

离子色谱法测定工业废水中甲酸根、 乙酸根和氯离子

才 凤*, 贾宏新

(辽宁省食品检验检测院, 沈阳 110015)

摘 要: **目的** 建立离子色谱法测定工业废水中甲酸、乙酸和氯离子的方法。**方法** 用离子色谱法检测, 外标法定量, 以 NaOH 为淋洗液梯度洗脱, 经 IonpacAS11_HC 型分析柱, 流速 1 mL/min, 柱温和检测池温度为 30 °C。**结果** 甲酸、乙酸和氯离子在 0.05~10.0 mg/L 线性关系良好($r > 0.9994$); 方法检出限为 0.02~0.05 mg/L。本方法在添加水平分别为 0.05、1.0、2.0 mg/L 时, 加标回收率为 91.8%~95.8%, 相对标准偏差为 2.35%~5.34%, 检出限为 0.02~0.05 mg/L。**结论** 本方法准确、专属、灵敏, 所需样品量小, 操作简便可靠。

关键词: 离子色谱法; 甲酸; 乙酸; 氯离子

Determination of formate, acetate and chloride in industrial wastewater by ion chromatography

CAI Feng*, JIA Hong-Xin

(Liaoning Institute for Food Control, Shenyang 110015, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of formic acid, acetic acid and chloride in industrial wastewater by ion chromatography. **Methods** It was detected by Ion chromatography detection, quantified by external standard, eluted with NaOH as eluent gradient, and passed through a IonpacAS11_HC type analytical column at a flow rate of 1 mL / min. The temperature of column and temperature detection cell temperature was 30 °C. **Results** The linear relationship between formic acid, acetic acid and chloride ions was 0.05–10.0 mg/L ($r > 0.9994$). The detection limit of the method was 0.02–0.05 mg/L. When the addition levels were 0.05, 1.0, and 2.0 mg/L, the recoveries of the standard were 91.8% to 95.8%, the relative standard deviations were 2.35% to 5.34%, and the detection limits were 0.02 to 0.05 mg/L. **Conclusion** This method is accurate, exclusive and sensitive, requires a small amount of sample, is easy to operate and reliable.

KEY WORDS: ion chromatography; formic acid; acetic acid; the chloride ion

1 引 言

水是人类赖以生存的资源, 在生产和生活中水中含有很多常见的对人体或多或少有害的无机阴离子。甲酸根、乙酸根和氯离子都是水和废水中常见的无机阴离子。工业废水可能渗透到地下水, 污染地下水, 渗入土壤, 造成土

壤污染, 影响植物和土壤中微生物的生长, 有毒有害物质会被动植物的摄食和吸收作用残留在体内, 而后通过食物链到达人体内, 对人体造成危害。工业废水中常规阴离子监测的项目有氟、硝酸根、硫酸根等, 除了这些阴离子外, 还有一些阴离子对大气降水的酸度有影响, 比如甲酸根、乙酸根酸性较强, 易挥发, 容易产生环境纠纷^[1]。

*通讯作者: 才凤, 高级工程师, 主要研究方向为药品、保健食品和食品质量研究。E-mail: 311cf03@163.com

*Corresponding author: CAI Feng, Senior Engineer, Liaoning Institute for Food Control, Shenyang 110015, China. E-mail: 311cf03@163.com

目前,测定甲酸和乙酸等有机酸的方法有气相色谱法^[2]、液相色谱法^[3]、离子色谱法等^[4-8]。气相色谱法是测定有机酸的常用方法^[9-11],但常需衍生处理,操作繁琐,准确率低。测定氯离子测定方法有滴定法、紫外分光光度法、离子色谱法等^[12-16]。离子色谱法可以同时测定多种无机和有机阴离子,是一种理想的阴离子检测方法。利用甲酸、乙酸的强极性和容易转变为离子的特征,以低电导的OH⁻为淋洗液,能较好的测定废水中的甲酸、乙酸。本研究对离子色谱法测定废水中甲酸、乙酸和氯离子进行研究,以期为今后研究同时测定食品中甲酸、乙酸和氯化物提供参考。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

ICS-5000 离子色谱仪、电导检测器、IonpacAS11_HC 型分析柱、AERS500 4 mm 自动再生抑制器、AG11-HC 保护柱(美国戴安公司)。

50%NaOH 溶液(色谱级);甲酸、乙酸标准储备液(1000 μg/mL)(美国 O2Si 公司);1000 μg/mL Cl⁻标准溶液(GBW(E)080520,全国化工标准物质委员会标准物质研究中心);实验用水为一级水。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

