

工业污染源复杂废水体系的水质剖析方法

王菊思 赵丽辉 孙建华

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

叙述了对工业污染复杂废水体系进行剖析的方法和程序。经过在不同 pH 下,用不同极性溶剂萃取及 XAD 树脂吸附提取后,废水中 96% 以上的有机污染物可以得到提取和富集。逐级萃取后对水相进行 COD 值检测,可以得知在不同条件下,有机污染物被从水中提取和富集的程度。将萃取物在硅胶层析柱上进行预分离,可以使含量悬殊的化合物按类别得以分离。经预分离后的萃取相,进一步用毛细管气相色谱和色-质谱进行分析鉴定,对其中主要的污染物,选择合适的色谱条件进行定量分析。应用此法对煤气化废水进行剖析,从中测出三百余种有机、无机污染物,并对其中主要类别化合物进行了定量分析。

对工业复杂废水进行全面分析,特别是对其中的有机污染物进行定性和定量,常会碰到由于废水中各组份含量悬殊所带来的困难。这就要求在进行仪器分析前,有合适的样品预处理方法。文献中已推荐了多种从废水中提取有机物的方法,如液-液萃取法、树脂吸附富集法等。这些方法对于处理污染程度不严重的水,或从废水中提取个别类型化合物是适用的,但对于污染物浓度高、组成复杂、含量悬殊的污水,仅用单一的预处理手段,往往不能得到满意的结果。本工作针对煤气化废水含酚浓度高、其他有机污染物种类繁多的特点,研究了一套水样预处理程序,使废水中有机污染物能够逐类得到提取和检测,从而得到较满意的结果。

1. 实 验

1.1 仪器和试剂

CHROM-4 型气相色谱仪(捷克),配有氢火焰离子检测器。2m × ϕ 3mm 玻璃填充柱,内填充有 10% SE-30 Chromosorb W AW DMCS (80—100 目) 固定相。

SC-6 型气相色谱仪(中国,四川),配有氢火焰离子检测器,50m × ϕ 0.2mm SE-30 熔融石英毛细管色谱柱和 30m × ϕ 0.38mm OV-1 玻璃毛细管柱。

JMS-D 300S 色谱-质谱联用仪(日本),电子轰击电离,70eV,色谱柱采用上述两种毛细管柱。

WT2A 型精密天平(北京光学仪器厂),感量 0.01mg。

预处理用的试剂,如戊烷、正己烷、二氯甲烷、甲醇、环己烷、乙醚等均为市售分

析纯试剂,经重蒸处理。

富集和分离水样中污染物用的 XAD 树脂和硅胶,使用前在索氏抽提器中依次用环己烷、二氯甲烷和甲醇抽提处理 10 h,干燥后备用。

1.2 分析方法

COD 值采用 HH-1 型化学耗氧量分析仪测定;

BOD₅ 值、总酚、氨氮、S²⁻ 等的分析,采用《水和废水标准检验方法》中所提供的方法;

CN⁻ 采用选择离子电极法测定;

无机元素用电感耦合等离子发射光谱法测定;

水中有机污染物的分类测定和定性定量分析,采用在不同 pH 值条件下,用不同极性溶剂萃取的方法,进行第一步分类。萃取的有机相再经硅胶柱层析,用不同极性溶剂淋洗,分别收集各流分,以达到化合物进一步按类分离。然后将各类化合物,经毛细管色谱测定,并用色-质谱联用仪对各类化合物进行定性分析。

为在分析过程中得到样品逐级处理的信息,对各萃取相,柱层析流分都进行了称重和总可色谱分析量的测定。总可色谱测定量即是按照不同化合物类别,选择同类的某已知化合物作为内标或外标物,用填充柱气相色谱测出该类化合物的总量,从而得到某一类化合物的总可色谱 (TCO) 测定的有机物的含量。

对于某些水溶性强的极性化合物,如二元酚和多元酚,采用在水相中衍生化成相应的酯类,再进行气相色谱测定。

羧酸类化合物也可经适当的萃取和衍生化处理,再用气相色谱法测定。

废水样的深入分析,需要对萃取样进行预分离。预分离是在硅胶柱上进行的。层析柱内径为 10mm,内填 80—100 目的层析硅胶,床层高度为 15cm。取大约 20mg 的样品 (约在 0.5ml 溶剂) 滴加在硅胶柱上,然后用不同极性溶剂淋洗。

