

监测与评价

气相色谱法测定废水中6种挥发性脂肪酸含量

顾福权¹, 徐红娟¹, 柳展飞², 陈罡¹, 滕飞¹

(1.绍兴市水环境科学研究院有限公司, 浙江绍兴 312000; 2.杭州市萧山区环境保护局, 杭州萧山 311201)

摘要:挥发性脂肪酸(VFA)是厌氧消化过程的重要中间产物,在反应器运行中,出水VFA用作重要的控制指标。通过色谱条件探索将各种脂肪酸分离,同时研究了水样酸碱度,吸附等对测定的影响,进一步优化了废水中挥发性脂肪酸的测定。方法的检出限在0.99~1.77 mg/L,回收率在90.9%~102.7%之间,相对标准差(n=5)在1.3%~3.8%之间。

关键词:气相色谱;废水;挥发性脂肪酸

中图分类号:X820;0657.7+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2014)03-0062-03

CONTENT OF 6 VOLATILE FATTY ALIDI OF WASTEWATEI BY GAS CHROMATO GRAPHY C GC

GU Fu-quan¹, XU Hong-juan¹, LIU Zhan-fei², CHEN Gang¹, TENG Fei¹

(1. Shaoxing Water Environmental Science Reserld Instinte, Ltd, Shaoxing 312000, China;
2. Environmental Protection Bureau Of Xiaoshan District, Hangzhou 311201, China)

Abstract: VFA is an important intermediate material in anaerobic digestion. VFA is a major index during the process. Separating the fatty acid by chromatographic conditions, and studying how the water's PH, and adsorption influence the tests, it optimizes the test. Detection limits found were in the range of 0.99~1.77 mg·L⁻¹. Values of recovery found were ranged form 90.9%~102.7%, RSD's(n=5) range form 1.3%~3.8%.

Key word: gas chromatography; waste water; VFA

引言

挥发性脂肪酸(VFA)是厌氧消化过程中的重要中间产物。有机物质厌氧消化酸化阶段的主要产物就是挥发酸,甲烷菌主要利用挥发酸形成甲烷。酸化过程对挥发酸的监测可以很好的了解有机物质的降解进程,可以反映出甲烷菌的活跃程度或反应器的运行情况,较高的挥发酸浓度不仅对甲烷菌有抑制作用,对有机物质的降解也有反馈抑制作用,能强烈地影响生物营养物质(氮和

磷)的去除过程^[1,2]。所以,在厌氧消化中,挥发酸是一个非常重要的监测指标^[3]。目前在使用有滴定法,分光光度法和气相色谱法。但滴定法和分光光度法都只能测定总量,并且干扰因素比较多,不利于精确分析^[4,5];国内报道气相直接测定挥发酸水溶液需30 min测一个样,否则结果不准确^[6-8]。使用合适的气相色谱毛细管柱,优化条件后在13 min内可以对每种脂肪酸进行有效分离且定量准确度和精密度均较好。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

安捷伦 6890 气相色谱仪(氢火焰检测器), 色谱柱(DB-FFAP30m×0.25mm×0.25μm)。

乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、异戊酸、戊酸(纯物质 chemservice)、甲酸和硫酸。

1.2 试验步骤

1.2.1 标准样品制备

各称取 1.0000 g 标准物质, 用 5% 的甲酸纯水溶液定容到 100 mL 容量瓶中, 混匀, 得标准储备液(10000 mg/L), 该储备液在冰箱中可保存 1a。临用时, 稀释制备 1000 mg/L 的标准使用液, 分别取 0.5, 1.0, 3.0, 6.0, 10.0 mL 使用液到 100 mL 容量瓶中, 定容混匀, 该曲线浓度分别为 5, 10, 30, 60, 100 mg/L。定量分析采用外标法。

1.2.2 仪器工作条件

进样口温度 250℃; 柱温初始 80℃, 保持 5 min, 以 10℃/min 的速率升温, 最终达到 220℃, 保持 3 min; 检测器温度为 270℃; 载气流速为 1.5 ml/min; 进样量为 2 μL 分流比 20:1。

