

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.22.025

离子色谱法同时测定工业级乙酸钠和柠檬酸

项念念, 黄朝颜, 刘 煦, 曾香雪, 雍晓蕾, 佟 玲
(成都市排水有限责任公司, 四川 成都 610023)

摘 要: 建立了一种离子交换色谱法用于同时测定工业级乙酸钠和柠檬酸。选用 Melrose A Supp 5-250/4.0 型无机分析柱,以碳酸钠-碳酸氢钠混合溶液作为淋洗液,采用抑制型电导检测器进行检测。在该条件下,乙酸钠和柠檬酸分离度较高,且乙酸根和柠檬酸根在 1.00~20.0 mg/L 浓度范围内与其峰面积线性良好,相关系数均不低于 0.999,方法检出限为 0.15 mg/L,6 次重复测定结果的相对标准偏差 <5%,样品加标回收率为 98.0%~102%。与滴定检测方法相比,检测结果无显著差异。该离子色谱方法前处理操作更加简便,而且可以快速对样品中乙酸根和柠檬酸根进行定性定量分析,检测效率较滴定法提升 4 倍。该方法灵敏度高、操作简便、检测结果准确,可用于工业级乙酸钠和柠檬酸含量的检测。

关键词: 离子色谱; 乙酸钠; 柠檬酸

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)22-0150-05

Ion Chromatography for Simultaneous Determination of Industrial Grade Sodium Acetate and Citric Acid

XIANG Nian-nian, HUANG Zhao-yan, LIU Xu, ZENG Xiang-xue, YONG Xiao-lei,
TONG Ling

(Chengdu Drainage Co. Ltd., Chengdu 610023, China)

Abstract: This paper established a method for simultaneous determination of industrial grade sodium acetate and citric acid based on ion exchange chromatography. Acetate and citrate were separated on Melrose A Supp 5-250/4.0 inorganic analysis column with sodium carbonate and sodium bicarbonate solution as eluent and eventually determined by suppressed conductance detector. Under these conditions, the separation efficiency of sodium acetate and citric acid was high, and the peak area of acetate and citrate showed good linearity in the range of 1.00–20.0 mg/L, and the correlation coefficients was no less than 0.999. The detection limit of the method was 0.15 mg/L, the relative standard deviation of 6 repetitions was less than 5%, and the spiked recoveries were between 98.0% and 102%. Compared with titration detection method, there was no significant difference in detection results. And the pretreatment of this ion chromatography method was more simple, the qualitative and quantitative analysis of acetate and citrate in samples was more quickly, and the detection efficiency was increased by 4 times. The method is sensitive, easy to operate and accurate, which is suitable for the determination of industrial grade sodium acetate and citric acid.

Key words: ion chromatography; sodium acetate; citric acid

污水厂通常直接采购20%浓度的液体乙酸钠作为有机碳源用于总氮和硝酸盐氮的去除^[1]。柠檬酸可用作缓冲剂、络合剂、金属清洗剂等^[2],在污水厂常用40%的柠檬酸溶液作为清洗剂清洗MBR膜上的无机物或金属离子等物质。随着乙酸钠和柠檬酸在污水处理行业的大量使用,只有准确检测其中乙酸根和柠檬酸根含量才能保证工艺正常运行并控制成本消耗。检测方法主要有酸碱滴定法^[3-4]、分光光度法^[5-6]、离子色谱法^[7-8]、气相色谱法^[9]、液相色谱法^[10-11]等。国标法测定乙酸钠含量一般采用阳离子交换后氢氧化钠滴定或者高氯酸非水滴定,若样品中掺杂能够与阳离子交换树脂交换的其他物质(如氯化钠)或可与高氯酸直接发生反应的苯甲酸钠等,则在滴定反应中会被计入乙酸钠含量。同样,滴定法测定柠檬酸时样品中若掺杂有其他能够与氢氧化钠反应的物质(如盐酸等)则会被计入有效成分含量。滴定法主要针对较为纯净的化学试剂或食品添加剂,而对于工业用产品,因不少不良商家为牟取暴利,利用滴定法的低选择性向产品中掺杂其他杂质,针对于此,需采用选择性更好、结果更可靠的检测方法。离子色谱法分析有机阴离子,可通过选择恰当的分离方式、分离柱和检测方法来达到准确定性定量,相比气相色谱法测定有机酸需要进行衍生化、液相色谱法需固相萃取前处理,具备快速高效、前处理简单的优势。