混合标准中间液:分别准确量取 1.0 mL 甲酸标准储备液、1.0 mL 乙酸标准储备液、1.0 mL Cl⁻标准储备液,置于同一 20 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,制成甲酸、乙酸和 Cl⁻浓度均为 50 mg/L 的混合标准中间液,4 °C 保存。

混合标准工作溶液:依需要配制适当浓度的混合标准工作液,临用新制。

2.2.2 样品处理

工业废水样品经采集后过 0.22 μm 微孔滤膜过滤,可直接进行色谱分析。如果不能立即分析,密封放置 4 °C 冰箱冷藏保存。

2.2.3 色谱条件

色谱柱: Dionex IonPacTMAS11-HC(4 mm×250 mm, 9.0 μm)。流动相: A 为 100 mmol/L NaOH, B 为水。流速: 1.0 mL/min。柱温: 30 °C。进样量: 25 μL。梯度洗脱(表 1)程序见表 1。

3 结果与分析

3.1 色谱分离柱和淋洗液浓度选择

用电导检测器分析甲酸根、乙酸根和氯离子时,采用适宜的分析柱和淋洗液浓度,对于样品的分离至关重要。IonpacAS11-HC 阴离子交换柱,其柱容量极高,易于洗脱,有利于复杂样品成分分析。淋洗液的选择系数影响样品分离,甲酸和乙酸为弱保留离子,用弱的淋洗离子就可以很

好的分离甲酸和乙酸,对于 AS11-HC 来说,采用 NaOH 为淋洗液较为合适。淋洗液浓度变化可改变甲酸根、乙酸根和氯离子的保留时间和分离度,当淋洗液(NaOH)浓度增加时甲酸根、乙酸根和氯离子的保留时间减小,当淋洗液(NaOH)浓度 5 mmol/L 时,甲酸根和乙酸根分不开,降低淋洗液。当淋洗液(NaOH)浓度 2 mmol/L 时,达到基线分离,与干扰离子分开,达到预期样品分析的目的。因此,选择 IonpacAS11-HC 分离柱,2 mmol/L NaOH 溶液作为淋洗液,梯度洗脱进行废水中甲酸、乙酸和氯离子的分析测定。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	2.0	98
21	2.0	98
30	60	40
35	60	40
35.1	2.0	98
38	2.0	98

3.2 淋洗液流速对分析的影响

为使甲酸、乙酸和氯离子较好的分离,可以降低淋洗液的流速,但流速越小,分析时间越长,为兼顾分离度和保留时间的需要,选择流速 0.8、1.0 和 1.3 mL/min 进行测定,流速 0.8 mL/min 时,氯离子出峰时间太长,且峰形不好;流速 1.3 mL/min 时,甲酸根和乙酸根分离度 < 1.5,不符合要求。因此选用流速 1.0 mL/min,在此条件下,甲酸、乙酸和氯离子的保留时间分别为 14.673、11.043、26.720 min,达到基线分离。图谱见图 1。

3.3 标准曲线及线性范围

分别配制甲酸、乙酸和氯离子浓度为 0.10、0.50、1.0、5.0、10.0 mg/L 的标准系列,用峰面积的电信号 μs(Y)与质量浓度 mg/L(X)建立标准曲线方程。标准曲线方程见表 2。

由表 2 可看出,峰面积与质量浓度之间有良好的线性关系。

3.4 方法检测限

通过测定一系列浓度的甲酸根、乙酸根和氯离子对照品确定检测限(信噪比 S/N=3),经计算甲酸根检测限为 0.02 mg/L,乙酸根检测限 0.05 mg/L,氯离子检测限 0.02 mg/L。

3.5 精密度和回收率依据

GB/T27404 实验室质量规范 食品理化检测^[17]中回收率要求,取 18 份空白水溶液,分别添加甲酸根、乙酸根和氯离子对照品溶液 0.05、1.0、3.0 mg/L 加标样品各 6 份,用此样品进行精密度和回收率的分析测定,经计算,方法的平均变异系数分别为 5.34%、3.01%和 2.35%,平均回收率分别为 91.8%、95.2%和 95.8%。结果见表 3。

