

摘要

本文研究并提出了气相色谱-质谱联用鉴定铝酸钠溶液中主要有机的化合物,离子色谱法和反相高效液相色谱法分别测定铝酸钠溶液中有机酸含量的方法。

具体内容摘要如下:

1. 研究建立了气相色谱-质谱联用鉴定铝酸钠溶液中有机物的方法

系统研究了样品的前处理方法,分别采用正丁醇和甲醇对有机酸进行衍生化。采用 Agilent 6890 型气相色谱仪联用 Agilent 5973 型质谱检测器,通过程序升温在 HP-5 型色谱柱上对铝酸钠溶液有机物进行分离,质谱库检索对有机物定性。分析结果显示铝酸钠溶液中有有机物主要为有机酸,已经确认的有草酸,乙酸,丙酸,丁酸,异丁酸,戊酸,苯甲酸,丁二酸,戊二酸,邻苯二甲酸等,还含有长碳链的有机酸,如十四酸,十六酸,十八酸等,并发现不同产地的铝酸钠溶液中有有机物的种类和含量差异很大。

2. 研究建立了同时测定铝酸钠溶液中有机酸和无机阴离子的离子色谱方法

分别采用自制的阳离子交换树脂柱和 OnGuard H 柱对样品进行预处理。美国 DIONEX 公司 ICS-2500 型离子色谱仪,在 IonPac AS11-HC 色谱柱上,采用淋洗液发生器产生的 KOH 溶液梯度淋洗,通过抑制电导检测方式;流速:1.20ml/min;外加水电解抑制再生模式;进样量:25 μ L;柱温:30 $^{\circ}$ C;通过梯度淋洗,以峰面积定量,在 33min 内完成包括甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丁二酸、戊二酸、邻苯二甲酸、F⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 在内的七种有机酸和三种无机阴离子的分离和测定。

3. 首次建立了反相高效液相色谱法测定铝酸钠溶液中的有机酸在 Kromasil C-18 色谱柱上,以 KH₂PO₄-磷酸-甲醇-水为多元流动相, KH₂PO₄ 浓度为 25mmol \cdot L⁻¹ (用磷酸调节 pH=2.00), 等度洗脱,在 10min 内对铝酸钠供试品溶液的有机酸进行分离与测定,检测波长为 215nm,流速 1.3ml/min,柱温 22 $^{\circ}$ C,进样量 20 μ L。采用标

准曲线法对铝酸钠溶液中草酸、酒石酸、乙酸、丁二酸、丁烯二酸和戊二酸进行了定量分析。

关键词 铝酸钠溶液, 有机酸, 气相色谱-质谱, 离子色谱, 高效液相色谱

ABSTRACT

Essential organic compounds are identified in Bayer liquors by GC-MS. Quantitation of organic acids in Bayer liquors by ion chromatography and reverse phase high performance liquid chromatography, respectively.

Details are as following:

(1) To establish the method for identification of organic compounds in Bayer liquors by GC-MS.

Separating organic compounds in Bayer liquors on HP-5 chromatography column by procedure heating using Agilent 6890 GC combineing in Agilent 5973 MS, and qualitiing the organic compounds by searching MS database. The results show that primary organic compounds in Bayer liquors are organic acids, it is confirmed including oxalic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, isobutyric acid, valeric acid, benzoic acid, succinic acid, glutaric acid, *o*-phthalic acid, and also including long-carbochain organic acids, for instance, tetradecoic acid, palmic acid, stearic acid. In addition, the species and content of organic compounds have great difference in Bayer liquors in different producing areas.

(2) The research provided the method for simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in Bayer liquors by IC.

The samples are pretreated by cation exchange resin column and OnGuard H column respectively. The experiment adopts US Dionex Co. ICS-2500 IC apparatus by gradient ion chromatography with suppressed conductivity detection. The flow rate is 1.20ml/min, sample size is 25 μ L, and column temperature is 30 $^{\circ}$ C. By calculating concentration results from the peak area data, in 33 min, Formate, acetate, propionate, oxalate, succinate, glutarate, *o*-phthalate, fluoride, chloride and sulfate were separated and determined on an IonPac AS11-HC column with KOH as the eluent.