本文只讨论废水分析的预处理方法和分析过程,有关酚类和羧酸类化合物的分析,另作报导。

1.3 实验步骤

工业废水全分析过程用图 1 表示。图中指出了有机、无机污染物的提取、富集、浓缩过程和主要操作条件,并指明了每个样品的采样部位,分析项目和手段。在样品分级预处理过程中,得到的每个有机相分别测定如下几个项目:

- (1) 总可萃取有机物称重;
- (2) 总可色谱有机物 (TCO) 测定;
- (3) 用毛细管色谱和色-质谱仪对各类化合物中的每个组分进行定性分析;
- (4) 对主要的污染物用填充柱色谱进行定量。

2. 结果与讨论

2.1 常规水质参数

表 1 列出了以煤气化废水为代表的水质常规参数的测定结果。COD 值通常是作为衡量水污染程度的一个指标。从这些常规水质参数可以看出,未经处理的煤气化废水都是含污染物浓度很高的污水, COD 值在上万毫克/升水平,同时也看出酚是废水中的主

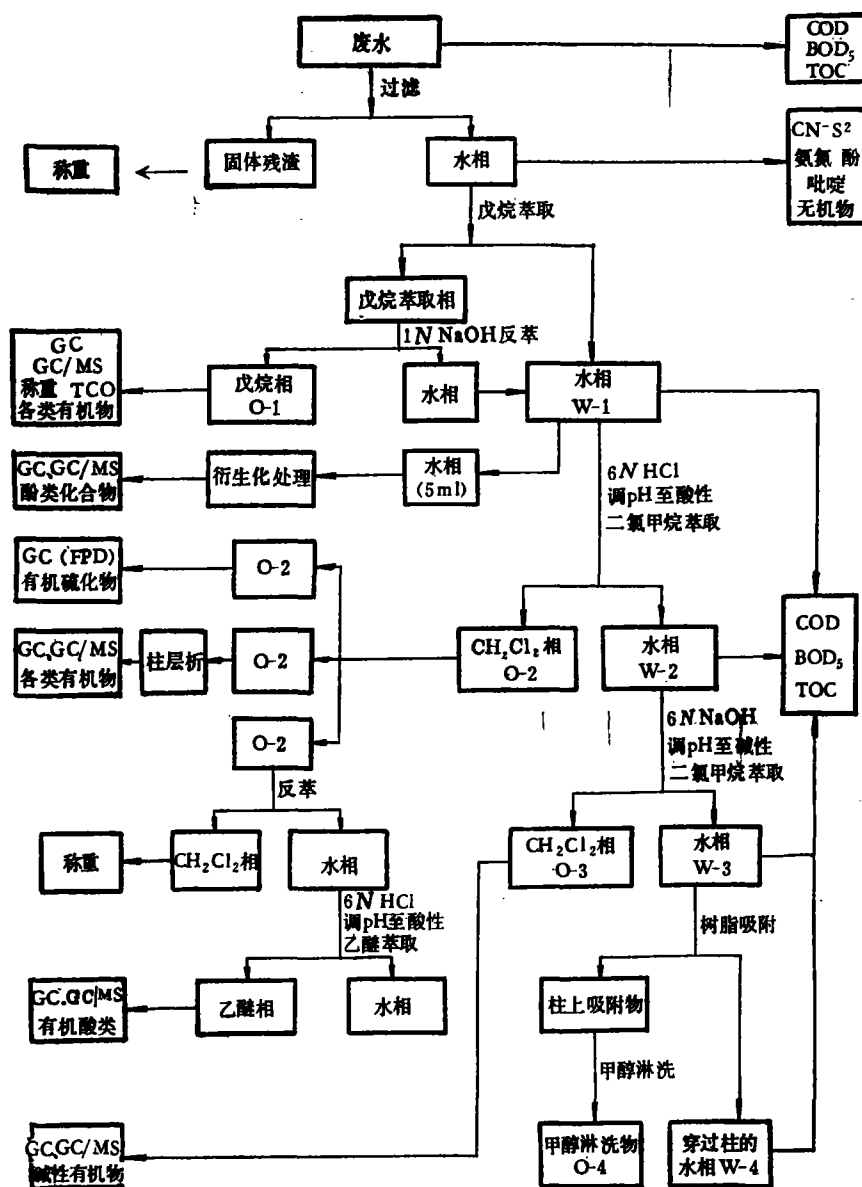


图 1 煤气化废水全分析流程图

要污染物，但如果把酚的含量和 COD 值做比较时，就会发现新的问题，若挥发酚以苯酚和甲基取代酚为代表，则酚对 COD 值的贡献为 1:2.1—2.2；若非挥发酚以二元酚为代表，则酚对 COD 值贡献为 1:1.6。废水中酚类化合物对 COD 值的贡献见表 2。

从上述分析结果看到，废水中除酚以外还有 30—50% 的其他有机污染物，有必要做进一步的分析鉴定。

从煤气化废水中还鉴定出 28 种无机元素，并对其进行了定量分析。

2.2 废水中有机污染物可提取程度

表 1 煤气化废水常规水质参数

项 目	编 号	I	II	III	IV
含 量 (mg/l)					
pH*		8.2	7.8	8.2	8.8
COD		18125	22928	12000	18000
TOC		5002	5010	3850	
BOD ₅		7640	3900	5148	3500
S ⁻		79	464	97	106
CN ⁻		24	28	20	99
挥发酚		4378	4711	2650	2911
总 酚		6299	7866	3190	3975
氨 氮		4472	13707	4100	
吡 啶			737	236	
悬浮物		16	7.5		
