

# 气相色谱-质谱法分析腈纶聚合废水中的有机组分

李凌波, 韩丛碧, 周艳红

(中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

## Identification of Organic Components in Polyacrylonitrile Wastewater by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LI Ling-bo, HAN Cong-bi, ZHOU Yan-hong

(Environmental Protection Department, Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals SINOPEC,  
Fushun 113001, China)

**Abstract:** Organic components in polyacrylonitrile(PAN) wastewater were extracted with chloroform. The extracts were analyzed by GC/MS after drying and concentration. The higher relative abundance was identified for low molecular weight nitriles, 2,2'-dithiobis-ethanol, tributyl phosphate and phthalates.

**Key words:** GC/MS; organic components; polyacrylonitrile(PAN); wastewater

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0241-03

腈纶废水处理一直是困扰我国腈纶工业的难题, 目前采用的生化处理工艺难以达标排放, 在研的多种物化和生化组合处理工艺工业应用前景不明朗。对该废水的认识也多基于 COD、有机氮等综合性指标或工艺反应推测, 难以有效地指导废水处理实践。本工作研究了某腈纶厂较难处理的聚合废水中有机物组成, 以期提高该废水处理工艺研究的针对性。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器及试剂

Thermo DSQ 气相色谱-质谱联用仪: 美国 ThermoFisher Scientific 公司产品; 三氯甲烷(农残级): J.T.Baker 公司产品; 无水硫酸钠(分析纯): 国药集团化学试剂有限公司产品, 用前 600 °C 处理 8 h。

#### 1.2 样品采集与预处理

样品取自某腈纶厂(湿法工艺)聚合装置废水, 分别按如下程序萃取: 1) 300 mL 水样用三氯甲烷分别在  $\text{pH} \geq 12$  ( $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调) 和  $\text{pH} \leq 2$  (1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调) 各萃取 3 次, 每次三氯甲烷用量为 30 mL, 合并萃取液; 2) 300 mL 水样直接用三氯甲烷萃取 3 次, 每次三氯甲烷用量为 30 mL, 合并萃取液。2 种萃取液分别经无水硫酸钠脱水后, KD 浓缩至 1 mL, 用 GC/MS 分析。

#### 1.3 气相色谱-质谱分析

色谱柱 1: TR-5ms 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ ; 柱温 40 °C 保持 2 min, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 280 °C, 保持 10 min; 气化室 280 °C; 传输线 200 °C。色谱柱 2: TR-Wax 330 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ ; 柱温 40 °C 保持 2 min, 以  $7 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 250 °C, 保持 20 min; 气化室 260 °C; 传输线 200 °C。载气 (He) 流速  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 不分流进样 0.8  $\mu\text{L}$ 。EI 源, 离子源温度 200 °C, 电子倍增器电压 1 090 V, 全扫描, 扫描范围  $m/z$  35~500, 色谱柱 1 灯丝延迟 4.8 min, 色谱柱 2 灯丝延迟 6.8 min。

## 2 结果与讨论

该废水的 COD 和  $BOD_5$  分别为  $987 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $178 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $BOD_5/\text{COD}=0.18$ , 废水中有机物大部分难生化降解; TOC 为  $422 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其中可被  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤去除的 TOC 仅占 2.8%, 说明废水中有机物基本为溶解性的。该废水四氯化碳总萃取物仅为  $2.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 说明废水中有机物极性较强, 难以被四氯化碳萃取, 因此选用极性较强的三氯甲烷萃取。比较了 2 种萃取方式: 1) 不调 pH, 直接萃取 3 次, 合并萃取液; 2) 分别在  $\text{pH} \geq 12$  和  $\text{pH} \leq 2$  各萃取 3 次, 合并萃取液。2 种萃取液的 GC/MS (色谱柱 2) 分析结果示于图 1, 从中可发现 2 种萃取方式的 TIC 图在保留时间 20 min 以后类似, 20 min 前差异较大。直接萃取液 TIC 保留时间 13.96 min 的较强峰在调节 pH 萃取液中消失, 调节 pH 萃取液 20 min 前的峰大部分未出现在直接萃取液 TIC 中, 调节 pH 萃取可能使废水中部分有机物分解或水解, 鉴于该废水酸性及碱性有机物含量较低, 采用不调 pH 的直接萃取方式。分别用弱极性 (TR-5ms) 和极性 (TR-Wax) 色谱柱定性分析了腈纶聚合废水三氯甲烷萃取物, 结果分别示于表 1 和图 2。该废水三氯甲烷萃取物中相对含量较高的有机物包括 2-甲基-3-氧代丁腈, 1-甲基-1-硫代乙酰-联氨, 3-(2-羟基乙硫基)-丙腈, 2,2'-二硫二乙醇, 磷酸三丁酯, 2-亚甲基-4-甲基-戊二腈及邻苯二甲酸酯等。由于有机物在三氯甲烷和废水间分配系数存在差异, 三氯甲烷萃取物中的相对含量不能代表废水中的相对含量。极性色谱柱的分离较好, 鉴定出的组分数多于非极性色谱柱。