按照全面质量管理要求,乙酸钠和柠檬酸作为直接影响污水处理效果的重要生产试剂,每车均应进行质量验收。笔者所在的企业中心化验室每天需要完成30~40个乙酸钠和6~10个柠檬酸样品的含量分析,若采用滴定法,需要2~3名化验人员专职进行乙酸钠和柠檬酸含量的检测,单个样品每个检测项目至少耗时1~2 h。为提升检测效率,满足生产药剂可快速投加使用的要求,笔者将乙酸钠和柠檬酸混合配制在一起再同时进行稀释、前处理,然后通过调节淋洗液浓度和流速,利用无机阴离子柱对样品进行分离检测,通过仪器自动进样器稀释,20 min内完成两种药剂含量的检测,两个样品同时检测耗时不足1 h,较滴定法检测效率提升4倍。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

离子色谱仪:万通881型,配备无机阴离子柱

A5(Metrosep A Supp 5-250/4.0)和Metrosep A Supp 5保护柱,MSM抑制器,采用0.5%硫酸溶液对抑制器进行再生,抑制性电导检测器和919型自动进样器。

实验用纯水为纯水机制备,电阻率18.2 MΩ·cm。分析时使用符合国家标准的分析纯试剂。所有溶液使用前抽滤,以去除其中的颗粒物和气泡,以免堵塞系统、色谱柱,进而降低柱效。

1.2 分析方法

在离子色谱分析方法中,淋洗液的组成、浓度以及淋洗液流速都会影响到样品内各组分的出峰和分离。本实验选取碳酸钠储备液和碳酸氢钠储备液配成不同组成和浓度的淋洗液,设置分析时间为35 min。先使用单一乙酸根标准样品和柠檬酸根标准样品进行定性实验,再配制含有乙酸根和柠檬酸根的混合标准样品进行定量实验,通过出峰情况来确定使乙酸根和柠檬酸根能够有效分离的最佳淋洗液的种类和浓度,以及最佳淋洗液流速。

实际工业级乙酸钠和柠檬酸样品的测定,是将样品进行适当稀释后过0.45 μm滤膜,在最佳淋洗液种类和浓度以及流速下上机测定。

2 结果与分析

2.1 淋洗液的选择

2.1.1 乙酸根定性

参考水中无机阴离子检测分析方法^[10]以及本实验仪器性能,配制3.2 mmol/L碳酸钠溶液作为淋洗液,配制含有50.0 mg/L乙酸根离子的标准样品注入离子色谱仪中,设置进样量为50 μL、定量环体积为250 μL、柱温箱温度35℃、流速0.7 mL/min,对乙酸根进行出峰检测,在该分析条件下乙酸根在6 min左右正常出峰。

向上述碳酸钠淋洗液中适当加入碳酸氢钠溶液,探究乙酸根出峰情况,结果见图1。

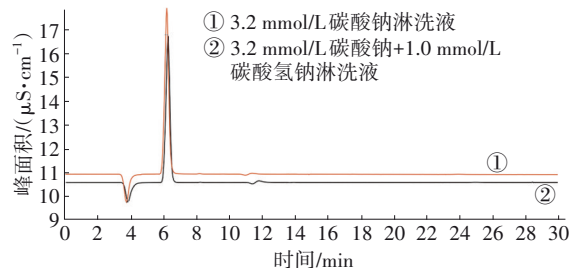


图1 乙酸根定性分析色谱图

Fig.1 Chromatogram for qualitative analysis of acetate

由图1可见,在碳酸钠淋洗液中加入碳酸氢钠对乙酸根出峰并未有明显改善,所以可单独选择3.2 mmol/L碳酸钠溶液作为乙酸根检测的淋洗液。

2.1.2 柠檬酸根定性

配制含有50.0 mg/L柠檬酸根离子的标准样品注入离子色谱仪中,设置进样量为50 μ L、定量环为250 μ L、柱温箱温度35 $^{\circ}$ C、流速0.7 mL/min,对柠檬酸根进行出峰检测。

首先配制3.2 mmol/L碳酸钠溶液作为淋洗液,此时在35 min内未检测到有离子出峰。适当增加碳酸钠淋洗液浓度,当碳酸钠浓度达到10 mmol/L时,由于抑制器内阳离子交换柱容量的限制,导致抑制器被穿透,从而失效使电导率突升,仪器失去检测能力,所以在15 min时切换抑制器,此时柠檬酸根会在30 min时出峰,继续增加碳酸钠浓度,抑制器被穿透的时间会提前,此时将切换抑制器的时间也提前,可以保证柠檬酸根在第二个抑制器被击穿前出峰。当碳酸钠浓度超过18 mmol/L时,两个抑制器的柱容量也不能保证柠檬酸根出峰。本实验条件下碳酸钠浓度在10~18 mmol/L范围内、第一个抑制器饱和之前切换至第二个抑制器,可保证柠檬酸根正常出峰。不同碳酸钠淋洗液下柠檬酸根

