

高效液相色谱测定 J 酸及其在废水处理过程中的中控分析

陈 杰¹, 赵雪辉¹, 杜 平¹, 王玉萍^{1,2,3}

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

(2. 南京师范大学江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210097)

(3. 南京理工大学化工污染控制与资源化江苏省高校重点实验室, 江苏 南京 210094)

[摘要] 建立了废水中 J 酸的高效液相色谱检测方法, 并利用所建方法对 J 酸废水的处理进行控制分析. 采用 Kromasil-C₁₈ 色谱柱分离, 流动相为甲醇和水(含 4 g/L 的四丁基溴化铵)(体积比为 35:65), 紫外检测波长为 230 nm. 结果表明, J 酸的浓度在 1.06~17.10 mg/L 时线性关系良好($r=0.999\ 6$), 相对标准偏差为 1.03%. 该方法简便快速, 结果准确, 重现性好, 可为 J 酸废水的处理提供较好的中控分析.

[关键词] 高效液相色谱, J 酸, 中控分析, 萃取

[中图分类号] TQ116.2 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2015)01-0055-05

Determination of J Acid by High Performance Liquid Chromatography and Its Middle-Controlled Analysis of Wastewater Treatment

Chen Jie¹, Zhao Xuehui¹, Du Ping¹, Wang Yuping^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(3. Jiangsu Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resource, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A method for J acid (2-amino-5-naphthol-7-sulfonic acid) in wastewater with high performance liquid chromatography (HPLC) is established. The J acid in wastewater treatment process is analyzed using the established method. HPLC is performed on a Kromasil-C₁₈ column, using methanol and water (containing 4 g/L tetrabutyl ammonium) (35:65) as mobile phase and the detection wavelength of 230 nm. The results show that the calibration curve is linear in the range of 1.06~17.10 mg/L for concentration of J acid ($r=0.999\ 6$), precision is high, and its relative standard deviation is 1.92%. The method is rapid, accurate, and reproducible and can be used for quantitative analysis of J acid in wastewater and thus is provided as a good central control analysis method of treatment conditions of wastewater.

Key words: high performance liquid chromatography, J acid, middle-controlled analysis, extraction

J 酸是重要的染料中间体^[1], 可用于制造偶氮染料、双 J 酸、猩红酸及苯基 J 酸等. J 酸生产过程中的排放废水, 盐份高, 有机物含量高, 酸性强, 属于极难治理的工业废水之一^[2]. 目前国内外对于此类废水的处理方法主要有吸附法^[3]、膜分离技术^[4]等物理化学法, 生物法^[5]、氧化法^[6]、电化学法^[7]等化学法以及组合工艺^[8]等. 彭盘英^[9]等利用络合萃取处理氨基-J 酸母液废水, 3 级逆流处理后氨基-J 酸的去除率达到 94.7%, 母液 COD 去除率达到 96.1%. 在 J 酸废水的处理中, 快速准确地测定 J 酸含量是选择处理技术和处理工艺条件的关键. 早期有文献报道用离子对法^[10]和在流动相中添加四甲基溴化铵反离子试剂的等液相色谱法^[11,12]分析废水中的 J 酸. 随着液相色谱和色谱柱技术的发展, 建立快速精准、广泛适用的分析

收稿日期: 2014-09-17.

基金项目: 江苏省环保科技专项基金(2013002)、化工污染控制与资源化江苏省高校重点实验室(南京理工大学)创新基金(30920140122008)、江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏生物医药功能材料协同创新中心, 江苏高校优势学科建设工程和南京师范大学光电重点实验室基金资助.

通讯联系人: 王玉萍, 教授, 研究方向: 纳米半导体光催化材料及其在环境中的应用. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

方法仍是 J 酸废水处理过程中的重要步骤.

本文在 Kromasil-C₁₈ 色谱柱上,以甲醇、水及四丁基溴化铵离子对试剂为流动相,建立废水中 J 酸的液相色谱分析方法,应用所建立的分析方法对络合处理 J 酸废水的工艺条件进行中控分析,考察了不同油水比、萃取级数及萃取剂使用次数等工艺条件对 J 酸去除效率的影响,结果表明所建立的 J 酸测定方法快速、灵敏、准确.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪(Agilent 1100 series),紫外检测器,HH-IIICOD 测定仪,超纯水,甲醇(GR),四丁基溴化铵(AR),J 酸标样(Aladdin,>95%).