油		140	307		

表中*无单位，I、II、III、IV分别代表不同煤种的煤气化废水（下同）。

表 2 煤气化废水中酚对 COD 值的贡献

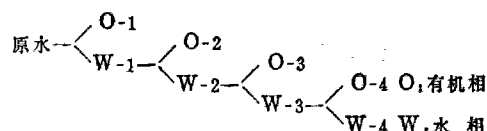
项 目	编 号	I	II	III	IV
贡 献 COD (mg/l)					
挥 发 酚		8547	10019	5565	6113
非 挥 发 酚		3952	5048	864	1702
总 酚		12499	15067	6429	7815
占总COD值百分数(%)		69	66	54	44

一系列处理后，留在水相的 COD 值只占原废水 COD 值的 3.43%，说明原废水中多于 96% 的有机污染物，在这一处理程序中得到了收集，因而，进一步分析给出的结果，是能够代表废水全貌的。

2.3 废水有机溶剂萃取相的定性分析

图 2、3、4 分别给出 O-1、O-2 和 O-3 色谱分析的谱图。经色-质谱鉴定，所有非

从废水预处理过程中水相的 COD 值变化，作为有机物被提取程度的指标。废水样预处理过程，可由下图表示：



各个水相 COD 值的测定结果，列于表 3。

表中有机相的 COD 值比例，是由扣除相应的水相的 COD 值比例而得。从 W-1 至 W-4 的 COD 值分布来看，主要的有机污染物在 O-2 相，因为绝大部分的酚类化合物被提取到 O-2 相。被戊烷萃取的非极性和弱极性有机物占 13.7%，碱性二氯甲烷萃取物占 12.3%，最后被 XAD 树脂吸附的强极性有机物约占 9%。经过上述

表 3 原水经各级萃取后，水中 COD 值的分布

编 号	原水	W-1	O-1	W-2	O-2	W-3	O-3	W-4	O-4
项 目									
COD 值 (mg/l)	18125	15645		4476		2126		623	
点原水 COD 的 %		86.3	13.7	24.7	61.6	12.4	12.3	3.43	8.97

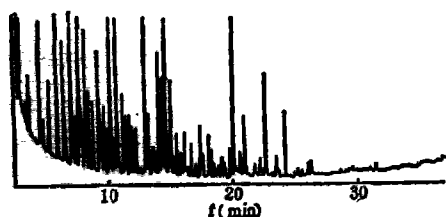


图 2 煤气化废水戊烷萃取相色谱图
色谱条件：SE-30 熔融石英毛细管柱，50m × φ0.2mm(id)
程序升温 70—220℃ (5°/min)，纸速 8mm/min