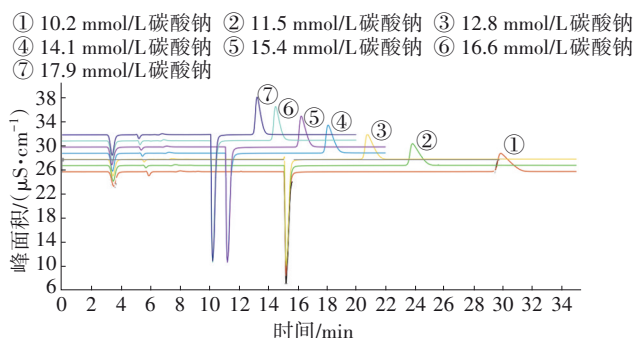


图2 不同碳酸钠淋洗液下柠檬酸根出峰情况

Fig.2 Peaking of citrate under different sodium carbonate eluents

本实验所用仪器柱压最大可承受15 MPa,为保证柱效及柱子使用寿命,一般实验过程中保证柱压低于12 MPa。随着碳酸钠浓度的增大,柠檬酸出峰时间会提前,但提前的幅度会越来越小,且随着碳酸钠浓度的增大,仪器柱压也越来越大,当碳酸钠浓度达到14.1 mmol/L时柱压达到11 MPa,考虑到后续实验加入碳酸氢钠、加大流速等都会增大柱

压,进一步损害交换柱寿命,故选择12.8 mmol/L碳酸钠开展后续实验。

在碳酸钠淋洗液中适当加入碳酸氢钠溶液,探索不同浓度碳酸氢钠(1、2、4、6 mmol/L)加入后对出峰情况的影响。实验发现,增加碳酸氢钠会适当增加柠檬酸根の出峰速度,但同时色谱柱的柱压也会不断增加,当碳酸氢钠浓度达到6 mmol/L时仪器会提示柱压过高。当碳酸氢钠浓度达到4 mmol/L时,在保证柱压不损坏柱子的同时淋洗效果基本达到最优。不同浓度碳酸钠和碳酸氢钠淋洗液下柠檬酸根出峰情况见图3。

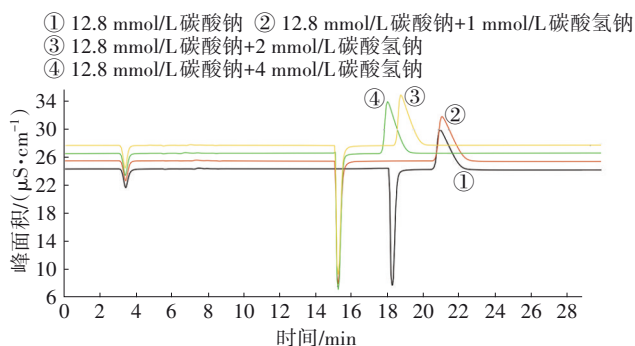


图3 不同碳酸钠碳酸氢钠淋洗液下柠檬酸根出峰情况

Fig.3 Peaking of citrate under different sodium carbonate and sodium bicarbonate eluents

综上,后续实验选择12.8 mmol/L碳酸钠+4 mmol/L碳酸氢钠作为淋洗液,15 min时切换抑制器,保证柠檬酸正常出峰。

2.1.3 乙酸根、柠檬酸根同时出峰

配制含有50.0 mg/L乙酸根离子和50.0 mg/L柠檬酸根离子的混合标准样品注入离子色谱仪中,进样量为50 μ L、定量环为250 μ L,以柠檬酸根出峰条件进行测试,此条件下乙酸根和柠檬酸根可以很好地分离。

2.2 淋洗速度的选择

淋洗速度主要影响待分离离子的保留时间,淋洗速度越快,乙酸根和柠檬酸根出峰越早,但同时柱压也会越大。本实验探索0.6~0.9 mL/min流速对实验的影响,当流速超过0.9 mL/min时仪器提示柱压过高,为保护仪器,同时保证出峰效果,选择0.7 mL/min的流速。优化条件下乙酸根和柠檬酸根的色谱图见图4,可见,此条件下乙酸根和柠檬酸根可有效分离,且在20 min内可完成一个样品的检测。