2 结果和讨论

2.1 样品 pH 调节对测定结果影响

一般来说, 碳原子数在 10 以下的脂肪酸大部分具有挥发性, 在测定中需控制 pH 保证测定准确性。必须用硫酸 6 mol/L 调节每个样 pH 值降至 3.5 以下。有研究表明 pH 在 4 以上, 由于挥发酸的解离度增大, 各脂肪酸的测定值将迅速降低^[9]。以 100 mg/L 乙酸水溶液为例, 在不同的 pH 情况下测定其实际浓度, 测定结果见图 1 所示。从图中可以看出当溶液的 pH 到达 3 以上, 乙酸水溶液中的乙酸将迅速解离, 当溶液的 pH 到达 6 以上, 乙酸水溶液中的乙酸几乎完全解离。所以在实际测定中必须对每个样品进行 pH 值测定和控制。

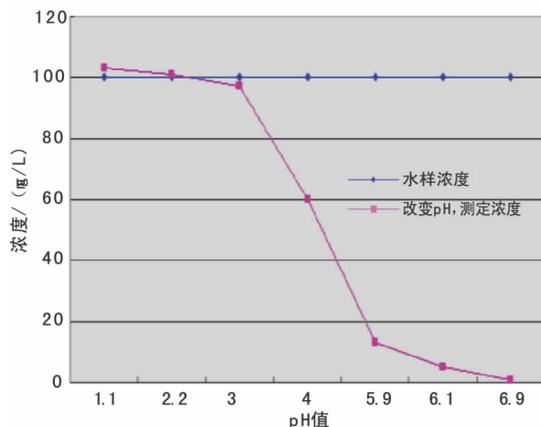


图1 相同浓度乙酸溶液在不同pH条件下的测定浓度

2.2 色谱检测拖尾问题

挥发酸由于其强极性, 容易产生拖尾。要消除拖尾, 一是要选择合适的极性柱(如 DB-FFAP), 二是采用程序升温法。采用极性柱能将挥发酸系列分离开, 采用程序升温, 能减少甚至消除拖尾。按照目前的方法和选用的柱子, 除丙酸有一些拖尾外, 其余物质均无明显拖尾。方法中 7 个挥发性脂肪酸标准样品的气相色谱测定如图 2 所示。

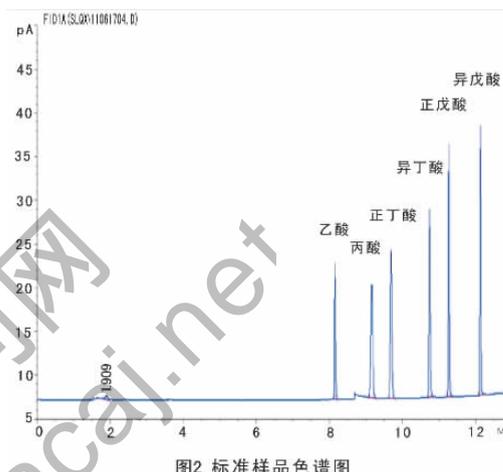


图2 标准样品色谱图

2.3 吸附和残留影响

挥发性脂肪酸是一种易吸附物质, 在实际检测中选择纯甲酸作为吸附占据剂, 因为甲酸的吸附性优于其他挥发性脂肪酸, 并且在气相色谱 FID 检测器上的响应几乎没有。在标准配制和样品处理阶段必须加入甲酸控制色谱柱和容器对目标挥发性脂肪酸的吸附。在标准配制中使用 5% 的甲酸溶液作为稀释用水, 在样品处理阶段在离心完成后, 先取 0.15 ml 甲酸再取 3 ml 上清液混匀测定。在测定完成后, 反复测定 5% 甲酸水溶液, 清洗进样针和色谱柱, 否则容易造成进样针堵塞和毛细管柱污染。由于分流衬管污染无法避免, 建议定期更换。

2.4 标准曲线及检出限

按试验方法对 6 中挥发性脂肪酸混合标准溶液进行测定, 6 种挥发性脂肪酸的质量浓度在 0.5~100 mg/L 线性范围内与其峰面积呈线性关系, 其线性回归方程、相关系数和检出限(10S/N)见表 1。

