularly, after the (chlorizing agent) treatment, it produces many halogen compounds, which are 57.18 percent of the total organic carbon. Among them, dichlorobromomethane, chlorodibromomethane, 1-chloro-1,2-dibromoethane, etc. are highly toxic, and they account for 7.54 percent of the total organic pollutants.

Key words: Coking-plant effluent; aromatic and polycyclic hydrocarbons; XAD-2 absorbable resin; GC/MS

1 前言

焦化废水所含的有机污染物非常复杂, 对环境产生污染, 危害严重。但到底有哪些物质、含量多少, 对于评价处理效果、保护环境以及进一步有效地处理这种废水都是至关重要的。因此, 赵建夫等人^[1]提出了采用色谱-质谱 (GC/MS) 联用技术定性和定量分析焦化废水, 较好地鉴定了焦化废水中的主要有机污染物。许多研究者在研究焦化废水处理工艺时, 也采用了类似的手段。孙令东等^[2]提出液液萃取和 C₁₈ 与硅脱微柱层析法对水样进行前处理, 并结合 GC/MS 测出焦化废水中有 244 种有机污染物; 而且他们采用高效液相色谱 (HPLC) 分析测定焦化废水中多环芳

烃 (PAH), 并对苯并 (α) 芘进行了定性定量分析^[3]。胡耀铭等^[4]采用化学衍生化/ GC/MS 鉴定焦化废水中羧酸化合物。其他学者则采用光谱技术来检测废水中的某些特别物质。李亚新等^[5]采用紫外分光光度法, 根据吸光度的加和性, 通过解联立方程对焦化废水中苯酚、喹啉、吡啶、吡啶的混合物进行了分析测定。张宝泉等^[6]则根据 3-甲基-2-苯并噻唑酮 (MBTH) 与酚类发生偶合显色反应而生成有不同颜色的稳定配合物的特点, 运用因子分析-岭回归-光度法, 对焦化废水中多组分酚进行同时测定。姜效军等^[7]根据化学计量学原理, 利用 pH 校正最小二乘紫外分光光度法同时测定焦化废水中的吡啶、苯酚和萘。

但是, 由于焦化废水经多级处理后的出水 TOC 值已很低, 各种有机污染物的浓度都比较低, 因此上述检测方法不能满足对焦化厂排水中有毒有害污染物的

收稿日期: 2004-10-18

作者简介: 顾学喜 (1982 -), 男, 江苏张家港人, 现为同济大学化学系环境科学专业 2003 级硕士研究生, 研究方向为工业废水处理。

有效监测。本文提出采用大网络结构树脂富集微量有机污染物，并用 GC/MS 对微量有机污染物进行检测。

2 实验

2.1 仪器和试剂

2.1.1 仪器

Finnegan Voyager 色质联用仪、日本岛津 TOC - 500 测定仪、旋转蒸发器和 $\Phi 12\text{mm} \times 300\text{mm}$ 玻璃色层柱（具聚四氟乙烯活塞）

2.1.2 试剂

分析纯乙醚、丙酮、甲醛、二氯甲烷和无水硫酸钠，XAD-2 树脂（比表面： $352.36\text{m}^2/\text{g}$ ；孔性： $0.5634\text{ml}/\text{ml}$ ）

2.1.3 焦化厂排水水质

该焦化厂废水经过 A/O/O 生化处理，再经特殊混凝剂化学沉淀后，最后经化学氧化处理后，排水水质达到 GB8978 - 88 一级排放标准，水质见表 1。

表 1 焦化厂多级处理出水水质 (mg/L)

pH	色度(倍)	COD	TOC	[$\text{NH}_3\text{-N}$]	[CN^-]
7	30	52.9	15.9	1.13	0.031

2.2 有机物的富集

2.2.1 树脂的预处理

将乙醚、丙酮和甲醛（分析纯）重新蒸馏，各取 500mL 待用。水浴恒温条件下，将吸附树脂 XAD-2 依次在乙醚、丙酮和甲醛中回流 8 小时，在甲醇中浸泡过夜、备用。

