

离子色谱测定反渗透膜中的阴离子及丙酸

焦霞

(安徽皖仪科技股份有限公司 合肥 230088)

摘要:建立了反渗透膜中阴离子测定的离子色谱方法.采用淋洗液定容, 超声萃取的方法对样品进行前处理, 大容量阴离子交换分离柱分离, 抑制型电导检测器检测。 F^- 、丙酸、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的线性范围分别为 0.02~2.0 mg/L, 0.10-10 mg/L, 0.01~1.0 mg/L, 和 0.20-20 mg/L。线性相关系数分别为 0.9998, 0.9999, 0.9993 和 0.9997。相对标准偏差在 0.41~1.42%之间, 加标回收率在 87~102%之间。该方法简便快捷, 准确可靠, 适用于反渗透膜生产过程中对阴离子的限量控制。

关键词: 离子色谱, 反渗透 (RO) 膜, 阴离子

引言

反渗透膜技术具有净化率高、成本低和环境友好等优点, 使得它在近几十年的时间里发展非常迅速, 已经广泛应用于海水和苦咸水淡化、纯水和超纯水制备和废水处理等领域^[1-3]。因此国家对反渗透膜技术的研究很重视, 并将其列为科技部计划中的关键课题研究中。经过近 30 年的研究开发, 我国在反渗透膜技术领域取得了重大突破。在膜制作的过程中通常要引入单体和进行化学改性, 一些离子型物质如磺酸基、丙酸、氯化物等被引入了制作工艺中。在反渗透膜的应用中, 尤其是纯水和超纯水制备中, 离子型物质的存在影响纯水和超纯水的质量, 因此有必要对反透膜表面中的离子型物质进行检测, 并严格控制膜的制作工艺, 从而可以更好地发挥反透膜的作用。对反透膜表面的离子型物质的检测, 目前还没查阅到相关文献资料。本文建立了离子色谱电导检测反透膜中的离子型物质的方法, 可以实现膜制作过程中对离子型物质的限量控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WY-IC6200 型离子色谱仪(安徽皖仪科技股份有限公司); WY-1自再生抑制器(安徽皖仪科技股份有限公司); WY电导检测器(安徽皖仪科技股份有限公司); WY-Anion-1阴离子分析柱 (250 mm × 4.6 mm i.d.); 分析天平 (BS 224 S, Sartorius), 数控超声波清洗器 (JK-100B型, 合肥金尼克机械制造有限公司), 超纯水机 (安徽皖仪科技股份有限公司)。0.45 μm 微孔滤膜 (艾杰尔科技有限公司), 碳酸钠 (基准试剂, 国药集团有限公司), 氟化钠 (优级纯, 国药集团有限公司), 氯化钾 (优级纯, 国药集团有限公司) 丙酸钠 (分析纯, 国药集团有限公司) 硫酸钠 (优级纯, 国药集团有限公司)

实验室用水经超纯水机处理。反渗透膜样品为市场上购买产品。

1.2 色谱条件

WY-Anion-1 阴离子分析柱 (250 mm × 4.6 mm i.d.), 柱温 45℃; 以 3.6 mmol/L 碳酸钠为淋洗液进行淋洗, 抑制电流为 40 mA, 流速为 0.8 ml/min; 电导检测池温度为 25℃; 进样体积 50 μL , 峰面积定量。

1.3 溶液的配制

3.6 mmol/L Na_2CO_3 : 用分析天平精确称取 0.7632 g 的碳酸钠基准试剂定容至 2000 mL, 摇匀。

1.4 样品的处理

精确称取反渗透膜样品 0.7415g，用专用剪刀将样品剪成细条状，置于 50mL 样品瓶中，加入 25mL 二次去离子水，摇匀浸泡 20 min，室温下超声处理 30 min，过 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，进入离子色谱进行分析。

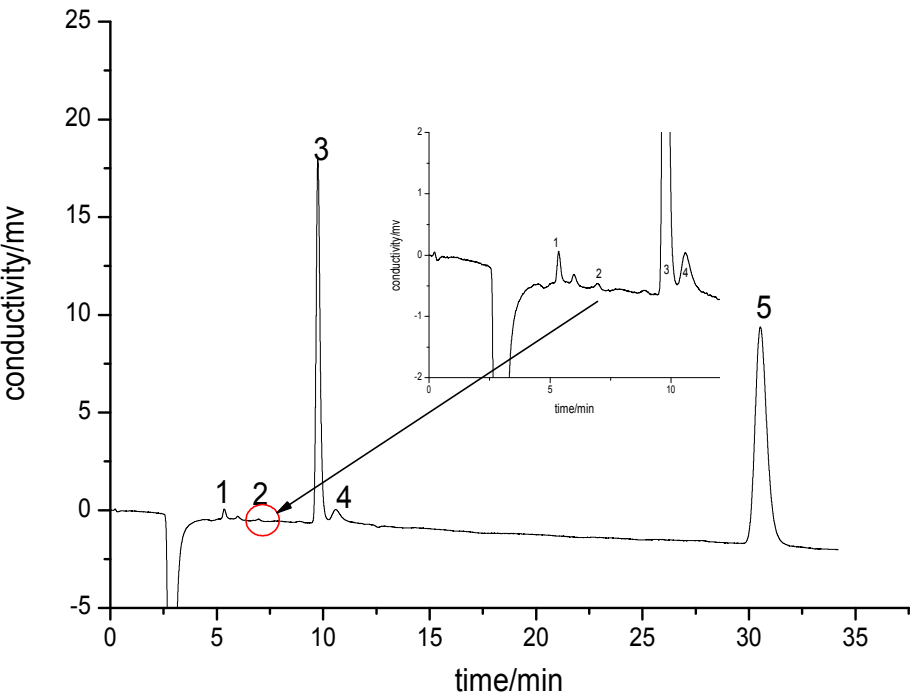
2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