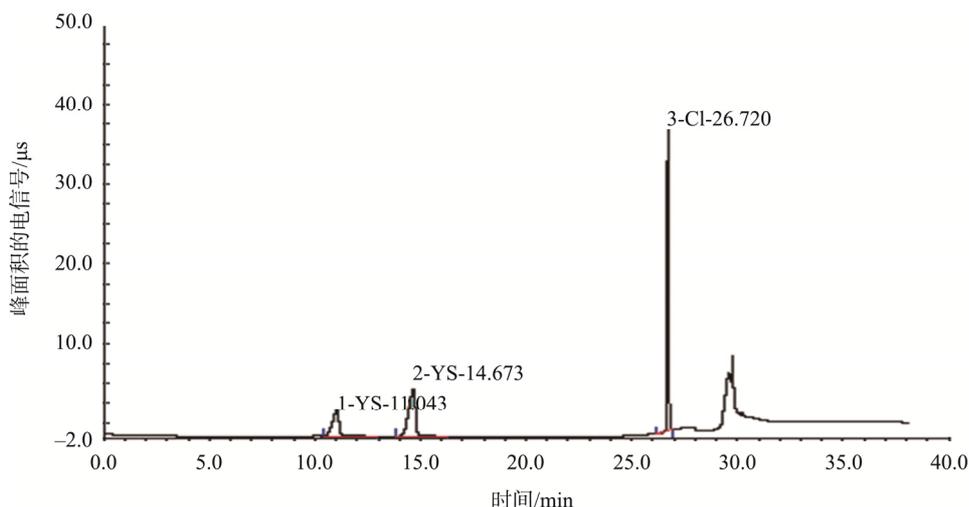


图 1 甲酸根、乙酸根和氯离子色谱峰

Fig.1 The chromatographic peaks of formic acid root, acetic acid root and chloride ion

表 2 甲酸、乙酸和氯离子标准曲线
Table 2 standard curves of formic acid, acetic acid and chloride ions

标准品	曲线线性范围/(mg/L)	标准曲线	相关系数
甲酸	0.05~10.0	$Y=0.214176X-0.00486$	0.9999
乙酸	0.05~10.0	$Y=0.115396X-0.00709$	0.9998
氯离子	0.05~10.0	$Y=0.324042X-0.04322$	0.9994

表 3 样品回收率、精密度
Table 3 Sample recovery and precision

标准物质	0.05 mg/L		1.0 mg/L		2.0 mg/L	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
氯离子	92.1	2.71	97.0	2.36	98.4	1.98
甲酸根	90.2	6.24	91.7	5.69	93.5	4.09
乙酸根	91.6	3.44	96.2	2.71	97.8	2.88

3.6 实际样品测定

用本方法测定某废液中的甲酸、乙酸和氯离子,因样品浓度超出曲线范围,将样品稀释 10 倍后进样,平行进样二次,最终结果见表 4。

表 4 样品结果
Table 4 Sample results

测定项目	氯离子/(mg/L)	甲酸根/(mg/L)	乙酸根/(mg/L)
样 A	61.29	3.9	3.62
样 B	40.52	0.63	2.20
样 C	52.32	1.24	1.66
样 D	27.48	2.21	2.0

实测结果进一步表明,本方法可以用于监测废液中甲酸、乙酸和氯离子。

4 结 论

利用离子交换色谱柱分离甲酸、乙酸和氯离子及其干扰离子,电导检测器检测。结果表明,采用本方法测定的分离度良好,其具有较高的准确度、精密度和良好的线性关系。它具有成本低廉,操作简单快速、准确的特点,是一种切实可行的分析方法。

参考文献

- [1] 刘秦, 赵蕊, 王焕英. 梯度淋洗离子色谱法测定降水中甲酸根离子含量[J]. 北方环境, 2012, 24(4): 181-183.
Liu Q, Zhao R, Wang HY. Gradient leaching ion chromatography for determination of methylate ion in precipitation [J]. Northern Environ, 2012, 24(4): 181-183.
- [2] 王韦岗, 唐双双, 陆源. 气相色谱法测定食品中 12 种有机酸[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 11(53): 1313-1317.
Wang WG, Tang SS, Lu Y. Determination of 12 kinds of organic acids in food by gas chromatography [J]. Phys Chem Inspect Chem Branch, 2017, 11(53): 1313-1317.
- [3] 徐泽峰. 反相液相色谱法测定循环水中的微量甲酸与乙酸[J]. 检测与分析, 2016, 36(1): 76-79.
Xu ZF. Determination of trace formic acid and acetic acid in circulating water by reversed-phase liquid chromatography [J]. Detect Anal, 2016, 36(1): 76-79.
- [4] 邓立群. 离子色谱法测定化工废水中的甲酸、乙酸和丙酸[J]. 环境科学导刊, 2014, 33(6): 92-94.
Deng LQ. Determination of formic acid, acetic acid and propionic acid in chemical wastewater by ion chromatography [J]. Environ Sci Guid, 2014, 33(6): 92-94.
- [5] 吕立群. 离子色谱法测定大气降水中氟离子、乙酸、甲酸、氯离子、硝酸根和硫酸根离子[J]. 中国环境监测, 2011, 5(27): 21-23.