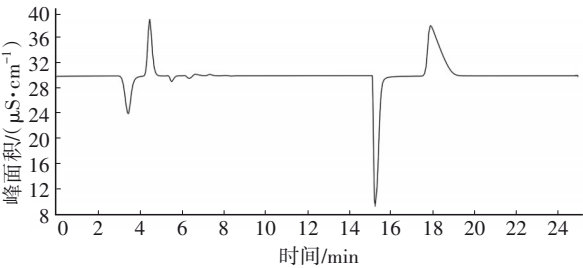


图4 乙酸根和柠檬酸根色谱图

Fig.4 Chromatograms of acetate and citrate

2.3 标准曲线和检出限

配制 50.0 mg/L 的乙酸根和柠檬酸根混合标准使用液,置于样品杯中,依次设置标准溶液进样量为 5、10、20、50、100 μL 进样,定量环体积为 250 μL,记录峰面积。以各离子的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

按照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》(GB/T 32465—2015),以实验用纯水为空白样品进行测定,未检出待测物质。用标准溶液配制 8 个平行待测样品,样品中约含乙酸根 0.500 mg/L、柠檬酸根 0.500 mg/L。测定待测样品,计算标准偏差及检出限,以 4 倍检出限作为测定下限,具体结果见表 1。

表 1 线性回归方程及检出限

Tab.1 Linear regression equation and detection limit

离子种类	线性方程	相关系数 <i>r</i>	线性范围/(mg·L ⁻¹)	检出限/(mg·L ⁻¹)
乙酸根	$A=4.39\times10^{-4}c+0.012$	0.999 7	1.00~20.0	0.15
柠檬酸根	$A=1.11\times10^{-3}c-0.062$	0.999 9	1.00~20.0	0.15

2.4 方法精密度和准确度

采用本方法对生产药剂乙酸钠和柠檬酸进行测定,各称取适量乙酸钠样品和柠檬酸样品于容量瓶中,纯水定容至 100.0 mL。根据样品浓度适当稀释后利用离子色谱分析仪,定量环 250 μL,进样量 50 μL 进行测定,得出峰面积,与工作曲线进行比较查得稀释后样品中乙酸根和柠檬酸根浓度。乙酸钠和柠檬酸含量按下式计算($n=6$):

$$w = \frac{c \times f \times V \times \frac{M_1}{M_2}}{m \times 1\,000} \times 100\% \tag{1}$$

式中: w 为样品中乙酸钠或柠檬酸含量,%; c 为仪器显示的样品中乙酸根或柠檬酸根浓度,mg/L; m 为称取乙酸钠样品或柠檬酸样品的质量,g; f 为样品

的稀释倍数; V 为称取样品后定容的体积,L; M_1 为乙酸钠的摩尔质量 82 g/mol 或柠檬酸的摩尔质量 192.13 g/mol; M_2 为乙酸根的摩尔质量 59 g/mol 或柠檬酸根的摩尔质量 191.13 g/mol。

向稀释后的样品中加入 1.00 mg 柠檬酸根离子和 1.00 mg 乙酸根离子,测定后计算回收率。平行样品相对标准偏差(RSD)及样品回收率结果见表 2。可见,方法精密度的 RSD<5%,加标回收率为 98.0%~102%。

表 2 方法精密度和准确度

Tab.2 Method precision and accuracy

离子种类	样品含量/%	加标量/mg	回收量/mg	回收率/%	RSD/%
乙酸根	22.36	1.00	1.02	102	1.6
柠檬酸根	44.30	1.00	0.98	98.0	1.1

2.5 与滴定分析方法的比较

使用本方法对工业级乙酸钠和柠檬酸进行测定,并与滴定分析方法的结果进行比对,结果见表 3。共检测 9 个工业级乙酸钠和 9 个工业级柠檬酸样品,检测结果均具有正态分布特质,将本法测定结果与现行滴定法结果进行显著性检验。当 $n=9$ 时,乙酸钠样品两种检测方法 $t=0.211, P=0.835>0.05$,柠檬酸样品两种检测方法 $t=0.539, P=0.597>0.05$,说明本法与国标法的测定结果无显著差异。表明使用该方法对实际样品进行检测,其结果与常规检测方法结果统一,可以进行相互替代验证。

表 3 实际样品检测结果

Tab.3 Actual sample test results %

样品	乙酸钠含量		柠檬酸含量	
	滴定法	离子色谱法	滴定法	离子色谱法
1	24.20	24.38	43.88	44.48
2	22.30	22.40	46.10	46.82
3	24.30	24.12	44.67	44.46
4	26.00	26.20	44.18	44.85
5	24.20	24.34	44.02	44.74
6	24.00	24.41	45.82	46.12
7	26.40	26.66	45.77	46.56
8	22.80	23.12	44.96	44.34
9	22.70	22.56	45.79	44.93