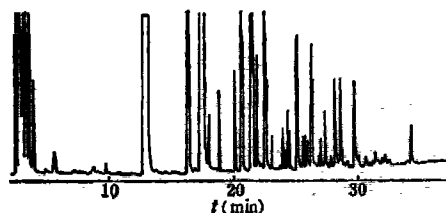


图 3 煤气化废水酸性二氯甲烷萃取相色谱图
(色谱条件同上)

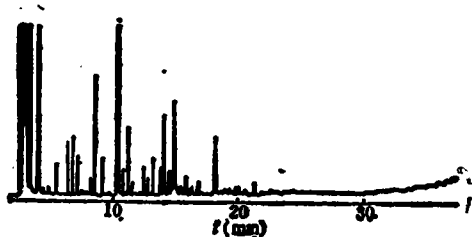


图 4 煤气化废水碱性二氯甲烷萃取相色谱图
(色谱条件同上)

极性化合物(如烷烃、烯烃)、弱极性化合物(如芳烃、醚、酮等含氧化合物)都被提取在戊烷萃取相,即 O-1 相中。在酸性二氯甲烷萃取相(O-2 相)中,则主要是酚类,此外还有醇、醛、酮等含氧有机化合物。当采用 PEG 色谱柱时,发现在此萃取相中还有许多羧酸化合物,但由于酚类化合物的含量与其他化合物含量悬殊,除酚以外化合物的分析会受到干扰,因而有必要采取样品(O-2 相)的进一步预处理。

碱性二氯甲烷萃取相 O-3 中,被检出的大多数化合物是含氮有机物及少量酚类。在煤气化废水中,含氮有机物数量相当多,虽然在绝对量上低于酚类,但在数目上则大大超过酚类。酸性、中性、碱性萃取相的色-质谱定性结果参见表 7。

2.4 酚类化合物对测定其他化合物的影响

对煤气化废水酸性二氯甲烷萃取柱层析分离所用的淋洗剂和淋洗情况列在表 4。表 5 列出了 O-2 样品经柱层析分离后,各流分中有机物的分布情况和柱层析的效率。

表 6 列出了流分 3、4、5 合并相,流分 6、7 中经色-质谱检出的化合物种类及数目。

从这些结果看到,酚类化合物主要集中在流分 3、4、5 中。柱层析后,使大量的酚与其它化合物得以分离,因此, O-2 相经柱层析分离后,检出的化合物的数目,比直接测定 O-2 样品更多。

2.5 煤气化废水的一级分析结果

按照图 1 所示的分析操作程序,将各步分析所得到的结果汇集于表 7 中,表 7

表 4 柱层析分离的淋洗剂和淋洗体积

流分	淋洗剂组成	接收体积 (ml)
1	正己烷	25
2	20% CH_2Cl_2 + 80% 正己烷	10
3	50% CH_2Cl_2 + 50% 正己烷	10
4	CH_2Cl_2	25
5	5% CH_3OH + 95% CH_2Cl_2	10
6	20% CH_3OH + 80% CH_2Cl_2	10
7	50% CH_3OH + 50% CH_2Cl_2	10
8	80% CH_3OH + 20% CH_2Cl_2	10
9	CH_3OH	10

表 5 O-2 样品柱层析分离结果

流分	重量 (mg)	占原样加入量比例 (%)
1	0.002	0.009
2	0.008	0.036
3	1.963	8.91
4	9.890	44.91
5	1.900	8.63
6	6.084	27.63
7	1.938	8.80
8	0.064	0.29
9	0.002	0.009
合计	21.85	99.22
原样加入量	22.02	
总收率		99.22

表 6 分布在流分 3—7 中的有机化合物种类及数目

化合物种类	流分 化合物数目 (个)	3、4、5 合并相	6	7
烃类化合物	2	6	8	
酚类化合物	17	6	7	
其他含氧有机物	6			9
含氮有机物	1	6	18	
含氮氧有机物		3	4	

