

# 反相高效液相色谱法测定工业高盐废水中含氟有机酸含量

杨先武<sup>1</sup>, 陈先进<sup>2</sup>, 李杰<sup>2</sup>, 侯昭胤<sup>1\*</sup>

(1. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江省化工研究院有限公司工程技术中心, 浙江 杭州 310023)

**摘要:**提出了反相高效液相色谱法同时测定高盐水体中三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸含量的方法, 确定部分全氟有机酸很难被重铬酸钾氧化。样品以水作溶剂进行稀释或溶解, 色谱柱为 SHIM-PACK VP-ODS C18 (4.6 mm×150 mm, 5 μm), 以乙腈和 40 mmol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=3.0) 为流动相进行梯度洗脱, 流速为 0.6 mL/min, 柱温为 50℃, 检测波长为 195 nm。各种含氟有机酸的线性相关系数  $R \geq 0.999 2$ , 线性范围为 2~1 000 μmol/L, 方法检出限在 0.002~0.01 μmol/L 之间, 回收率在 96.2%~109.4% 之间。

**关键词:**反相高效液相色谱法; 含氟有机酸; 工业高盐废水; 环保; COD

中图分类号: O657.72

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0233-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.053

## Determination of content of fluorine-containing organic acids in high salt industrial wastewater by reversed-phase high performance liquid chromatography

YANG Xian-wu<sup>1</sup>, CHEN Xian-jin<sup>2</sup>, LI Jie<sup>2</sup>, HOU Zhao-yin<sup>1\*</sup>

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Engineering Technology Center, Zhejiang Research Institute of Chemical Industry, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** A reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) method is developed to determine simultaneously trifluoroacetic acid, pentafluoropropionic acid and heptafluorobutyric acid in high salt wastewater. It is confirmed that some perfluoro organic acids are difficult to get oxidized by potassium dichromate. The sample is diluted or dissolved with water. The test is carried out on a SHIM-PACK VP-ODS C<sub>18</sub> column (4.6 mm×150 mm, 5 μm) with a column temperature at 50℃. Gradient elution is performed by using a mixture of acetonitrile and 40 mmol·L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=3.0) as the mobile phase with a flowing rate of 0.6 mL·min<sup>-1</sup>. The detection wavelength is set at 195 nm. The linear correlation coefficients for various fluorine-containing organic acids are no less than 0.999 2. The linear ranges are in 2~1 000 μmol·L<sup>-1</sup> and the detection limit is between 0.002 and 0.01 μmol·L<sup>-1</sup>. The recovery rate is in the range of 96.2%~109.4%.

**Key words:** reversed-phase high performance liquid chromatography; fluorine-containing organic acids; high-salt industrial wastewater; environmental protection; COD

目前, 国家拟定的化工企业污水排放标准中未明确含氟有机物的指标要求<sup>[1-3]</sup>, 主要通过化学需氧量 (COD)、总有机碳 (TOC) 及氟离子 (F<sup>-</sup>) 表征。而含氟有机物生产过程极易产生高浓度含盐废液, 如盐类氧化剂的反应体系<sup>[4]</sup>、氟化工段碱洗工艺、重结晶工艺、部分原料药合成工艺等废水盐分非常高, 接近饱和浓度<sup>[5]</sup>。对于该类废液, COD、TOC、F<sup>-</sup>等并不能完全表征含氟有机物的量。鉴于过量有机

氟化物对环境和人体的危害, 准确测定含氟有机化合物含量并进行后续处理对工业生产及人类生活有重大意义<sup>[6]</sup>。

针对高盐水体中含氟有机酸及其盐的分析测试方法鲜有报导。而针对常规水体的有机酸主要采用气相色谱-质谱法<sup>[7-9]</sup>、高效液相色谱法<sup>[10-14]</sup>、离子色谱法<sup>[9, 15-16]</sup>和毛细管电泳法<sup>[17-18]</sup>等进行分析测试。

收稿日期: 2017-11-20; 修回日期: 2018-03-13

作者简介: 杨先武 (1985-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为含氟化学品分析方法开发及应用研究, yangxianwu@sinochem.com; 侯昭胤 (1968-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为多功能固体酸碱催化剂、高分散金属催化剂和催化剂材料的研究及应用, 通讯联系人, zyhou@zju.edu.cn。

