

离子色谱法测定制药废水中挥发性有机酸及无机阴离子

王强 王路光 王靖飞 李洪波

(河北省环境科学研究院,石家庄,050051)

摘要 建立了以 NaOH 为淋洗液、离子交换色谱柱为分析柱、用电导检测器进行检测的制药废水中有有机酸和无机阴离子的离子色谱分析方法。结果表明,在 28.0 min 内可以分离出废水中 8 种主要挥发性有机酸与无机阴离子。方法回收率为 85.9%~109.5%,相对标准偏差为 2.9%~10.9%。该法可用于青霉素生产废水、Vc 生产废水等制药废水中有有机酸和无机阴离子的快速、准确分析,结果令人满意。

关键词 离子色谱法 梯度淋洗 挥发性有机酸 无机阴离子 制药废水

1 前言

随着 2008 年 8 月 1 日新的《制药工业水污染物排放标准》正式实施,高浓度制药废水的处理已经成为环保工作者研究的热门课题。厌氧生物处理作为制药废水处理中最为经济有效的技术也受到越来越广泛的关注。厌氧处理前需要对废水的水质指标进行分析,避免其中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子浓度过高对厌氧细菌产生抑制作用。同时,挥发性有机酸(VFA)也是厌氧消化过程中另一项重要的监测指标。通过对有机酸含量进行分析,可以更准确的掌握厌氧消化过程的状况。

离子色谱法同时测定有机酸和无机阴离子已有报道^[1-4][HT],但应用在制药废水中还未见报道。本实验通过梯度淋洗方式,建立了同时测定乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等 8 种阴离子的方法。用此法对青霉素生产废水和 Vc 生产废水样品进行了分析,取得了较好的效果。

2 实验部分

2.1 仪器、设备及试剂

美国 Dionex 公司 DX-600 型离子色谱仪,包括 IonPac AS11 型分离柱、IonPac AG11 型保护柱、ASRS-ULTRA 抑制器、ED50 型电导检测器、GP50 梯度泵、PeakNet 6.0 软件。

Millipore 纯水器,Supelco 固相萃取装置,SPE-C18 型前处理柱,0.45 μm 过滤膜。

VFA 及 NO_2^- 的标准溶液均用分析纯标准样品配制成 1.0 mg/mL 的标准储备液,低温避光保存,再根据需要配制成各种质量浓度的标准使用液。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准样品购自北京标准物质研究所。

2.2 样品前处理方法

制药废水具有有机物含量高、成分复杂、悬浮性固体浓度高的特点。本实验所选择的青霉素和 Vc 生产废水均为经发酵过程后所产生的,含有蛋白质、糖类、醇类及残留溶酶等多种有机污染物。若直接进样,样品中的蛋白质、糖类等污染物会不可逆地吸附在 IC 色谱柱的固定相上,活性点被覆盖,将极大地降低柱效。因此,对于这类有机杂质含量较高的样品,必须经过适当的前处理才可进行分析。本实验中样品前处理过程主要分为以下步骤:

(1) 样品高速离心约 10.0~15.0 min (5000 r/min 以上),取上清液。样品中悬浮物浓度较高,青霉素废水 SS 为 300~3500 mg/L, Vc 废水为 300~1300 mg/L。通过离心,样品中悬浮性物质大大降低,避免了色谱柱的堵塞。

(2) 经 SPE-C18 柱及 0.45 μm 滤膜处理,稀释后进行分析。采用 C18 型前处理柱对样品进行处理,由于柱填料中不含阴、阳离子交换位点,不会保留离子性物质,但可以保留疏水性物质。将(1)中处理好的样品吸入注射器后与已活化的 SPE-C18 柱相连,流出液经 0.45 μm 滤膜过滤,稀释一定倍数后即可进行分析。对比发现,经 SPE-C18 处理后的

样品溶液澄清,而不经 SPE- C18 处理的样品溶液呈混浊状。主要是由于样品经过 SPE- C18 柱后,有机残留物被吸附在柱上,而分析物在 C18 柱上没有保留,直接流出。样品处理效果较好。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

试验所选用的 IonPac AS11 阴离子分析柱,填料为亲水的微孔薄壳型离子交换树脂,基核为乙基乙烯基苯/二乙烯基苯的聚合物,交联度为 55%,可兼容 100% 的有机(反相)溶剂。阴离子交换树脂的离子交换功能基是季铵基 - $N^+(ROH)_3$ ^[3]。有机酸含羧基,亲水性较强,可在 AS11 柱上得到较好的分离。选择合适的淋洗条件,无机阴离子可与有机酸同时分离。