表 7 煤气化废水中有机污染物分布状况

分 析 项 目			沈阳煤加压机厂废水	沈阳煤气化厂废水经湿式 催化氧化处理
戊 烷 萃 取 相 (O-1)	可萃取有机物重量 (mg/l)		258.5	26.6
	总可色潜有机物含量 (mg/l)		171.5	
	化 合 物 类 别 及 数 目	烃 类 化 合 物	38	7
		含 氧 有 机 物	35	30
		含 氮 有 机 物	20	49
		含 氧 氮 有 机 物	2	20
		含 硫 有 机 物	2	2
酸 性 二 氯 甲 烷 萃 取 相 (O-2)	可萃取有机物重量 (mg/l)		11,000	13.6
	总可色潜有机物含量 (mg/l)		10,230	
	化 合 物 类 别 及 数 目	芳 烃	13	4
		酚 类 化 合 物	42	3
		其它含氧有机物	19	13
		含 氮 有 机 物	26	20
		含 氮 氧 有 机 物		21
		含 硫 有 机 物		5
碱 性 二 氯 甲 烷 萃 取 相 (O-3)	可萃取有机物重量 (mg/l)		90.0	69.3
	总可色潜有机物含量 (mg/l)			
	化 合 物 类 别 及 数 目	含 氧 有 机 物	6	2
		含 氮 有 机 物	33	19
		含 氧 氮 有 机 物	4	6
总溶剂可萃取物总量 (mg/l)			11,348	109.5
有机溶剂不溶物 (mg/l)			675	
有 机 物 总 量 (mg/l)			12,023	109.5

示出了有机污染物的总量及其在不同萃取相的分布、化合物类别和数目等情况。表 7 中的称重和总色谱可分析物重量的数值是半定量的。但这个数值至少给出了数量级的概念,如表 7 所列的在处理前、后的水样中,有机物重量有两个数量级的差别,足以说明经过处理,水样的污染程度大大降低了。

从废水常规分析和色谱分析结果,得知酚类化合物是煤气化废水中的主要污染物。当用二氯甲烷萃取相直接色谱分析进行酚的定量测定时,检测出酚类化合物的含量为 3666mg/l,而 O-2 相的称重表明,该萃取相中有机物总量大约在 11000mg/l 左右。两数值差异很大。但当采用了衍生化法,将二元酚转变成具有较强挥发性的相应的酯时,则在气相色谱测出的酚类中,不仅有一元酚而且有二元酚,酚的总量达 7495mg/l。这一数值与 O-2 相有机物总量 (11000mg/l) 之比为 68%,而在表 6 的流分 3、4、5 中有机物含量与原

加入量之比为62.46%，两个比值较为接近，说明用衍生化法测酚更为准确。

3. 结 论

本文介绍的废水剖析方法，可得到对废水污染状况较全面和详细的信息。所用方法考虑了废水中污染物种类繁多和含量悬殊的特点，采用不同 pH 值下、不同极性溶剂萃取、不同条件的反萃处理以及柱层析分离等手段，以达到各类化合物的初步分离，这样就较好地避免含量高的组分对其它组份的干扰。样品预处理过程中，对水相 COD 值的检测可作为废水中有机污染物被提取程度的指标。本方法经过分析煤气化复杂废水的实际应用检验，证明效果较好。

致谢：工作中曾得到本所公用实验室质谱组和焦玉英同志的帮助，谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Analytical Methods for Hazardous Organics in Liquid Wastes from Coal Gasification and Liquefaction Processes PB 82-208273
- [2] EPA/IERL Procedures for Level 2 Sampling and Analysis of Organic Materials PB-293800

1985年11月25日收到。

A METHOD FOR ANALYSIS OF COMPLEX POLLUTANTS IN WASTEWATER FROM INDUSTRIAL SOURCE

Wang Jusi Zhao Lihui Sun Jianhua

(Institute of Environmental Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A method was developed for overall analysis of complex pollutants in industrial wastewater. By means of a series of extractions with various organic solvents at different pH, followed by adsorption with XAD resin, more than 96 percent of organic pollutants in wastewater were collected. COD value in aqueous phase was determined after each step of extraction, so that the extraction extent of organic pollutants could be evaluated. Silica gel column was used to preseparate organic pollutants with great disparity of concentrations in wastewater into groups. Capillary GC and GC/MS analysis were performed for each fraction to get qualitative and quantitative results. The method has been applied with success to analyzing samples of coal gasification wastewater.