笔者选取了高盐废水中 3 种含氟有机酸及其盐作为目标检测物,建立了同时测试 3 种目标含氟有机酸的反相高效液相色谱方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

岛津 LC-10Avp Plus 液相色谱仪,配 SPD-10Avp Plus 型紫外可见双波长检测器、双 LC-10ATvp 溶剂输送泵及 CBM-10Avp Plus 系统控制器;梅特勒-托利多 AL104 型电子天平。

以水作为溶剂,制备混合标准储备溶液:储备液 A 为浓度 1.0 mmol/L 的三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸的混合标准液;储备液 B 为浓度 1.0 mmol/L 的三氟乙酸钠、五氟丙酸钠、七氟丁酸钠的混合标准液。标准液使用前需再调制成质量分数为 1% 的氯化钠盐溶液。

三氟乙酸钠、三氟乙酸、五氟丙酸钠、五氟丙酸,质量分数 >99.0%,浙江化工院科技有限公司生产;七氟丁酸、七氟丁酸钠,质量分数 >99.0%,阿拉丁试剂有限公司生产;乙腈、甲醇均为 HPLC 级;磷酸、磷酸二氢钾、氯化钠、氢氧化钠均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 色谱条件

SHIM-PACK VP-ODS C18 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm);柱温为 50℃;流动相:A 为乙腈,B 为 pH 3.0 的 40 mmol/L 磷酸二氢钾溶液;流量为 0.6 mL/min;进样量为 20 μL;检测波长为 195 nm;二元高压梯度洗脱程序:0~10 min, A 由 15% 升至 40%, 10~25 min, A 由 40% 降至 15%, 保持 5 min。

### 1.3 试验方法

为防止盐析堵塞色谱管路<sup>[14,19]</sup>,高盐废水均需进行稀释处理。

样品前处理:移取一定量液体样品(约 2.0 g, 精确至 0.000 1 g)溶解于 25 mL 容量瓶,以水定容;过 0.45 μm 微孔过滤膜后移取 5 mL 于顶空瓶内,封盖待测。按照仪器工作条件进样测定。

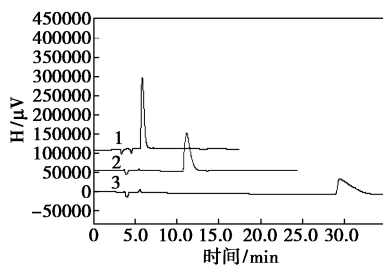
## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

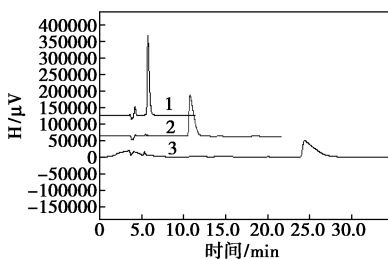
#### 2.1.1 色谱柱的选择

理论上,低碳含氟有机酸易呈离子态,C18 柱上应无保留。但杨小明等<sup>[12]</sup>及于伟等<sup>[13]</sup>均实现 C18 柱分析三氟乙酸含量。因此,课题组分别考察了

SHIM-PACK VP-ODS C18、ZORBAX Eclipse XDB-C18 及 Hypersil ODS2 C18 等类型色谱柱对三氟乙酸、五氟丙酸及七氟丁酸的保留能力,同时对比了型号相同的 2 根 SHIM-PACK VP-ODS C18 柱的应用效果。结果表明:三氟乙酸在 ZORBAX Eclipse XDB-C18 与 Hypersil ODS2 C18 柱上基本无保留,五氟丙酸与七氟丁酸在 ZORBAX Eclipse XDB-C18 上无法分离;SHIM-PACK VP-ODS C18 均对三氟乙酸有一定保留能力,能很好地避免包括氯化钠在内的死时间杂质的干扰,并对五氟丙酸与七氟丁酸有极强的保留能力,分离效果良好,但峰形需进一步优化。因此,笔者采用 SHIM-PACK VP-ODS C18 进行试验,并对试验条件进行优化,结果如图 1 所示。



(a) VP-ODS C18 (No.6082238)