1.2 色谱条件

色谱柱为 Kromasil-C₁₈ 柱(5 μm,4.6 mm×150 mm);流动相为甲醇-水(含 4 g/L 的四丁基溴化铵)(体积比为 35:65);流速为 1.00 mL/min;柱温:40 ℃;进样量:20 μL;紫外检测器波长为 230 nm. 采用外标法定量.

1.3 标准样品

准确称取 0.034 2 g J 酸标样于小烧杯中,加入少量超纯水,用氨水溶解后转移至 100 mL 容量瓶,用超纯水定容,作为储备液.

1.4 实验水质及处理方法

J 酸废水由国内某生产企业提供,主要性质如表 1 所示.

取 100 mL 的 J 酸废水于分液漏斗中,加入 50 mL 萃取剂,剧烈振荡 5 min 后静置 120 min,分离出萃取液与萃余水相,萃取液加入一定量氨水反萃,再生萃取剂循环使用. 其处理流程图如图 1 所示.

萃余水相中 J 酸的分析如下:移取 1.00 mL 萃余水相,用 4 g/L 的四丁基溴化铵溶液稀释至适当浓度,作为待测水样.

1.5 化学耗氧量

用重铬酸钾为氧化剂,采用电化学法测量废水的 COD 值.

表 1 原废水的主要性质

Table 1 The main properties of waste water

J 酸含量/(g/L)	COD/(mg/L)	pH	外观
5.038	57 000	0.76	酱黑色

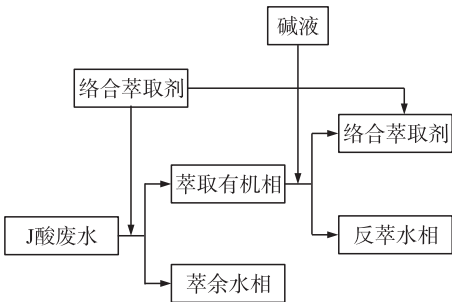


图 1 J 酸母液处理流程图

Fig. 1 The process flow diagram of J acid wastewater

2 结果与讨论

2.1 J 酸色谱分析条件的选择

本文实验了甲醇与水的比例及四丁基溴化铵的用量,通过 J 酸的色谱峰形及与杂质的分离度确定甲醇和水的体积比为 35:65,四丁基溴化铵的加入量为 4 g/L. 此条件下 J 酸标准溶液和实际样品的色谱图如图 2 所示.

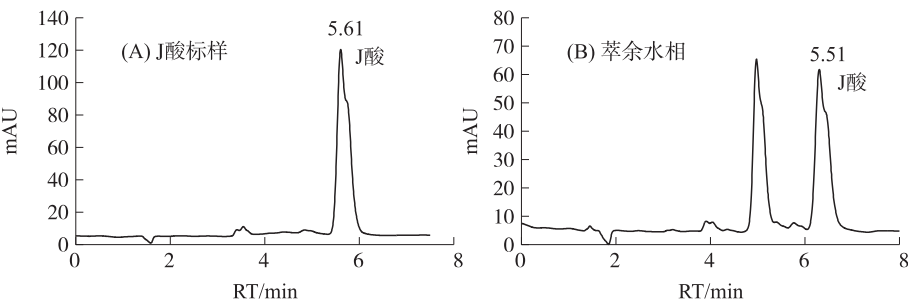


图 2 样品的色谱图

Fig. 2 The chromatogram of J acid samples

2.2 线性关系

分别取 5 份 5 mL 储备液,用 4 g/L 的四丁基溴化铵溶液稀释 320、160、80、40 和 20 倍,使 J 酸的浓度分别为 1.06、2.12、4.23、8.55 和 17.10 mg/L。按照实验方法 1.2 分析 J 酸的浓度,记录色谱峰面积,取 3 次测定的平均峰面积与 J 酸的浓度进行线性回归,结果如图 3 所示。

从图 3 得到线性回归方程 $y = 152.37x - 1.4154$ (相关系数 $r = 0.9996$)。实验结果表明,J 酸浓度在 1.06~17.10 mg/L 时线性关系良好。