3.2 淋洗液的选择

选用 NaOH 作为淋洗液,优点除了背景电导低之外,作梯度淋洗时无基线漂移,水负峰小,对提高方法的信噪比和灵敏度有利。

3.3 最佳梯度的选择

由于挥发性有机酸与无机阴离子和色谱柱固定相的亲合力往往有较大差异,若采用等度淋洗,会出现多种组分共淋洗或强保留组分无法洗脱的现象。而梯度淋洗法通过对淋洗液浓度的调整,使强保留组分能够更好更快的出峰,而不影响弱保留组分的分离,提高了分离度和选择性,故本实验采用梯度淋洗的方法。

本实验的重点在于提高较弱保留组分的分离度。通过逐渐提高淋洗液浓度,考察有机酸的洗脱情况。流速 1.50 mL/min,进样量 25 μ L,峰面积定量。实验发现,当淋洗液浓度为 1.4 ~ 3.2 mmol/L 时,乙酸、丙酸、丁酸、戊酸可实现分离,且峰形较好。 Cl^- 、 NO_2^- 则需要 4.0 ~ 5.0 mmol/L 的淋洗液浓度才可被洗脱,最强的保留组分 SO_4^{2-} 需要不低于 8.8 mmol/L 的淋洗液浓度才可被洗脱。可见,在某一物质的出峰时间给予最佳淋洗液浓度,将得到最佳的峰形、灵敏度及分离效果。

经实验,确定采用淋洗液浓度梯度程序,共分为 5 个步骤:(1) 0.0 ~ 2.0 min,用 0.5 mmol/L NaOH 平衡色谱柱,直至背景电导稳定;(2) 2.0 ~ 7.0 min,淋洗液 NaOH 浓度由 0.5 mmol/L 增加至 5.0 mmol/L,在此阶段乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、 Cl^- 、

NO_2^- 等弱保留组分实现分离;(3) 7.0 ~ 15.0 min,淋洗液 NaOH 浓度由 5.0 mmol/L 增加至 10.0 mmol/L,在此阶段 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 实现分离;(4) 15.0 ~ 20.0 min,淋洗液 NaOH 浓度由 10.0 mmol/L 降低至 0.5 mmol/L,清除在色谱柱系统中可能残存的样品组分;(5) 20.0 ~ 28.0 min,淋洗液 NaOH 浓度保持在 0.5 mmol/L,平衡色谱柱,结束分析。

在所选的最佳淋洗条件下,挥发性有机酸和无机阴离子分离效果较好,能够满足快速、准确的分析要求。图 1 为 8 种阴离子混合标准溶液的色谱图。

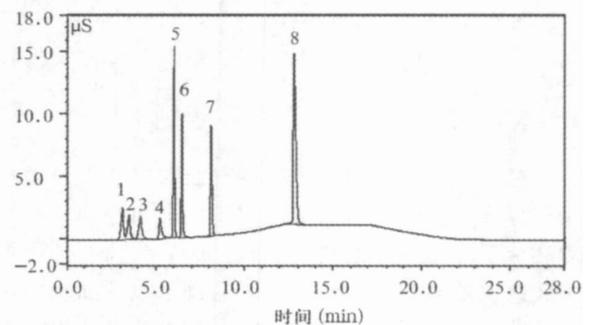


图 1 VFA 和无机阴离子混合标准溶液色谱图

1. 乙酸 2. 丙酸 3. 丁酸 4. 戊酸 5. Cl^- 6. NO_2^-
7. NO_3^- 8. SO_4^{2-}

3.4 线性范围、精密度及检出限

在所采用的色谱条件下,对 8 种有机酸和无机阴离子进行线性关系、检出限 ($S/N = 3$) 和重现性测定,结果列于表 1。从线性关系和检测限可以看出,在一定的浓度范围内,除了戊酸外,均具有良好线性,相关系数都在 0.99 以上,其中无机阴离子均达到 0.999 以上,检出限和重现性都良好。

3.5 废水样品分析及回收率

图 2 为青霉素废水样品稀释 500 倍后的色谱图,表 2 为废水中有机酸和无机阴离子的含量。结果表明,青霉素废水中含有的有机酸主要是乙酸和丙酸;主要无机阴离子为 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,其中 Cl^- 、 NO_3^- 浓度较低,而 SO_4^{2-} 含量较高,是厌氧处理过程中必须注意的影响因素。