(b) VP-ODS C18 (No.6032970)

1—三氟乙酸;2—五氟丙酸;3—七氟丁酸

图 1 SHIM-PACK VP-ODS C18 色谱柱对目标化合物的考察

#### 2.1.2 检测波长

分别配制 40 mmol/L 的酸标准溶液,采用自带扫描功能的检测器在 190~370 nm 波长范围内进行紫外扫描,扫描步长为 1 nm,结果如图 2 所示。图 2 表明:目标化合物三氟乙酸、五氟丙酸和七氟丁酸的最大吸收波长分别为 192、192、193.7 nm。流动相中有机相选择乙腈,其截止波长为 190 nm,采用 190、195、200、205 nm 及 210 nm 同时测定 3 种目标化合物,且氯化物在该波长区域有较强吸收<sup>[20]</sup>。结果表明:在波长 195 nm 处测定时,杂质氯化钠不干扰三氟乙酸钠的分离,3 种目标化合物均能被准确

定量,达到基线分离。

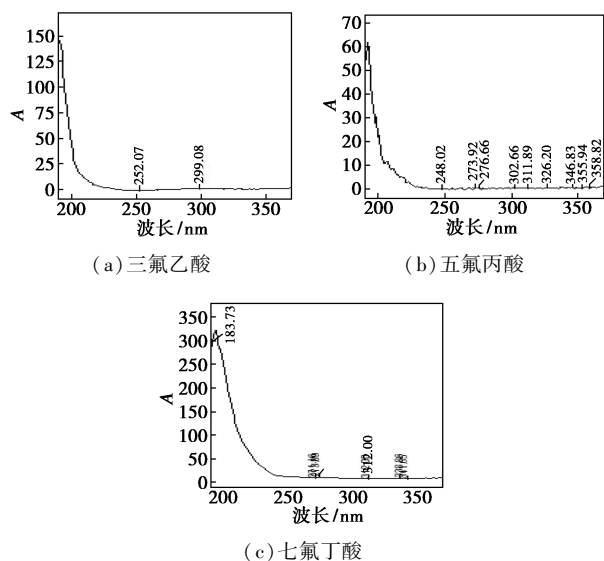


图2 扫描图谱

### 2.1.3 流动相

采用梯度洗脱分别考察了乙腈-水、乙腈-40 mmol/L 磷酸二氢钾溶液(pH 3.0)作为流动相对40  $\mu\text{mol/L}$  混合标准品(储备液A稀释制备)中各目标化合物分离效果的影响,结果如图3所示。由图3可以看出,乙腈-水体系条件下七氟丁酸拖尾严重,且三氟乙酸出峰受氯化钠干扰;乙腈-40 mmol/L 磷酸二氢钾溶液(pH 3.0)作为流动相时,3种目标化合物能有效分离。因此,选用乙腈-40 mmol/L 磷酸二氢钾溶液(pH 3.0)为流动相,并采用二元高压梯度洗脱程序缩短分析时间。

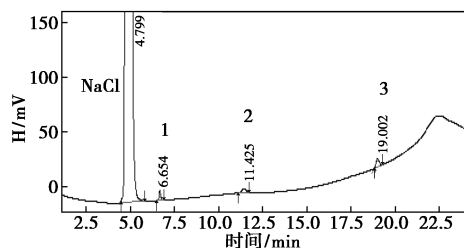
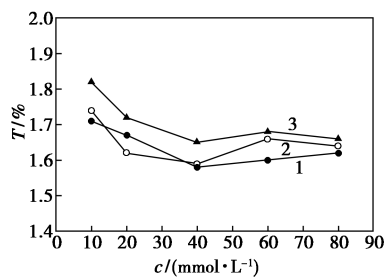


图3 混合标准品在 SHIM-PACK VP-ODS C18 柱上的图谱

### 2.1.4 磷酸-磷酸二氢钾缓冲液浓度及 pH 的选择

分别选用 5、10、20、40、60、80 mmol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液为流动相,以 40  $\mu\text{mol/L}$  混合标准品(储备液 A 稀释制备)为考察对象,计算目标化合物的拖尾因子以及氯化钠、五氟丙酸、三氟乙酸、七氟丁酸的分离度,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,磷酸二氢钾溶液浓度为 40~80 mmol/L 时,各物质色谱峰拖尾因子符合要求,峰形较好,分离度大于

