

# 气质联用法检测煤气化废水中酚类化合物

理雪源\*, 韦丹青

(辽宁大唐国际阜新煤制天然气有限责任公司, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:**鲁奇加压气化废水中含有大量酚类化合物,分析酚类物质种类和含量对处理这类废水有指导意义。通过将水样溶于丙酮,使用无水硫酸钠小柱除去丙酮溶液中水分的方法对水样进行处理,前处理方法简单方便。使用GC-MS定性分析水样中酚类,并建立了8种酚类目标物的定量分析方法。结果表明,在0.2~20 mg/L的范围内线性良好,回收率在72%~105%之间,相对标准偏差( $n=3$ )为1.4%~7.9%。该方法简单可靠,适用于测定煤气化废水中酚类物质的含量。

**关键词:**废水;酚类化合物;GC-MS;分析方法

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0187-02

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.047

## Determination of phenolic compounds in wastewater of coal gasification by Gas Chromatography-Mass Spectrometer

LI Xue-yuan\*, WEI Dan-qing

(Liaoning Datang International Fuxin Coal-To-SNG Co., Ltd., Fuxin 123000, China)

**Abstract:** The wastewater of coal gasification contains lots of phenolic compounds. The analysis and quantitative detection of phenolic compounds are of guiding significance to deal with this wastewater. A simple pretreatment method is employed to dispose the water samples, which use acetone to dissolve the water samples and pillar loaded of anhydrous sodium sulfate to remove the water in the liquid. Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) is then used to qualitatively analyze phenolic compounds in the water samples. The quantitative analysis method for 8 phenolic compounds is established as well. The linearity within the scope of 0.2 - 20 mg/L is good. The recoveries are between 72% - 105% with the RSDs in the range of 1.4% - 8.9%. This method is simple and reliable, which is suitable for the determination of phenolic compounds in wastewater of coal gasification.

**Key words:** wastewater; phenolic compounds; GC-MS; analytical method

现代煤化工项目中煤的气化是重要的工艺,其中鲁奇加压气化是比较成熟的气化工艺。气化产生的洗气废水含有酚氨等高浓度难降解有机污染物,这类废水中的酚类化合物组成复杂,危害大,影响范围广。美国EPA的129项优先控制污染物中有11项是酚类化合物<sup>[1]</sup>,我国水中优先控制污染物黑名单中酚类化合物也有6项<sup>[2]</sup>。含酚废水的处理是国内煤化工行业中的重大课题之一<sup>[3]</sup>,分析酚水组成和含量对酚回收和废水处理等工艺有参考和指导意义。目前酚类的常用测定方法有溴量法、分光光度法、气相色谱法<sup>[4-6]</sup>,但存在着前处理复杂,测定流程繁琐等问题。

利用丙酮和水互溶的性质,将酚水样加入到丙酮溶剂中,混合均匀后通过自制的无水硫酸钠小柱除去水分,并使用丙酮洗脱,得到含目标物的丙酮溶液,直接进GC-MS分析。克服了传统的液液萃取方法萃取效率不高,操作时间长,消耗较多有机溶剂等缺点。前处理方法简单方便,可以对煤气化酚水中主要的8种酚类物质同时检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

岛津GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪,色谱柱

Rtx-5MS(30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m)。丙酮(色谱纯);无水硫酸钠(分析纯,使用前650 $^{\circ}$ C灼烧4 h);酚类化合物:苯酚、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、2,4-二甲苯酚、2,3-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、4-乙基苯酚、邻苯二酚。

### 1.2 GCMS 分析参数

GC参数:进样口温度为150 $^{\circ}$ C,氦气作载气,流速为0.8 mL/min,1:5分流进样,柱温起始温度为60 $^{\circ}$ C,保持1 min,5 $^{\circ}$ C/min升至150 $^{\circ}$ C保持2 min。

MS参数:EI离子源,Scan模式下扫描范围 $m/z$  = 35~250,溶剂延迟2.5 min,扫描时间3~16 min。SIM模式下质谱条件如表1所示。

表1 SIM模式质谱条件

开始时 间/min	结束时 间/min	扫描速 度/s	参考离子 $m/z$
6.21	7.72	0.30	94,66,65
7.72	10.51	0.30	108,107,79
10.51	13.78	0.30	107,122,121,77,110,64,63

### 1.3 酚水样品前处理

为了将样品中的酚类物质提取出来,采用直接将样品与丙酮混合,再除去混合溶液中水分的方法。实际样品为某煤制天然气公司酚氨回收装置入口酚

水。由于样品含酚类浓度较高,应少量取样。

取 0.20 mL 样品,加入到 5 mL 丙酮中,混合均匀。使用自制的无水硫酸钠小柱:在 10 mL 注射器内部底层铺一层玻璃纤维滤膜,加入 2 g 经处理过的无水硫酸钠,在上面再加一层玻璃纤维滤膜,用 5 mL 丙酮冲洗小柱进行预清洗。将上述酚水混合溶液分次加入到小柱中,并用丙酮清洗小柱,定容至 25 mL,待检测。上述步骤的目的是将水样中的目标物转移至有机溶剂丙酮中,并除去水分,同时稀释了样品。