为考察本方法的可靠性,采用标准加入法对废水中含有的有机酸和阴离子的回收率进行测定,结果列于表 3。从表 3 可以看出,除丙酸外,其他离子回收率在 85.8% ~ 109.5% 之间。

表 1 被测离子的线性范围、相关系数和相对标准偏差

被测物质	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数 r	RSD (n=5) (%)	检出限 (mg/L)
乙酸	1.0 ~ 10.0	$Y = 0.05666x - 0.00398$	0.9968	5.52	0.074
丙酸	1.0 ~ 10.0	$Y = 0.04034x + 0.00383$	0.9953	6.53	0.061
丁酸	1.0 ~ 10.0	$Y = 0.03370x - 0.00394$	0.9949	7.12	0.068
戊酸	1.0 ~ 10.0	$Y = 0.02546x - 0.00904$	0.9869	10.95	0.069
Cl^-	0.5 - 5.0	$Y = 0.16180x + 0.00273$	0.9991	3.30	0.019
NO_2^-	1.0 - 10.0	$Y = 0.99361x + 0.03732$	0.9992	3.10	0.047
NO_3^-	1.0 - 10.0	$Y = 0.08648x - 0.02187$	0.9999	2.98	0.030
SO_4^{2-}	2.0 - 20.0	$Y = 0.10931x + 0.09349$	0.9998	4.57	0.120

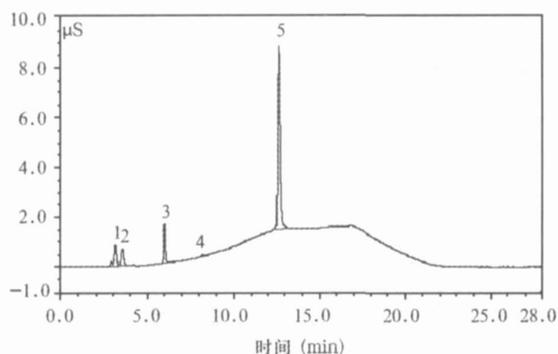


图 2 青霉素废水样品色谱图

1. 乙酸 2. 丙酸 3. Cl^- 4. NO_3^- 5. SO_4^{2-}

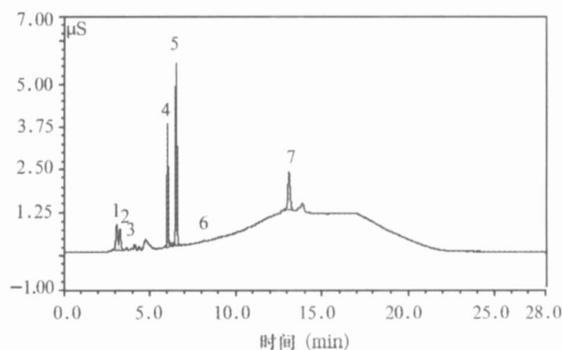
表 2 青霉素废水样品分析结果

被测物质	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
浓度 (mg/L)	2.97	3.26	-	-	0.32	-	0.05	7.70

表 3 青霉素废水加标回收率试验结果

被测物质	样品含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	加标回收率 (%)
乙酸	2.97	2.00	5.16	109.5
丙酸	3.26	2.00	4.83	78.5
丁酸	0.00	1.00	0.97	97.0
戊酸	0.00	1.00	0.99	99.0
Cl^-	0.32	1.50	1.79	98.0
NO_2^-	0.00	1.00	1.02	102.0
NO_3^-	0.05	1.00	0.91	85.8
SO_4^{2-}	7.70	10.00	17.99	102.9

采用相同的方法对 V_C 废水样品进行分析 (200 倍稀释), 色谱图见图 4。由图可以看出, V_C 废水成分相对复杂, 出现了许多未知峰, 根据试验需要并未全部定性。废水中被测物质浓度见表 4。 V_C 废水中有机酸主要以乙酸的形式存在, 丙酸、丁酸浓度较低, 无机阴离子以 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 为主, Cl^- 和 NO_3^- 浓度很低。

图 3 V_C 废水样品色谱图1. 乙酸 2. 丙酸 3. 丁酸 4. Cl^- 5. NO_2^- 6. NO_3^- 7. SO_4^{2-} 表 4 V_C 废水样品分析结果