由于反渗透膜在制作工艺中用到的原料复杂，除了常规无机盐需要检测外，还有小分子的有机酸，因此需要选择一款高容量的离子色谱交换柱，实现小分子有机酸与常规阴离子的分离，从而保证检测过程的定性和定量准确。本实验选用WY-Anion-1阴离子分析柱，小分子有机酸与常规阴离子的分离比较理想。

2.2 方法的检出限和线性关系

在 1.2 的色谱条件下反渗透膜的离子色谱图如图 1。本文采用保留时间定性，外标法定量。



反渗透膜样品离子色谱图

Ion chromatogram of reverse osmosis membrane

色谱峰：1.氟离子 2.丙酸 3.氯离子 4.未知峰 5.硫酸根

用标准储备液分别配制不同浓度的混合阴离子和丙酸标准溶液，在 1.2 的色谱条件下进行测定，并对各离子的标准峰面积与对应离子的浓度绘制标准曲线。得到标准曲线及相关系数如表 1 所示。

表 1 各种阴离子及丙酸的标准曲线、相关系数、线性范围及检测限

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges, and detection limits(LOD) of these anions

Analytes	Linear equation	Correlation coefficient of (r)	Linear range of anion (mg/L)	Detection limit (mg /L)
F ⁻	y = 5.07e+ 005x – 2922	0.9998	0.02~2.0	0.002
丙酸	y = 8.249e+004x -3.197e+004	0.9999	0.1~10	0.05
Cl ⁻	y = 3.55e+006x – 4.344e+004	0.9993	0.01~1.0	0.005
SO ₄ ²⁻	y = 2.649e+005x – 4.344e+004	0.9997	0.2~20	0.01

y: Area(峰面积)； x: Concentration (浓度): mg /L

2.3 重线性和回收率

准确称取样品 1.0000g，平行测定 5 次，根据检测结果计算其相对标准偏差，分别为 F⁻ 0.56%、Cl⁻ 0.41 %、SO₄²⁻ 0.67 %、丙酸 1.42%。表明，该方法的精密度较好，符合要求。

如表 2 加入一定量待测样品测定方法的回收率，准确称取样品 1.0000g，平行测定 3 次，加入一定量的 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、丙酸，测定其含量，计算其加标回收率结果见表 2。由表 2 所示 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、丙酸的加标回收率在 87~102%，表明该方法准确可靠，可用于反渗透膜中阴离子及丙酸的定量分析。

表 2 样品中添加 4 种离子的加标回收率
Table 2 recoveries of these anions in samples

analyte	Original (mg/L)	Added (mg/L)	Found (mg/L)	Recovery %	RSD/ %, n=3
F ⁻	0.0146	0.01	0.0223	90.65	2.94
丙酸	0.25	0.2	0.391	87.0	3.19
Cl ⁻	0.08	0.1	0.178	98.8	1.45
SO ₄ ²⁻	1.86	2.0	0.394	102	2.51

2.3 样品分析

采用本方法分析了 10 种反渗透膜样品中的 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、丙酸。结果表明，F⁻的含量在 0.03~7.45 ug/g 之间、Cl⁻的含量在 1.65~5.70 ug/g 之间、SO₄²⁻的含量在 12.6~85.3 ug/g 之间、丙酸的含量在 0.12~5.0ug/g 之间。这些离子含量换算公式如下：

$$m=C \cdot V \cdot 1000 / M$$

其中 m 表示每克反渗透膜中该离子的含量（μg/g），C 表示处理后的反渗透膜水样中该离子的浓度（mg/L），V 表示反渗透膜样品定容体积（L），M 表示称取样品的重量（g）

3 结语

本文建立了离子色谱电导检测同时分析 10 种反渗透膜样品中 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、丙酸的方法。经方法学考察，该方法具有较高的重复性和灵敏度，回收率满足要求，适用于反渗透膜中 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、丙酸的批量检测。

参考文献

[1] 李国东，王薇，李凤娟等,反渗透膜的研究进展，高分子通报，2010，第 7 期：37~41..
[2] 许骏，王志，王纪孝等，反渗透膜技术研究和应用进展，化学工业与工程，2010,27（4）：351~357..
[3] 张菊青，靳玉川，王小敏，反渗透膜在高纯水制备中的应用，氯碱工业，2008,44（2）:41~42.

Determination of several Anions and propionic acid in Reverse Osmosis Membrane by Ion Chromatography

JiaoXia

(AnHui WanYi Science and Technology Co.,Ltd HeFei 230088)

Abstract: To establish a method for determination of several anions in reverse osmosis membrane. Samples were pre-treated by ultrasonic extraction with eluent and the resulting samples were injected into a high-capacity anion exchange separation column with suppressed conductivity detection . The linear ranges of anions(F⁻、propionic acid、Cl⁻ and SO₄²⁻) are 0.02~2.0 mg/L, 0.10-10 mg/L 0.01~1.0 mg/L and 0.20-20 mg/L respectively. The linearity correlation coefficients are 0.9998, 0.9999, 0.9993 and 0.9997 respectively. The relative standard deviation are between 0.41~1.42%. Recovery rates are between 87%~102%. The method could be simple, rapid, accurate and reliable, and suited for limited control of anions in the process of reverse osmosis membrane production.

Keywords: Ion Chromatography, Reverse Osmosis Membrane, Anions, propionic acid