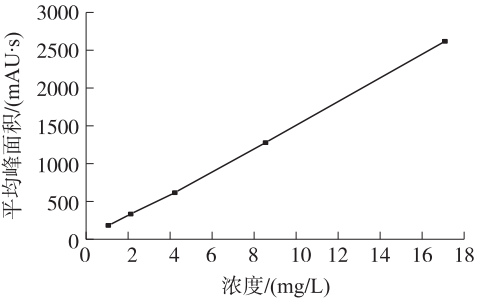


图 3 J 酸的标准曲线

Fig. 3 The standard curve of J acid

2.3 精密度测试

取浓度为 3.56 mg/L 的 J 酸标准样,重复进样 5 次,记录色谱峰面积,计算 J 酸含量、5 次测定的平均值及相对偏差,结果如表 2 所示。

由表 2 可知实验结果的相对标准偏差 RSD 为 1.92%,满足工业分析的要求。

表 2 精密度测试
Table 2 The accuracy of high performance liquid chromatography

编号	J 酸测定值/ (mg/L)	平均值/ (mg/L)	相对标准 偏差/%
1	3.56	3.562	1.92
2	3.60		
3	3.63		
4	3.57		
5	3.45		

2.4 萃取工艺条件对 J 酸处理效果的影响

2.4.1 萃取剂的选择

取 100 mL 的 J 酸废水于分液漏斗中,分别加入不同种类的萃取剂 50 mL,振荡 5 min 后静置 120 min,分离出萃取液与萃余水相,按照实验方法 1.4 处理萃余水相并严格按照实验方法 1.2 分析 J 酸的浓度,结果如表 3 所示。

从表 3 可知,常规的有机萃取剂对 J 酸废水的处理效果不理想,而 QHJ01 萃取剂表现出较好的萃取能力,其去除率为 45.77%。因此,在本实验中,选择 QHJ01 作为处理 J 酸废水的萃取剂。

2.4.2 活性组分含量对萃取效果的影响

萃取剂中的活性组分对于萃取效果起着至关重要的作用。实验考察活性组分含量对萃取效果的影响。配制活性组分含量分别为 0.2、0.3、0.5 和 0.6 的萃取剂 QHJ01,取 100 mL 的 J 酸废水于分液漏斗中,分别加入上述不同活性组分含量的萃取剂 50 mL,振荡 5 min 后静置 120 min,实验现象如表 4 所示。

由表 4 可以看出,活性组分浓度为 0.5 时萃取效果最佳。原因可能是增加活性组分含量后,有利于反应向生成络合物的方向进行,但其粘度增加导致流动性差而分层效果不好^[13]。在选择活性组分浓度时,从去除率和分层效果 2 个方面综合考虑,选择适宜活性组分浓度为 0.5。

表 3 不同萃取剂对萃取效果的影响

Table 3 The effect of different extracting agent on extracting efficiency

萃取剂	J 酸去除率/%	萃取现象
甲苯	1.2	分层不明显,色黑
正辛醇	1.9	分层,萃余水相呈棕黑色
QHJ01	45.77	分层明显,萃余水相透明泛黄

表 4 活性组分含量不同的现象

Table 4 The phenomenon of different active component content

活性组分含量	萃取现象
0.2	分层不明显,色黑
0.3	分层,萃余水相呈棕黑色
0.5	分层明显,萃余水相透明泛黄
0.6	分层,但出现第 3 相

2.4.3 油水比对 J 酸萃取效果的影响

在萃取过程中,萃取剂用量对萃取效果影响很大。本实验考查不同油水比对 J 酸去除率的影响。取 100 mL 的 J 酸废水于分液漏斗中,分别加入活性组分浓度 0.5 的 QHJ01 萃取剂 40、50 和 60 mL 振荡 5 min 后静置 120 min,分离出萃取液与萃余水相,按照实验方法 1.4 处理萃余水相并分别按照实验方法 1.2 和 1.5 分析 J 酸的浓度和溶液的 COD,结果如表 5 所示。

由表 5 可知,随着油水比的增大,萃余水相中 J 酸的含量逐渐减少,COD 去除率提高。原因可能是随着油水比的增大,萃取体系中萃取剂有效成分浓度的提高有利于反应向生成络合物的方向进行,同时两相的接触面积增大,传质速率加快,去除率增大。但是,以增加油水比的方法来提高去除率将浪费大量的有机溶剂,增加废水处理的成本。综合考虑,选择油水比为 0.6 进行下列实验。