被测物质	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸
浓度 (mg/L)	2.11	0.22	0.56	-
被测物质	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
浓度 (mg/L)	0.28	2.66	0.06	1.33

4 结论

本文采用 DX-600 型离子色谱仪, 确定了最佳梯度淋洗条件, 一次进样可同时分离乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等 8 种保留强弱不同的挥发性有机酸和无机阴离子。分离效果好, 回

收率高,操作简便。将此方法应用于青霉素废水和 V_C 生产废水实际样品测定,得到了满意的结果。

(11): 70-73

- 3 屈锋,刘克纳,牟世芬. 环境化学, 1995, 14(5): 466-470
- 4 周会. 色谱, 2001, 19(4): 353-355

参考文献

- 1 袁蕙,王瑛,庄国顺. 分析测试学报, 2003, 22(6): 11-14
- 2 刘玉芬,夏海涛,尹福军,孙冯超. 分析试验室, 2006, 25

收稿日期: 2009-01-05

Determination of volatile organic acids and inorganic anions in pharmaceutical wastewater by ion chromatography. Wang Qiang, Wang Luguang, Wang Jinfei, Li Hongbo (Hebei Provincial Academy of Environmental Sciences, Shijiazhuang, 050051)

An ion chromatographic method for simultaneous determination of volatile organic acids and inorganic anions in pharmaceutical wastewater was developed, using NaOH as eluent, ion exchange column for separation, and thermal conductivity detector for detection. Eight volatile organic acids and inorganic anions in pharmaceutical wastewater were separated in 28.0 min. The recoveries were 85.9% ~ 109.5% and RSDs were 2.9% ~ 10.9%. The method can be used for analysis of volatile organic acids and inorganic anions in wastewater in the production of penicillin and vitamin C.

赛默飞世尔三聚氰胺检测方法夺得 2009 荣格技术创新大奖

2009年7月2日,“2009荣格食品饮料业技术创新奖”颁奖典礼在上海淳大万丽酒店隆重举行。赛默飞世尔科技公司凭借三聚氰胺检测技术——LC-MC/MS 检测方法,一举夺得“食品安全类”技术创新大奖,也成为唯一一家上榜的科学仪器制造商。该奖项是全球著名工业资讯媒体荣格集团,自2005年创立技术创新奖以来,首次就食品安全技术设立的奖项,体现了荣格技术创新奖对食品工业社会责任承诺的重视,也是对2008至2009年度为中国食品安全乃至社会生活带来深刻影响的创新技术的肯定。

LC-MC/MS 检测方案,应用配有 Surveyor™ LC-MS 型液相泵和自动进样器的 Thermo Scientific TSQ Quantum 质谱仪。Thermo Scientific TSQ Quantum 三重四极杆质谱系统是唯—可以使用高度选择反应监测(H-SRM)模式的仪器,这种模式使动物组织等复杂样品的快速和有效分析更容易、更快捷。Thermo Scientific 的 LC-MS/MS 检测方法,得出的精密度值和准确度值,完全满足食品药品监督管理局关于分析方法建立和确证的指导原则与要求。另外,此方法与涡流技术相结合,提供了一套从样品制备到数据分析完全的解决方案,节省了科研工作者和政府检测机构工作人员的宝贵时间。

该方法是美国国家食品安全与技术中心检测三聚氰胺的主要方法,目前也被中国质量监督检验检疫总局(AQSIQ)及下属实验室作为参考方法。2008年下半年,国内关于婴幼儿奶粉中存在三聚氰胺的丑闻迅速引起全社会的高度关注,赛默飞世尔的技术团队也在48小时内迅速做出反应,以LC-MC/MS 检测方案帮助相关机构开发出检测牛奶和婴儿配方乳制品中三聚氰胺的检测方法。

自2009年1月起,由著名B2B工业资讯媒体出版商荣格贸易出版有限公司主办的“2009荣格食品饮料业技术创新奖”评选活动,吸引了国内外企业参加,经过来自中国食品工业协会、中国食品添加剂生产应用工业协会、中国食品发酵工业研究院、中国食品和包装机械工业协会、中国肉类食品综合研究中心、上海市冷冻食品协会、上海市精制食品协会等专业机构的专家评审团的严格评议,最终评选出了20项创新技术和27项具有代表性的创新产品。