2.5 方法的精密度和回收率

按试验方法对高、低 2 种不同浓度的废水加标, 进行回收率和精密度测定, 结果见表 2。

由表 2 可以看出: 该方法的加标回收率在

90.9%~102.7%之间,相对标准差在1.3%~3.8%之间。

表1# 线性回归方程、相关系数和检出限

| 序号 | 组分 | 标准曲线 | 相关系数 | 检出限 $\rho/(mg/L)$ |
|----|-----|--------------------|--------|-------------------|
| 1 | 乙酸 | $y=0.4643x+0.5023$ | 0.9998 | 1.77 |
| 2 | 丙酸 | $y=0.8446x-1.7589$ | 0.9999 | 1.08 |
| 3 | 丁酸 | $y=0.8819x-0.0625$ | 0.9999 | 1.20 |
| 4 | 异丁酸 | $y=0.8209x-0.0934$ | 0.9999 | 1.14 |
| 5 | 异戊酸 | $y=0.9807x+0.4013$ | 0.9999 | 1.14 |
| 6 | 戊酸 | $y=0.9098x-0.1751$ | 0.9999 | 0.99 |

表2 方法的回收率与精密度(n=5)

| 组分 | 2mg/L | | 80mg/L | |
|-----|-------|-------|--------|-------|
| | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% |
| 乙酸 | 95.4 | 3.8 | 99.8 | 1.6 |
| 丙酸 | 90.9 | 2.6 | 100.0 | 1.3 |
| 丁酸 | 96.2 | 3.2 | 99.0 | 2.4 |
| 异丁酸 | 94.3 | 1.8 | 100.7 | 1.3 |
| 异戊酸 | 95.4 | 1.9 | 99.1 | 1.3 |
| 戊酸 | 102.7 | 2.0 | 99.8 | 1.3 |

2.6 样品的测定

取样品7 mL加入2滴6 mol/L硫酸使pH值降至3.0左右(用pH试纸粗测),在离心机上6000r/min离心25 min,取上层透明清液3 mL,加入0.15 mL浓甲酸,最终pH值为2.0左右(控制在3.0以下)。取水样在气相色谱上测定。

选取绍兴市水环境科学研究院有限公司污水生物处理工艺评价指标及检测方法的研究课题样品进行测定,ABR进水乙酸浓度为169.9 mg/L,丙

酸浓度为11.3 mg/L,其余未检出。

3 结论

使用气相色谱法测定挥发性脂肪酸简单、方便、有效。选用DB-FFAP柱对各种物质可以较好的分离,消除了拖尾带来的不良影响。方法线性较好,检出限、准确度和精密度均能满足检测要求。

参考文献

- [1] CHEN Y, RANDALL A A, MCCUE T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid [J]. Water Res, 2004, 38(1): 27-36.
- [2] TAKAI T, HIRATA A, YAMAUCHI K, et al. Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification denitrification activity in small scale anaerobic aerobic recirculation biofilm process [J]. Water Sci Technol, 1997, 35(6): 101-108.
- [3] VENKAT A M S, CANDRASEKHARA R N, KRISHNA P K, et al. Anaerobic treatment of complex chemical wastewater in a sequencing batch bio film reactor: process optimization and evaluation of factor interactions using the taguchi dynamic DOE methodology [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 90(6): 732-745.
- [4] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 314-315.
- [5] 王华, 卢培利, 艾海男, 等. 挥发性脂肪酸的滴定测量方法进展 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 47-50.
- [6] 沈培明, 陈正夫. 恶臭的评价与分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 208-209.
- [7] 刘艳玲. 气相色谱法分析厌氧反应器中的挥发性脂肪酸 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2003, 22(6): 31-34.
- [8] 冯琳. 顶空固相萃取-气相色谱法测定废水中挥发性脂肪酸 [J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(1): 86-88.
- [9] 陈庆今, 刘焕彬, 胡勇. 气相色谱测定厌氧消化液挥发性脂肪酸的快速法研究 [J]. 中国沼气, 2003, 21(4): 3-5.

煤炭工业技术委员会矿区环境保护专家委员会、中国煤炭学会环境保护专业委员会2014年学术研讨会征文通知已刊登在《能源环境保护》刊物2014年第二期上,请各位专家、委员按通知要求及征文内容尽快落实文章,也可动员有关人员撰写,会议时间、地点另行通知,谢谢支持。