表 5 油水比对萃取效果的影响
Table 5 The effect of oil-water ratio on extracting efficiency

油水比	萃余水相 J 酸浓度/(g/L)	J 酸去除率/%	COD/(mg/L)	COD 去除率/%
0.4	2.998	40.49	17 350	69.56
0.5	2.732	45.77	10 950	80.79
0.6	2.085	58.61	7 400	87.02
0.7	1.505	70.13	4 500	92.11

注:原水 J 酸含量为 5.038 g/L,COD 为 57 000 mg/L.

2.4.4 萃取剂反复使用对 J 酸萃取效果的影响

实验研究了萃取剂的重复利用以及对废水中 J 酸去除率的影响,按照方法 1.4 萃取处理,完成整个处理流程,再生萃取剂重复使用 6 次,萃余水相按照实验方法 1.4 处理相并按实验方法 1.2 分析 J 酸的浓度,按照实验方法 1.5 分析 COD,结果如表 6 所示.

表 6 萃取剂反复使用对 J 酸萃取效果的影响
Table 6 The effect of repeated use of the extracting agent on extracting efficiency

萃取剂重复使用次数	萃余水相 J 酸浓度/(g/L)	J 酸去除率/%	COD/(mg/L)	COD 去除率/%
0	5.038	0	57 000	0
2	2.680	46.80	15 120	73.47
4	2.659	47.23	14 300	74.91
6	2.813	44.17	13 200	76.84

从表 6 可知,随着萃取剂重复使用次数增加,J 酸在水相中的含量及 COD 值基本保持不变,J 酸去除率保持在 45%左右,确定萃取剂可反复使用.

2.4.5 萃取级数对 J 酸萃取效果的影响

由于单次萃取 J 酸的去除率在 60%以下,为提高处理效率考察了二级串联和二级逆流对 J 酸处理效果的影响.实验取 100 mL 的 J 酸废水于分液漏斗中,加入活性组分浓度 0.5 的 QHJ01 萃取剂 60 mL 剧烈振荡 5 min 后静置 120 min,分析方法同上,实验结果如表 7 和表 8 所示.

表 7 二级串联萃取对萃取效果的影响
Table 7 The effect of secondary series extraction on extracting efficiency

萃取级数	萃余水相 J 酸浓度/(g/L)	J 酸去除率/%	COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	1.987	60.56	7 300	87.19
2	0.122	99.76	385	99.32

注:原水 J 酸含量为 5.038 g/L,COD 为 57 000 mg/L.

表 8 二级逆流萃取对萃取效果的影响
Table 8 The effect of secondary counter-current extraction on extracting efficiency

萃取级数	萃余水相 J 酸浓度/(g/L)	J 酸去除率/%	COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	2.407	52.22	20 060	64.80
2	0.011	99.78	525	99.08

注:原水 J 酸含量为 5.038 g/L,COD 为 57 000 mg/L.

从表 7、表 8 可以看出,比较二级串联萃取和逆流萃取可知,采用二级逆流萃取的萃余水相中的 J 酸和 COD 去除率均达到 99%以上,基本可以达到二级串联萃取的效果.

综上所述,通过高效液相色谱法对废水处理试验过程的分析,J 酸的去除率随着萃取油水比增大和萃取级数的增加而增大.萃取剂活性组分含量为 0.5,油水比为 0.6 的二级逆流萃取,J 酸和废水的 COD 去除率均可到 99%.萃取剂可反复使用.另外,根据废水的性质及其中 J 酸的含量,如何选择合适的处理工艺,高效低成本地处理废水中的 J 酸,还需要进一步优化实验.

3 结语

建立了废水中 J 酸的高效液相色谱检测方法.在合适的色谱条件下,确定优化了废水中 J 酸的高效液相色谱检测方法,该方法简便快速,重现性好,精确度高,可满足染料废水中 J 酸含量的测定需求,在废水处理过程中能达到中控分析的目的,并适合其他废水中 J 酸的测定,适合批量快速分析.