2.2.2 样品的制备

取一支洁净的 $\Phi 12\text{mm} \times 300\text{mm}$ 具聚四氟乙烯活塞的玻璃色层柱，用甲醇作溶剂湿法装入 XAD-2，高度为 20mm 左右。将去离子水从玻璃色层柱上端滴入，彻底清洗后，将树脂通入空气吹干，然后用 50ml 重新蒸馏过的二氯甲烷以大约 $2\text{ml}/\text{min}$ 的速度洗脱，收取洗脱液作为色谱质谱分析的空白实验。然后再用去离子水彻底清洗，通入空气吹干，取 8~10L 氯氧化剂处理后出水，过滤，以 $30\text{ml}/\text{min}$ 的速度通过玻璃色层柱后，通入空气吹干，再用 50ml 重新蒸馏过的二氯甲烷以 $2\text{ml}/\text{min}$ 的速度洗脱被吸附的有机化合物。洗脱液用无水硫酸钠干燥，过滤。用旋转蒸发器将二氯甲烷洗脱浓缩到 1ml 左右，取 $1\mu\text{L}$ 作 GC/MS 分析，下图 1 为总离子流色谱图；有机物定量分析根据色谱的峰面积计算各成分的相对百分含量并测定排水的总有

机碳（TOC = $15.9\text{mg}/\text{L}$ ），求出各成分的有机碳浓度，结果见表 2。

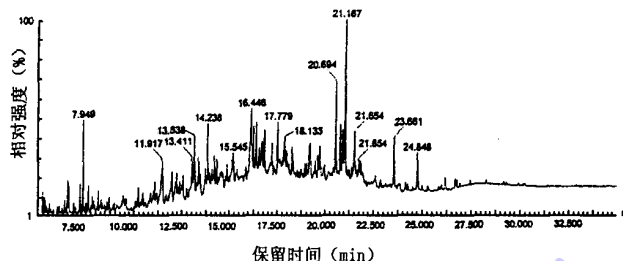


图 总离子流色谱图

2.3 色谱条件

GC 条件：HP - 5（交联 5% 苯甲基硅烷），石英毛细管柱（ $25\mu\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ ），程序升温从 50°C 升至 300°C （保持 10min），升温速度 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ，气化温度 280°C ，载气为 He 流量 $1.0\text{ml}/\text{min}$ 。

2.4 质谱条件

电离方式 EI，电子轰击能量 70eV ，扫描范围 $41 \sim 450\text{u}$ ，电子倍增器电压 400V ，传输线温度 250°C ，载气为 He。

3 结果与讨论

从表 1 可看出，尽管某焦化厂排水达到 GB8978 - 88 的一级排放标准，但是经过树脂吸附富集/ GC - MS 检测，该焦化厂排水中仍然检出 41 种有机物，见表 2。这是因为 XAD-2 是典型的大网络结构吸附树脂，几乎所有的有机物如芳香烃、多环芳烃、烷烃、醇、酮、醛和酯等有机物都可被其吸附富集。因此，从表 2 可看出：

3.1 4-乙炔基-5-癸烯、二溴一氯甲烷等烷烃和烯烃类物质约占 29.85 %；1-甲氧基-7-亚甲基-3 氧化双环 [3,3,0]-辛二酮、1,1,3,3-四溴丙酮等不含苯环的碳氧化合物约占 33.03 %；二苯乙醇酮、3,4-二氯-异氧杂萘邻酮等含一个苯环的碳氧化合物约占 15.47 %；1,3-脱水萘二甲酸、1-溴-4-(2-苯乙烯基)-苯等含多个苯环的碳氧化合物约占 3.55 %；甲磺酰苯等含硫化合物为 2.51 %；2-溴-丙腈等含氮化合物约占 8.12 %。

3.2 各种氯代物、溴代物和氯溴代物约占总含量的 57.81 %，其中毒性很大的卤代物一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和 1-氯-1,2-二溴乙烷等^[8]约占总有机物的 7.54 %。