表 1 腈纶聚合废水中可萃取有机组分的 GC/MS 定性结果

Table 1 Identification of extractable organic components in PAN wastewater by GC/MS

| 序号 | 化合物名称          | 保留时间/min |        | 序号 | 化合物名称            | 保留时间/min |        |
|----|----------------|----------|--------|----|------------------|----------|--------|
|    |                | Th-5ms   | Th-wax |    |                  | Th-5ms   | Th-wax |
| 1  | 3-戊烯-2-酮       | 5.37     | 7.93   | 34 | 十九烷              | 21.91    | 21.62  |
| 2  | 2-甲基丙酸         | 5.42     |        | 35 | 邻苯二甲酸二异丁酯        | 22.25    | 31.43  |
| 3  | $\beta$ -羟基乙硫醇 | 5.64     | 15.40  | 36 | 邻苯二甲酸二丁酯         | 22.76    | 32.35  |
| 4  | 乙酸异丁酯          | 5.85     |        | 37 | 邻苯二甲酸二异辛酯        | 28.28    | 40.93  |
| 5  | 乙酰胺            | 5.99     | 19.81  | 38 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯  | 28.39    |        |
| 6  | 碳酸二乙酯          | 6.10     | 7.53   | 39 | 异丁醇              |          | 7.17   |
| 7  | 2-羟基丙腈         | 6.26     |        | 40 | 2-丁烯腈            |          | 7.34   |
| 8  | 2-甲基-3-氧代丁腈    | 7.18     | 13.96  | 41 | 3-戊烯-2-醇         |          | 8.75   |
| 9  | 3-羟基丙腈         | 7.34     | 22.86  | 42 | 2-丁烯-1-醇         |          | 9.50   |
| 10 | 草酸丁丙酯          | 8.94     |        | 43 | 1,1-二甲基-3-氯丙醇    |          | 11.20  |
| 11 | 丁二腈            | 9.93     | 26.27  | 44 | 3-羟基-2-丁酮        |          | 11.26  |
| 12 | 二乙胺基甲酰氯        | 10.15    | 14.51  | 45 | 3-亚甲基-环戊腈        |          | 11.45  |
| 13 | 2-乙基-1-己醇      | 10.47    | 14.99  | 46 | 2-己醇             |          | 11.66  |
| 14 | 2,3,4-三氯-2-丁烯腈 | 10.53    |        | 47 | 乙酸- $\beta$ -氯乙酯 |          | 11.89  |
| 15 | 丙腈             | 10.91    |        | 48 | 十四烷              |          | 13.07  |
| 16 | 1-甲基-2-吡咯烷酮    | 10.97    |        | 49 | 4-羟基-2-戊酮        |          | 14.64  |
| 17 | 1-甲基-1-硫代乙酰-联氨 | 11.31    | 23.10  | 50 | 乙酸               |          | 14.73  |
| 18 | 硫醇基乙酸乙酯        | 11.40    |        | 51 | 苯甲醛              |          | 15.86  |
| 19 | 草乙酸            | 11.89    | 26.59  | 52 | 3-甲基-十四烷         |          | 15.92  |
| 20 | 3,3'-氧二丙腈      | 12.16    | 25.51  | 53 | 四氢噻吩-3-酮         |          | 16.59  |
| 21 | 1,6-己二醇        | 12.45    | 25.38  | 54 | 十六烷              |          | 16.73  |
| 22 | 2-乙酰-2-甲基四氢呋喃  | 12.83    | 23.54  | 55 | 2,6,10-三甲基十五烷    |          | 17.02  |
| 23 | 萘              | 13.50    |        | 56 | 2,6,10-三甲基十六烷    |          | 17.81  |
| 24 | 4-甲基吡啶         | 14.46    | 31.11  | 57 | 3-甲硫基-丙腈         |          | 19.18  |