(3) Quantitation of organic acids in Bayer liquors by RP-HPLC for the first time.

The mobile phase consisted of monopotassium phosphate-phosphoric acid-methanol-water. In 10 min, the separation and determination of organic acids were achieved on Kromasil C-18 chromatography column by isocratic elution, the detection wavelength is 215nm; flow rate is 1.3ml/min, column temperature is 22°C, and sample size is 20μL. In five different Bayer liquors, oxalic acid, tartaric acid, acetic acid, succinic acid, butene diacid and glutaric acid were quantification by standard curve method, respectively.

KEY WORDS Bayer process liquors, organic acids, gas chromatography with mass spectrometry, ion chromatography, high performance liquid chromatography

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在在论文中作了明确的说明。

作者签名：_____ 日期：_____年__月__日

关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名：_____ 导师签名_____ 日期：_____年__月__日

第一章 绪论

铝酸钠溶液作为氧化铝工艺过程中最为重要的中间产物,其溶液的结构、组成等对分解、蒸发、过滤等工艺有着极大的影响。随着选矿拜耳法生产线的投入使用、沉降和分解添加剂的采用、以及国内氧化铝产量的不断提高,铝酸钠溶液中有机物的组成、存在状态及其含量对氧化铝生产工艺已经产生了一定的影响。其中的有机杂质对溶液分解率、晶核形成和产品质量等方面均产生了明显的危害,特别是对赤泥分离过程和种分过程^[1-5]。开展铝酸钠溶液中有机物的赋存状态及含量的系统分析测定,对今后深入研究有机物对氢氧化铝结晶、分解和蒸发等工艺的影响关系重大,同时也对铝酸钠溶液中有机物的合理去除提供了重要的依据^[2, 4, 5]。因此,开展该研究对指导氧化铝工业的科研和生产有着极其重要的意义。

国内由于氧化铝工艺的特点,对铝酸钠溶液中的有机物没有进行深入的研究,现有测定有机物总量的方法,一般采用氧化滴定法、电位法,或是测定其化学耗氧量,没有一个规范的分析方法,各方法之间的可比性较差,对有机物究竟是以何形式、以何种状态存在,基本没有进行研究。

国外在上世纪的80年代开始对铝酸钠溶液中的有机物进行研究,做过不少工作。尤其是为了提高分解的产出率等,对有机物的含量、赋存状态及其对生产工艺的影响等,做了较深入的研究。但由于资源和工艺的差别,国外的研究并不能完全适用于国内。

1.1 铝酸钠溶液中有机物的主要来源

拜耳法铝酸钠溶液中的有机物主要来源于铝土矿的高压溶出,其次来源于生产过程中添加的絮凝剂、润滑剂和防沫剂等^[3]。

铝土矿尤其是三水铝石型和一水软铝石矿中常常含有万分之几至千分之几的有机物,一水型铝土矿中最大含量为0.05%~0.1%。这些有机物分为三类:一类是未改变天然状态的物质(如树根);另两类是植物经化学变化和微生物分解形成的腐植酸和沥青。腐植酸与碱溶液反应生成各种腐植酸钠进入溶液。腐植酸钠经特殊的氧化作用可分解形成较简单的有机分子,积累到一定数量之后,将溶液染成深褐色,严重影响氧化铝的溶解。沥青虽然不溶于碱,但进入溶液的沥青有时包覆铝土矿颗粒,妨碍碱溶液的渗透^[1]。典型的铝酸钠溶液约含3.5mol/L NaOH, 0.5mol/L Na₂CO₃, 1.0 mol/L NaAl(OH)₄, 0.4mol/L NaCl, 0.25mol/L Na₂SO₄,

2-3.5g/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 20-30g/L 总有机碳（主要以有机酸根形式存在）^[6], 有机酸根以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 为主。这些成分的含量随铝土矿的来源和加工工艺不同差异很大。

另外, 在氧化铝生产流程中添加的絮凝剂、润滑剂和防沫剂以及生产中使用的滤布、纸浆板等过滤介质也是铝酸钠溶液中有机物的来源之一。但这些过滤介质被分解的很少, 而絮凝剂几乎全部由赤泥吸附, 基本不会残留于溶液之中。