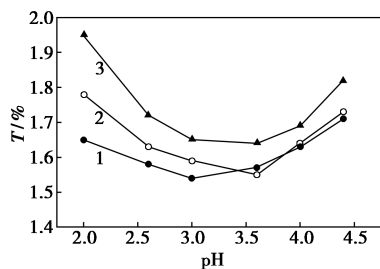
1.5。为防止盐析堵塞色谱柱,采用 40 mmol/L 磷酸二氢钾溶液。



1—三氟乙酸;2—五氟丙酸;3—七氟丁酸

图4 不同浓度磷酸盐溶液浓度下拖尾因子

考察了 40 mmol/L 磷酸二氢钾溶液的 pH 分别为 2.0、2.6、3.0、3.6、4.0、4.4(磷酸调节)时对 3 种化合物分离效果的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,当 pH 为 3.0~4.0 时,各物质峰拖尾因子满足测试要求,且具有较好的峰形。因此,选用 pH 3.0 作为最佳测试条件。



1—三氟乙酸;2—五氟丙酸;3—七氟丁酸

图5 不同流动相的 pH 下拖尾因子

## 2.2 标准曲线与检出限

按照仪器工作条件对 3 种化合物混合标准溶液进行测定,以各组分峰面积( $y$ )对浓度( $x$ )绘制标准曲线,以 3 倍信噪比计算 3 种化合物的检出限,结果如表 1 所示。

表1 混合标样中目标化合物的线性回归方程、相关系数及检出限

目标物	线性范围/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	线性回归方程	R	LOD/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
三氟乙酸	2~1000	$y=2356.4x-21877$	0.9992	0.0024
五氟丙酸	2~1000	$y=2307.4x-10240$	0.9997	0.0025
七氟丁酸	2~1000	$y=2103.4x+7866.9$	0.9998	0.010

## 2.3 方法的精密度

按照仪器工作条件对各个加标回收样品进行 7 次平行测定,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,各组分色谱峰峰面积的相对标准偏差在 1.8%~4.9%

之间,方法具有良好的重现性。

### 2.4 回收试验

取某工厂深度处理后高盐(氯化钠质量分数大于 10%)废水,稀释 10 倍后进行加标试验。分别加入混合标准液 A 稀释至 10、20、40  $\mu\text{mol/L}$  的标准液进行测试。

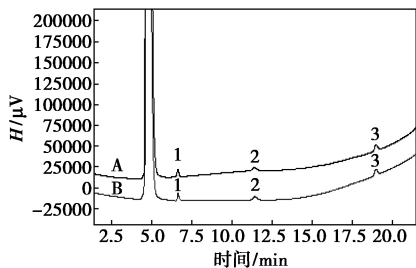
表 2 在实际样品中三个水平下的加标回收率

目标物	背景值/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测结果/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率 ( $n=7$ )/%	RSD ( $n=7$ )/%
三氟乙酸	11.20	10	20.72	94.6~100.2	2.5
		20	31.20	96.3~101.1	2.6
		40	51.20	99.3~102.8	1.8
五氟丙酸	20.21	10	30.74	101.8~109.4	3.6
		20	39.63	96.2~102.5	4.9
		40	60.74	99.1~106.8	3.6
七氟丁酸	—	10	9.78	96.9~103.1	3.0
		20	20.19	100.2~107.6	3.8
		40	40.03	99.2~102.4	2.1

由表 2 可以看出,3 种目标化合物的加标回收率在 96.2%~109.4%之间,方法准确度较好。

### 2.5 样品考察

将 1.0 mmol/L 混合样品储备液 A 与 B 分别稀释至 40  $\mu\text{mol/L}$  进行色谱分析,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,酸与其对应盐在保留时间、分离度、响应值与拖尾因子等各方面均无变化,即样品以酸或盐的形态进样的结果一致。说明在实际样品分析过程中,并不需要针对样品酸碱性做特殊前处理,仅需经 0.45  $\mu\text{m}$  微孔过滤膜过滤后取样分析。