#### 1.4 样品定性分析

煤气化产生酚水中的酚类物质种类较多、含量复杂,用质谱检测器对酚水样进行定性。在 Scan 扫描模式下得到总离子色谱图如图 1 所示。通过对含量较高的 8 个目标物进行质谱谱图对比,确定样品成分。8 个主要目标物组成及其保留时间如表 2 所示。

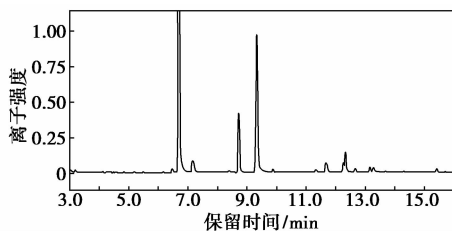


图 1 8 种酚类物质的 GC-MS 的总离子色谱图

表 2 8 种酚类物质的保留时间、线性范围、线性方程

组分	保留时间 $t_R/\text{min}$	线性范围 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	线性方程	$r$
苯酚	6.708	0.2 ~ 20	$Y = 49240.55X + 8521.48$	0.9984
2-甲基苯酚	8.733	0.2 ~ 20	$Y = 34243.13X - 9629.82$	0.9991
3-甲基苯酚	9.342	0.2 ~ 20	$Y = 39226.66X - 6877.61$	0.9986
2,4-二甲基苯酚	11.675	0.2 ~ 20	$Y = 18587.34X - 5678.98$	0.9973
4-乙基苯酚	12.267	0.2 ~ 20	$Y = 19847.78X - 9275.86$	0.9979
2,3-二甲苯酚	12.342	0.2 ~ 20	$Y = 10785.24X - 7427.28$	0.9987
3,4-二甲苯酚	13.167	0.2 ~ 20	$Y = 11972.57X - 2453.49$	0.9982
邻苯二酚	13.283	0.2 ~ 20	$Y = 5776.95X - 3185.78$	0.9993

#### 1.5 定量分析

在定性分析的 GCMS 方法基础上建立 SIM 扫描方法,并配制 8 种酚类系列混合标准溶液,质量浓度别为 0.2、1.5、10、20 mg/L。以峰面积定量,得到标准曲线,如表 2 所示。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 前处理方法的优化

为使方法简单可靠,对前处理方法进行了优化,参考实际样品质量浓度范围,配置了 8 种酚类物质

的空白加标溶液,各种酚类化合物的质量浓度为 200 mg/L。对取样量和无水硫酸钠用量进行了优化,当所取水样量 > 0.4 mL 时,所需要的无水硫酸钠较多,且峰形变宽严重,综合考虑取样量为 0.2 mL。分别使用 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 g 无水硫酸钠对样品脱水,发现当无水硫酸钠 < 1.5 g 时,无法将水分脱除完全,使部分酚类物质无法转移至丙酮溶剂中,且会有柱流失的现象,使用大于 3.0 g 无水硫酸钠时回收率降低,所以使用 2.0 g 无水硫酸钠。

#### 2.2 方法可靠性

对空白水样采用标准加入法,添加质量浓度为 25、100、200 mg/L,所得回收率和相对标准偏差如表 3 所示( $n=3$ )。各目标物的加标回收率和相对标准偏差均良好,说明此样品前处理分析方法可靠。

表 3 8 种酚类物质的回收率和相对标准偏差 ( $n=3$ )

化合物	回收率/%	RSD/%
苯酚	81.4 ~ 87.0	2.8 ~ 5.7
2-甲基苯酚	84.2 ~ 96.7	2.7 ~ 7.9
3-甲基苯酚	73.9 ~ 85.2	1.4 ~ 6.7
2,4-二甲基苯酚	72.5 ~ 86.3	6.0 ~ 7.4
4-乙基苯酚	73.2 ~ 83.9	2.1 ~ 4.2
2,3-二甲苯酚	76.4 ~ 86.6	6.3 ~ 7.2
3,4-二甲苯酚	74.3 ~ 87.5	3.2 ~ 6.1
邻苯二酚	94.8 ~ 104.3	2.9 ~ 4.0

## 3 结论

为了分析水样中酚类物质,将水样与丙酮溶剂互溶,使用无水硫酸钠小柱除去样品中水分,建立了丙酮提取水样中酚类物质,气相色谱质谱联用仪同时检测 8 类酚类物质的分析方法。该方法前处理方便快捷,可靠性好,适用于含酚废水中酚类物质的测定。

#### 参考文献

- [1] 田芹,江林,王丽平. 水体中挥发酚测定中的流动注射分光光度法研究进展[J]. 岩矿测试,2010,(2):161-168.
- [2] 奚稼轩. 固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物[J]. 环境监测管理与技术,2004,(2):235-236.
- [3] 余振江. 煤气化过程高浓度酚氨污水化工处理流程开发、模拟与工业实施[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [4] 高超,王启山,夏海燕. 水体中酚类化合物测定方法的研究现状[J]. 天津化工,2010,(4):41-42.
- [5] 朱霞. 水体中挥发酚类测定方法的比较[J]. 青海环境,2008,(2):84-87.
- [6] 佟柏龄,李新纪,徐维并. 衍生化预处理-气相色谱法测定水中酚类污染物[J]. 岩矿测试,1994,(4):293-297. ■