简而言之, 工业铝酸钠溶液中的有机物由两部分组成: 即有色有机物和无色有机物。有色有机物是十分复杂的混合物, 由一些脂肪酸、高分子烃和使溶液染色的芳香族化合物组成。实质上, 溶液的色度可反映出溶液中有机物的含量。无色有机物指的是低分子不饱和酸的盐类—草酸盐、蚁酸和醋酸盐, 尤以草酸钠最多。因此, 建立铝酸钠溶液中有机物的系统分析方法对指导氧化铝工业的科研和生产有着极其重要的意义。

1.2 有机物对氧化铝生产工艺的危害

有机物对氧化铝生产工艺的危害是比较明显的, 特别是对赤泥分离过程和种分过程^[1]。一方面有机物使铝酸钠溶液表面张力和粘度增大, 在输送和搅拌过程中易于产生泡沫; 且母液蒸发时析出的一水碳酸钠晶体细小, 难于分离。另一方面, 不仅铝土矿的溶出速度大大减慢, 而且成品氢氧化铝由于吸附了有机物, 略带灰褐色, 不适于作填料; 而且焙烧过程中草酸钠分解, 既增加了产品氧化铝中的钠含量又降低了产品的粒度。

陈巧英等^[3]以草酸钠为例, 从溶液分解率、晶核形成、产品质量等方面分析了有机杂质所带来的危害。结果表明: 当溶液中没有草酸钠时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成粗的实心粒子; 掺入草酸钠后, 成核 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的细粒子凝聚占主导地位, 且一般都是随时间推移而长大的较小附聚粒子。同时结晶光学分析表明: 析出的氢氧化铝颗粒完全被有机杂质的胶体分子所包裹, 妨碍了晶体的形成。粒度分析结果显示, 随着草酸钠含量的增加, 产品氢氧化铝的粒径向粗化方向移动, 氢氧化铝的结疤速度增加, 给设备清洗和维护带来不便。

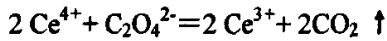
1.3 铝酸钠溶液中有机物的分析方法进展

对于分析工作者来说, 铝酸钠溶液是最富有挑战性的分析基体, 目前对于拜耳法铝酸钠溶液中的有机物含量的分析, 主要以草酸钠为代表。工业生产中, 为了简便易行, 一般采用高锰酸钾溶液滴定, 并以所消耗的氧量来表示物料中的有机物含量, 有时也将氧量换算成有机碳来表示^[1]。但由于物料中的有机物种类较

多,而且有些有机物本身已结合一定数量的氧,所以上述方法有失严密。国内外近几年来应用较多的一般有以下几种方法:

1.3.1 电位滴定法

在高氯酸介质中, Ce^{4+} 能够定量地氧化 $C_2O_4^{2-}$ 为 CO_2 , 反应式为:



电位滴定即利用此化学反应在计量点时出现电位或电流的突跃而指示终点。试验中使用一只指示电极(铂电极)和一支参比电极(甘汞电极),与被测溶液组成测量电池。在滴定过程中,测量电动势的改变。反应过程中加热以消除 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 等离子的干扰,测定结果较准确稳定。

刘勇等^[7]采用此方法对广西铝厂溶液样品中的草酸钠进行了分析,结果表明:采用返滴定法滴定,回收率在 98.2%~101.9%之间,精密度试验标准偏差 7%,方法具较高的准确度和精密度。 SO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 、甲酸、乙酸等对测定结果无影响。

1.3.2 离子色谱—电泳联用法(IC-CE)