[参考文献] (References)

- [1] 孙桂春. J 酸的合成及其在直接染料活性染料中的应用[J]. 染整技术, 2012, 34(8): 30-36.
Sun Guichun. Synthesis of J acid and its application in preparation of direct and reactive dyes[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2012, 34(8): 30-36. (in Chinese)
- [2] 李中和, 祝万鹏, 杨志华, 等. 高浓度 J 酸废液资源化技术研究[J]. 环境科学, 1997, 18(1): 17-19.
Li Zhonghe, Zhu Wanpeng, Yang Zhihua, et al. A research on technology for recovery resource from high concentration J acid waste liquors[J]. Environmental Science, 1997, 18(1): 17-19. (in Chinese)
- [3] Jorgensen T C, Weatherly L R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants[J]. Water Research, 2003, 37(8): 1 723-1 728.
- [4] 孙杨, 张守海, 杨大令, 等. 膜法处理二元羧酸生产厂高浓度含盐含酸有机废水初探[J]. 水处理技术, 2008, 34(11): 72-74.
Sun Yang, Zhang Shouhai, Yang Daling, et al. Organic wastewater treatment with high concentration of aic and saltin dicarboxylic acid plant by membrane process[J]. Technology of Water Treatment, 2008, 34(11): 72-74. (in Chinese)
- [5] Sohair I Abou-Elela, Mohamed M Kamel, Mariam E Fawzy. Biological treatment of saline wastewater using a salt-tolerant microorganism[J]. Desalination, 2010, 250(1): 1-5.
- [6] 王俊芳, 师彬, 陈建峰, 等. O_3/H_2O_2 高级氧化技术在处理难降解有机废水中的应用进展[J]. 化工进展, 2010, 29(6): 1 138-1 142.
Wang Junfang, Shi Bin, Chen Jianfeng, et al. Application of advanced oxidation process with O_3/H_2O_2 for refractory organic wastewater treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(6): 1 138-1 142. (in Chinese)
- [7] 赵建伟, 张永刚, 李洪英. 炭膜与三维电极耦合处理高含盐染色废水的研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 104-107.
Zhao Jianwei, Zhang Yonggang, Li Hongying. Study on treatment of high salt dye wastewater by coupled applications with carbon membrane and three-dimensional electrode[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(6): 104-107. (in Chinese)
- [8] David Jeison, Barry Kremer, Jules B van Lier. Application of membrane enhanced biomass retention to the anaerobic treatment of acidified wastewater under extreme saline conditions[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63(1): 198-205.
- [9] 彭盘英, 王玉萍, 崔世海. 氨基-J 酸废水处理及资源化研究[J]. 环境工程, 2003, 21(3): 11-13.
Peng Panying, Wang Yuping, Cui Shihai. Study on treatment of amino-J acid wastewater and recovery of resource[J]. Environmental Engineering, 2003, 21(3): 11-13. (in Chinese)
- [10] 申铨金, 王荣真. 芳磺酸的反相离子色谱[J]. 分析化学, 1989, 11(11): 836-839.
Shen Xuanjin, Wang Rongzhen. Reversed-phase ion chromatography of aromatic sulfonic acids[J]. Analytical Chemistry, 1989, 11(11): 836-839. (in Chinese)
- [11] 李菊美, 周龙国, 陈俊芳. 离子对色谱法测定工业 J 酸中氨基 J 酸和 γ 酸[J]. 染料工业, 1984(5): 15-17.
Li Jumei, Zhou Longguo, Chen Junfang. Ion pair chromatography determination of amino-J acid and J acid in industrial J acid[J]. Dyestuffs and Coloration, 1984(5): 15-17. (in Chinese)
- [12] 朱乐辉. J 酸废母液主要有机成份的 HPLC 分析条件研究[J]. 南昌大学学报: 工科版, 1996, 18(2): 60-64.
Zhu Lehui. Study on the analysing condition for the main organic composition in J acid waste liquor with HPLC[J]. Journal of Nanchang University: Engineering and Technology Edition, 1996, 18(2): 60-64. (in Chinese)
- [13] 诸葛蓉, 王玉萍, 沈燕, 等. 络合萃取法处理对羟基苯甲酸废水[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32(1): 83-86.
Zhuge Rong, Wang Yuping, Shen Yan, et al. Treatment of wastewater from p-hydroxybenzoic acid using complex extraction[J]. Journal of Nanjing Normal University: Natural Science Edition, 2009, 32(1): 83-86. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]