A—混合酸标液谱图;B—混合盐标液谱图

图 6 3 种酸及其盐的混合标准样的色图谱

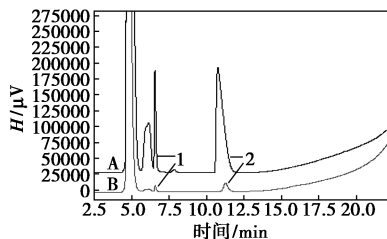
### 2.6 样品分析

对某氟化工企业未处理前含盐废水及处理后含盐废水(氯化钠质量分数大于 10%)稀释 10 倍后进行测试,结果如表 3 所示。1、2 号样品色谱图如图 7

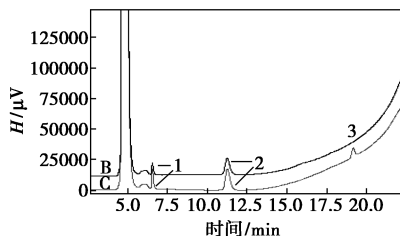
所示。

表 3 样品分析结果

序号	测定结果/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )		
	三氟乙酸钠	五氟丙酸钠	七氟丙酸钠
1	264.31	513.47	—
2	11.20	20.21	—
3	341.28	672.79	—
4	9.76	14.19	—



(a) 处理前后对比图谱



(b) 加标前后对比图谱

A—处理前废水样品;B—处理后废水样品;C—处理后废水加标样品

图 7 样品图谱

由表 3 可以看出,处理前废水中五氟丙酸钠的浓度超过 0.5 mmol/L,处理后废水中五氟丙酸钠的浓度为 0.02 mmol/L,满足该地区项目环评单位对废水中五氟丙酸钠浓度的指标要求(<0.5 mmol/L)。

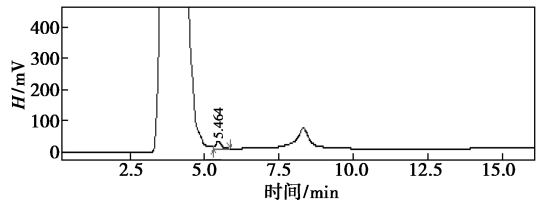
### 2.7 COD 测定

按照 HJ828 对 500 mg/L 的酸标准溶液进行 COD 测定<sup>[21]</sup>,结果如表 4 所示。因基体杂质干扰相对较少,在利用所建立的液相色谱法检测时,适当调整流动相 B 为恒定 85%进行消解液分析,消解液分

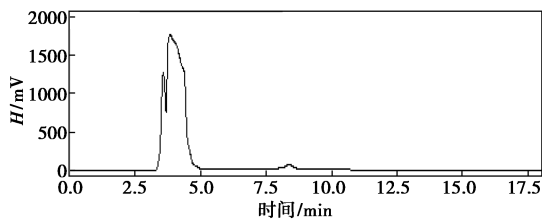
表 4 样品分析结果

目标物	含量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		测定结果/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
三氟乙酸	500	27.99	19.72	482.09
	250	13.60	11.67	246.71
五氟丙酸	500	19.44	21.37	—
	250	16.33	10.43	9.26
七氟丁酸	500	19.44	24.69	40.11
	250	11.66	14.54	21.47

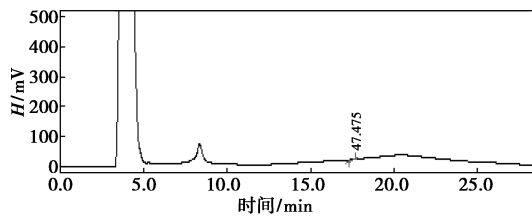
析前定容至 250 mL,消解后样品图谱如图 8 所示。由表 4 及图 8 可以看出,三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸很难被重铬酸钾氧化。其中三氟乙酸稳定,含量无过多波动,而五氟丙酸与七氟丁酸有少量残余。



(a) 三氟乙酸



(b) 五氟丙酸



(c) 七氟丁酸

图 8 消解后样品图谱

通过上述试验说明,目前国内各地区对氟化工企业排放废水的监控指标并不完善,建议制定合适的指标项以表征排放废水中含氟有机物具体浓度,避免环境水体受到含氟有机物的严重污染,对周边生态造成破坏。