3 结论

本离子色谱法使用 Metrosep A Supp 5-250/4.0 无机阴离子柱、以碳酸钠-碳酸氢钠混合溶液为淋洗液、以电导检测器进行检测,可同时检测工业级

乙酸钠和柠檬酸中的乙酸钠和柠檬酸含量,可在20 min内完成两种离子的检测。方法检出限为0.15 mg/L,重复性实验相对标准偏差结果均在5%以下,加标回收率为98.0%~102%,说明该方法的准确度与精密度较好;该方法与传统滴定检测方法的测定结果无显著性差异,说明使用该方法对工业级样品进行检测,其结果与常规滴定方法结果统一,可以进行相互替代验证。

参考文献:

- [1] 耿亚楠,单素民,秦耀伟,等. 工业用乙酸钠测定方法的研究[J]. 辽宁化工,2020,49(8): 1046-1048.
GENG Yanan, SHAN Sumin, QIN Yaowei, *et al.* Study on determination method of sodium acetate for industrial use [J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, 49 (8) : 1046-1048(in Chinese).
- [2] 东玉武,孙建梅,王景明. 柠檬酸深加工产品的制法及用途[J]. 河北化工,2003(3):17-18.
DONG Yuwu, SUN Jianmei, WANG Jingming. Preparation and purpose of citric acid downstream product [J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2003(3):17-18(in Chinese).
- [3] 全国化学标准化技术委员会. 化学试剂 无水乙酸钠: GB/T 694—2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2015.
National Standardization Technical Committee of Chemical. Chemical Reagent—Sodium Acetate Anhydrous: GB/T 694—2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2015 (in Chinese).
- [4] 全国化学标准化技术委员会化学试剂分会. 化学试剂—水合柠檬酸(柠檬酸): GB/T 9855—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
Chemical Reagents Branch of National Standardization Technical Committee of Chemical. Chemical Reagent—Citric Acid Monohydrate: GB/T 9855—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [5] 陈娟华,孙燕. 比色法测定乙酸根离子含量[J]. 科技传播,2013(20):128.
CHEN Juanhua, SUN Yan. Colorimetric determination of acetate ion content [J]. Public Communication of Science & Technology, 2013(20): 128(in Chinese).
- [6] 薛超友,邱凌,郭俏,等. 沼液中乙酸含量比色测定法研究[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35 (5) : 476-482.
XUE Chaoyou, QIU Ling, GUO Qiao, *et al.* Determination of acetic acid in the biogas slurry by a colorimetric method [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2018, 35(5):476-482(in Chinese).
- [7] 王予,施文庄,高仁吉. 离子色谱法测定卷烟纸中的6种阴离子[J]. 安徽农业科技,2016,44(13): 89-91.
WANG Yu, SHI Wenzhuang, GAO Renji. Simultaneous determination of six anions in cigarette paper by ion chromatography [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(13):89-91(in Chinese).
- [8] 李宏鹏,王明森. 离子色谱仪单一无机阴离子柱同时测量水中无机阴离子和柠檬酸根[J]. 分析仪器,2020 (3):63-66.
LI Hongpeng, WANG Mingsen. Simultaneous determination of inorganic anions and citrate radical in water by ion chromatography [J]. Analytical Instrumentation, 2020(3):63-66(in Chinese).
- [9] 汤晓东,苏燕,张丽娜,等. GC-MS法分析烟用香精中10种有机酸[J]. 烟草科技,2021,54(4): 49-56.
TANG Xiaodong, SU Yan, ZHANG Lina, *et al.* Analysis of ten organic acids in tobacco flavors by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Tobacco Science & Technology, 2021, 54 (4) : 49-56 (in Chinese).
- [10] 李青松,杨志成,常薇,等. 一种用于测定豆制品中双乙酸钠含量的液相检测方法[J]. 中国食品添加剂, 2020,31(8):90-95.
LI Qingsong, YANG Zhicheng, CHANG Wei, *et al.* A method for the determination of sodium diacetate in bean products by high performance liquid chromatography [J]. China Food Additives, 2020, 31 (8) : 90-95 (in Chinese).
- [11] 鲁娜. 液相色谱法检测葡萄酒中柠檬酸的含量[J]. 食品安全导刊,2018(9):99.
LU Na. Determination of citric acid in wine by liquid chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2018 (9):99(in Chinese).

作者简介:项念念(1989—),女,湖北随州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为环境检测。

E-mail:841945777@qq.com

收稿日期:2022-10-18

修回日期:2022-11-17

(编辑:孔红春)