- Lv LQ. Determination of fluorine ion, acetic acid, formic acid, chloride ion, nitrate and sulfate ion in meteoric water by ion chromatography [J]. *Chin Environ Monitor*, 2011, 5(27): 21–23.
- [6] 钱宇红, 邱燕. 离子色谱法测定废气中的甲酸和乙酸[J]. 干旱环境监测, 2006, 20(2): 121–123.
- Qian YH, Qiu Y. Determination of formic acid and acetic acid in waste gas by ion chromatography [J]. *Monitor Arid Environ*, 2006, 20(2): 121–123.
- [7] 林燕春. 用离子色谱法测定环境样品中甲酸、乙酸、草酸[J]. 分析测试学报, 2000, 19(2): 83–85.
- Lin YC. Determination of formic acid, acetic acid and oxalic acid in environmental samples by ion chromatography [J]. *J Anal Test*, 2000, 19(2): 83–85.
- [8] 张文华, 李玲, 郑国华, 等. 离子色谱法测定大气降水中甲酸和乙酸的不确定度研究[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(9): 61–63.
- Zhang WH, Li L, Zheng GH, *et al.* Uncertainty of determination of formic acid and acetic acid in meteoric water by ion chromatography [J]. *Metrolog Measur Technol*, 2011, 38(9): 61–63.
- [9] 陈冰, 肖珊美, 温正如. 气相色谱法测定环境空气中的微量乙酸[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 1252–1279.
- Chen B, Xiao SM, Wen ZR. Determination of trace acetic acid in ambient air by gas chromatography [J]. *Spectrosc Lab*, 2012, 29(2): 1252–1279.
- [10] 蒋次清, 胡守毅, 李忠, 等. 微波辅助衍生化-气相色谱法测定烟草中非挥发性有机酸[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(4): 392–394.
- Jiang CQ, Hu SY, Li Z, *et al.* Determination of non-volatile organic acids in tobacco by microwave assisted derivatization and gas chromatography [J]. *Phys Chem Test Chem Sub Vol*, 2011, 47(4): 392–394.
- [11] 张霞, 刘志华, 杨光宇. 固相萃取富集/气相色谱法测定烟草中的 9 种有机酸[J]. 分析测试学报, 2014, 33(5): 545–550.
- Zhang X, Liu ZH, Yang GY. Determination of 9 organic acids in tobacco by solid phase extraction/gas chromatography [J]. *J Anal Test*, 2014, 33(5): 545–550.
- [12] 向俊, 尚云涛. 离子色谱法在水质分析中的应用研究进展[J]. 环境与发展, 2014, 4(6): 203–224.
- Xiang J, Shang YT. Application of ion chromatography in water quality analysis [J]. *Environ Dev*, 2014, 4(6): 203–224.
- [13] 张宁, 郭德立. 硝酸银滴定法测定水中氯离子含量的方法[J]. 山东交通科技, 2016, (6): 93–94.
- Zhang N, Guo DL. Determination of chlorine ion content in water by silver nitrate titration [J]. *Shandong Jiaotong Sci Technol*, 2016, (6): 93–94.
- [14] 周少玲, 张永. 各种氯离子含量测定方法的适用性探讨剂新方法的提出[J]. 热力发电, 2008, 37(7): 75–77.
- Zhou SL, Zhang Y. Discussion on the applicability of various chloride ion content determination methods and the proposal of new agent method [J]. *Therm Power Gener*, 2008, 37(7): 75–77.
- [15] 郝志宁. 水中氯离子的测定方法及其研究进展[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(5): 162–164.
- Hao ZN. Determination method of chlorine ion in water and its research progress [J]. *Environ Sci Manag*, 2016, 41(5): 162–164.
- [16] 夏新, 曾珍英, 张建辉, 等. 离子色谱法测定水中氯化物监测质量控制指标研究[J]. 干旱环境监测, 2011, 25(3): 167–170.
- Xia X, Zeng ZY, Zhang JH, *et al.* Study on quality control index of chloride monitoring in water by ion chromatography [J]. *Drought Environ Monitor*, 2011, 25(3): 167–170.
- [17] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Laboratory quality control specifications-Food physical and chemical testing [S].

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介

才 凤, 研究生, 高级工程师, 主要研究方向为药品、保健食品和食品质量研究。
E-mail: 311cf03@163.com