### 3 结论

试验研究结果表明,该方法前处理简单、分析速度快、分离效果良好、回收率较高、线性关系和检出限良好,能对高盐水体中含氟有机酸及其盐进行准确定量检测,可为测定工业高盐废水中的含氟有机酸的浓度提供参考。

### 参考文献

[1] 江苏省环境保护厅.DB 32/939—2006 化学工业主要水污染物排放标准[S].北京:中国标准出版社,2006-07-26.  
 [2] 国家环境保护总局科技标准司.GB 18599—2001 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准[S].北京:中国标准出版社,2002-07-01.  
 [3] 国家环境保护总局科技标准司.GB 8978—2002 污水综合排放

标准[S].北京:中国标准出版社,2003-07-01.

[4] 张元塔,周孝瑞,张招福,等.一种全氟-2-甲基-3-戊酮的制备工艺:中国专利,CN103787854A[P].2014-05-14.  
 [5] 章程宏,彭书传,陈金思.A2/O 工艺处理化学制药工业高盐有机废水[J].工业用水与废水,2012,6(3):31-34.  
 [6] 闫晓艺.高含氟工业废水中 COD 降解及除氟方法的研究[D].陕西:西北农林科技大学,2013.  
 [7] 项徐伟,沈志群,郑刚,等.气相色谱-质谱法测定水体中三氟乙酸[J].理化检验-化学分册,2010,46(3):241-243.  
 [8] Patrycja Makoś, Andre Fernandes, Grzegorz Boczkaj. Method for the determination of carboxylic acids in industrial effluents using dispersive liquid-liquid microextraction with injection port derivatization gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1517(29):26-34.  
 [9] 赵京田.石化废水中常见有机酸的测定[D].河北:河北工程大学,2012.  
 [10] Ana Carolina Moura de Sena Aquino, Mônia Stremel Azevedo, Deise Helena Baggio Ribeiro, et al. Validation of HPLC and CE methods for determination of organic acids in sour cassava starch wastewater [J]. Food Chemistry, 2015, 172:725-730.  
 [11] Marina Cocchi, Paolo Lambertini, Daniela Manzini, et al. Multivariate analysis of organic acids in fermented food from reversed-phase high-performance liquid chromatography data [J]. Talanta, 2018, 178:15-23.  
 [12] 杨小明,赵东梅,杜秋江,等.高效液相色谱法测定比伐卢中三氟乙酸含量[J].中国生化药物杂志,2010,31(2):126-127.  
 [13] 于伟,隗海龙,王伟,等.高效液相色谱法测定塞来昔布中三氟乙酸残留[J].中国实用医药,2013,8(36):13-14.  
 [14] 邢飞,席宏波,周岳溪,等.石化废水中常见有机酸的液相色谱分析[J].应用化学,2013,30(9):1089-1095.  
 [15] 刘玉珍,于泓,张仁庆.离子液体的阴离子三氟乙酸根、硫酸根、四氟硼酸根和三氟甲基磺酸根的离子对色谱-直接电导检测法分析[J].色谱,2012,30(4):384-390.  
 [16] Wang Fenglian, Cao Minyi, Wang Nani, et al. Simple coupled ultra-high performance liquid chromatography and ion chromatography technique for simultaneous determination of folic acid and inorganic anions in folic acid tablets [J]. Food Chemistry, 2018, 239(15):62-67.  
 [17] 刘宁宁.有机酸的毛细管电泳分析及应用进展[J].聊城大学学报(自然科学版),2007,20(4):40-47.  
 [18] 彭振磊,张育红,王川.石化废水中低碳有机酸的毛细管电泳分析[J].分析试验室,2015,34(7):454-458.  
 [19] 蒋琴华,乐清华,杜江华.上海市化学化工学会 2007 年度学术年会论文摘要集[C].上海:上海市化学化工学会,2007.  
 [20] 温利民,牛万刚,邓良平.高效液相色谱法测定果糖氯化钠注射液与 5-羟甲基糠醛的含量.中国药业,2010,19(16):21-22.  
 [21] 环境保护部环境监测司,科技标准司.HJ 828—2017 水质化学需氧量的测定重铬酸钾法[S].北京:中国环境出版社,2017-05-01. ■