表 2 焦化厂排水中有机物的组成

物 质 名 称	百分比 (%)	有机碳浓度 (mg/L)
4-乙炔基-5-癸烯	9.43	1.50
2-甲基-2,3-二氯丁烷	5.11	0.81
1,6-二溴-3-己烯	4.17	0.66
1-溴-3-甲基-2-丁烯	2.17	0.34
2-甲基-5-溴-2-戊烯	0.75	0.12
1,3-二溴-3-甲基-丁烷	0.68	0.10
一溴-二氯甲烷	0.82	0.13
二溴-一氯甲烷	6.10	0.97
1-氯-1,2-二溴乙烷	0.62	0.10
7-羟基-3,7-二甲基-辛醛	1.85	0.29
1-甲基戊醇	2.47	0.39
2-甲基-2-戊烯酸	0.60	0.10
3-戊醇	2.13	0.34
1-甲氧基-7-亚甲基-3-氧化双环[3,3,0]-辛二酮	3.43	0.55
5-壬烯酸	0.97	0.15
1,2-二氯丙酮	2.40	0.38
1,1,1-三氯丙酮	0.86	0.14
碳酸氯脲	0.34	0.05
五氯丙酮	1.28	0.20
六氯丙酮	3.02	0.48
1,1,3,3-四溴丙酮	13.68	2.17
苯乙醛	0.70	0.11
甲基-异氧杂萘邻酮	0.70	0.11
2-甲基苯醌	0.98	0.16
吡啶	0.47	0.07
2-苄氧基-环氧乙基-2-乙醇	2.21	0.35
二苯乙醇酮	1.60	0.25
3,4-二氯-异氧杂萘邻酮	2.81	0.45
三溴苯酚	3.41	0.54
3,5-二溴-4-羟基-苯甲酸	1.11	0.18
5-溴-2-羟基-3-羧基-吡啶	1.39	0.22
1,3-脱水萘二甲酸	1.14	0.18
1-溴-4-(2-苄乙基)-苯	2.21	0.35
苄氧基丙酮	0.20	0.03
1-苯硫基-1-醋酸基-3-异丙基-2-丙酮	0.41	0.07
甲磺酰苯	2.11	0.34
2,5-二甲基-2-硝基-3-羟基-1-环六乙酯	1.58	0.25
1-甲基-3,4-二氢异喹啉	0.26	0.04
2-溴-丙腈	4.81	0.76
1-羟基-吡啶	0.20	0.03
2-氯-3-苯磺酰基-丙腈	1.05	0.17
溴代三甲基硅烷	0.22	0.03
合计		15.90

4 结 论

- 4.1 XAD-2 树脂富集/ GC/ MS 技术可以分析鉴定焦化厂排水中的微量有机物;
- 4.2 焦化厂排水中仍然含有芳香族及稠环类化合物如二苯乙醇酮、3,4-二氯-异氧杂萘邻酮、1,8-萘二甲酸酐, 约占废水总有机碳含量的 19.02 %;
- 4.3 氯氧化剂处理后生成许多卤代化合物, 约占总有机碳含量的 57.81 %, 其中包括毒性很大的二溴-一氯甲烷、1-氯-1,2-二溴乙烷等约占总有机物的 7.54 %。

参考文献:

- [1] 赵建夫, 钱 易, 顾夏声. 焦化废水中难降解有机物的分析[J]. 环境工程, 1991, 9(1): 31-33.
- [2] 孙令东, 姜成春. 焦化废水的处理及废水中有机污染物的测定 (I) [J]. 环境工程, 1994, 12(4): 3-6.
- [3] 孙令东, 姜成春. 焦化废水处理及废水中有机污染物的测定 (II): 废水中多环芳烃 (PAH) 的高效液相色谱 (HPLC) 分析[J]. 环境工程, 1994, 12(5): 3-4.
- [4] 胡耀铭, 陈正夫. 化学衍生化/ GC/ MS 鉴定焦化废水中羧酸化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 1995, 7(1): 32-33.
- [5] 李亚新, 赵晨红. 紫外分光光度法测定焦化废水的主要污染物[J]. 中国给水排水, 2001, 17(1): 54-56.
- [6] 张宝泉, 李惕川. 焦化废水中多组分酚的因子分析-岭回归-光度法同时测定[J]. 北京工业大学学报, 1997, 23(4): 83-87.
- [7] 姜效军, 陈 斌. pH 校正最小二乘紫外分光光度法同时测定焦化废水中的吡啶、苯酚和萘[J]. 分析测试学报, 1994, 13(4): 48-51.
- [8] 金相灿, 等. 有机化合物污染化学-有毒有机物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 11.