续表:

|    |                  |       |       |    |                  |       |
|----|------------------|-------|-------|----|------------------|-------|
| 25 | 3-(2-羟基乙硫基)-丙腈   | 15.65 | 32.01 | 58 | 2-(2-丁氧乙氧基)乙醇    | 20.30 |
| 26 | (2-氯乙基)(2-羟基基)二硫 | 16.75 |       | 59 | 丙烯酰胺             | 22.51 |
| 27 | 2,2'-二硫二乙醇       | 16.99 | 34.76 | 60 | 亚甲基戊二腈           | 24.25 |
| 28 | 十五烷              | 17.32 | 14.97 | 61 | $\alpha$ -硫醇乙酸乙酯 | 24.33 |
| 29 | 磷酸三丁酯            | 17.53 | 21.94 | 62 | 1,3-二硫戊环-2-酮     | 24.52 |
| 30 | 2-亚甲基-4-甲基-戊二腈   | 18.19 | 39.81 | 63 | 十六烷酸             | 35.31 |
| 31 | 十七烷              | 19.73 | 18.45 | 64 | 3,3'-硫二丙腈        | 35.82 |
| 32 | 十八烷              | 20.84 | 20.07 | 65 | 十八烷酸             | 39.87 |
| 33 | 2,6,10,14-四甲基十六烷 | 20.89 | 19.59 |    |                  |       |

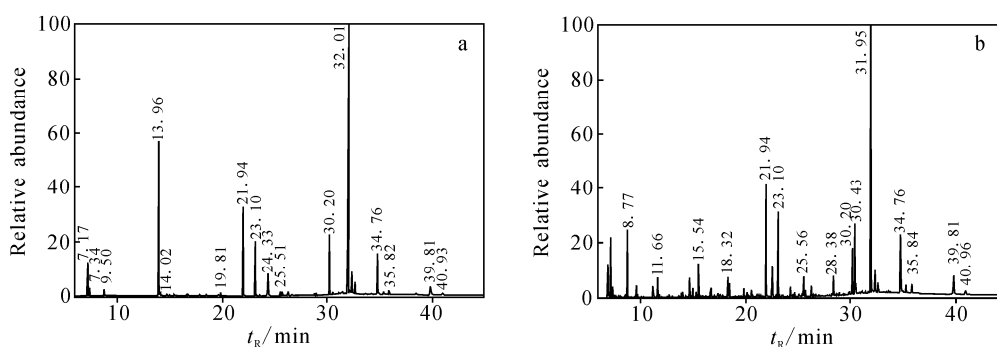


图 1 腈纶聚合废水在不同萃取条件得到的可萃取有机组分总离子流色谱图

a. 不调节废水 pH 得到的萃取物; b. 废水分别在  $\text{pH} \geq 12$  和  $\text{pH} \leq 2$  条件下萃取的合并萃取物

Fig.1 Total ion chromatogram of extractable organic components in PAN wastewater

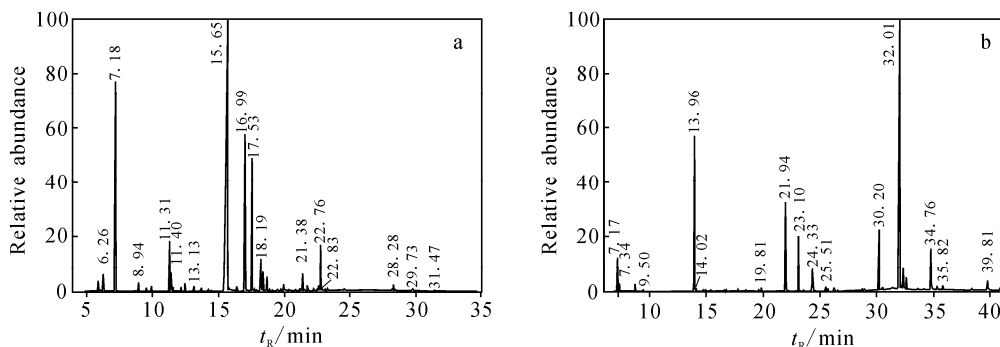
a. extracts without pH adjustment; b. combined extracts under  $\text{pH} \geq 12$  and  $\text{pH} \leq 2$ 

图 2 腈纶聚合废水可萃取有机组分用不同色谱柱分析的总离子流色谱图

a. TR-5ms 色谱柱; b. TR-Wax 色谱柱

Fig.2 Total ion chromatogram of extractable organic components in PAN wastewater

a. TR-5ms column; b. TR-Wax column

### 3 小结

腈纶聚合废水三氯甲烷可萃取的有机组分主要为小分子腈类, 二硫二乙醇, 磷酸三丁酯及邻苯二甲酸酯类。该废水中极性有机物含量较高, 适于三氯甲烷萃取和极性色谱柱 GC/MS 分析。