离子色谱法用于分析铝酸钠溶液中有机酸根离子的经典方法,具有高选择性的优点。但由于铝酸钠溶液的高离子强度和 pH 值,如果直接进样,则未经处理过的样品会减少柱寿命并降低柱效。所以进行 IC 分析时,需对样品预处理,如透析等^[8]。Michael 等^[9]在此基础上进行了改进,采用 IC-CE 联用分离分析这种无机和有机阴离子的混合基体,通过在背景电解液中加入阴离子聚合物结合间接紫外检测,建立了三个有着不同电极的电解液体系模型用于优化背景电解液组份、以达到快速分离分析的目的。结果表明,通过改变背景电解液组份可调节分离选择度从而准确分析铝酸钠液中的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、草酸、甲酸和乙酸。另外, Barnett 等^[10]采用离子色谱分析了铝酸钠溶液中的草酸盐。Cardwell 等^[11]采用离子色谱分析了铝酸钠溶液中的 F^- 、乙酸和甲酸。

1.3.3 气相色谱法(GC)及气质联用(GC-MS)

由于铝酸钠溶液中的有机杂质多为低分子有机酸,气相色谱也是常用的分析方法之一,关键在于样品的前处理。G.Lever^[12]等在 1978 年最早开始使用,但由于去除溶液中无机化合物的步骤过于繁琐, Guthrie^[13]采用加热条件下丁基化反应的方法对其进行了改进,但样品处理时间仍长达 1 小时之久,且极易导致易挥发酸的损失。A.R.Baker 等^[14]在此基础上,采用微波丁基化消解后,用气相色谱

对铝酸钠溶液中分子量小于 176 的 13 种低分子有机酸进行了测定。方法大大增加了检测范围,并缩短了分析时间,制样时间小于 15min,试验相对标准偏差小于 5%,线性回归系数 0.99。

随着气质联用技术的发展与成熟, Hind 等^[15]采用毛细管气相色谱联用质谱对铝酸钠溶液中残留的表面活性剂成分溴化烷基三甲胺等一系列季胺化合物进行了分析,探讨了最佳分离参数、色谱工作条件等。结果表明:此法检测范围宽、回收率好。

1.3.4 毛细管电泳法 (CE)

毛细管电泳法由于其分离选择性接近于离子色谱、操作简便迅速、低消耗等优势而越来越被广泛用于无机阴离子和有机酸混合基体的分析。P.E.Jackson.^[8]分别采用离子色谱法和毛细管电泳法对铝酸钠溶液的有机杂质进行了比较分析。结果表明,CE 分析时间短、检测范围广,能检测出 IC 所检测不到的低分子酸;重现性好、精确度高,总体相对标准偏差为 1.71%;而且能在试样加入稳定剂酒石酸后对草酸盐、氯化物和硫酸盐等同时进行测定。

A.H.Harakuwe 等^[16]采用了毛细管区带电泳法 (CZE) 对铝酸钠溶液中草酸盐的常规分析进行了研究,探讨了电解液组成、毛细管模式、温度和工作电压的影响,并连续五天对铝厂的样品进行了在线分析。试验结果证明了 CZE 法分析时间短 (<10min),分析精确性高,在每一批样品中,迁移时间精确度小于 0.30%,分析方法精确度小于 1.2%。五天内五个铝厂样品的总相对标准偏差分别为:2.3%、1.1%、1.7%、1.5%和 1.3%;草酸盐峰间迁移时间标准偏差为 0.89%,峰面积标准偏差为 2.5%。

Paul R.Haddad 等^[17]则研究了 CZE 法同时分离并直接测定铝酸钠溶液中的无机和有机离子。试验中检测了氯离子、硫酸根离子、草酸根离子、丙二酸根离子、氟离子、甲酸根离子、磷酸根离子、碳酸根离子和醋酸根离子等近十种有机和无机离子,并研究了分析电解液的最佳组成。Chovancek M 等^[18]研究了间接毛细管电泳法对铝酸钠溶液中阴离子的分析。

1.3.5 流动注射—离子交换—化学发光检测联用分析

随着过程分析研究的发展,流动注射逐渐引入到铝酸钠溶液分析方法中来。Neil W.Barnet 等^[19]采用半自动流动注射装置,结合小型阴离子交换柱和化学发光检测联用方法对实际生产铝酸钠溶液中的草酸钠进行了分析,并探讨了如何消除三价铝离子及其它未知有机物的各种影响。相对其他方法而言,此法准确迅速。

但是由于溶液中部分腐植酸也被阴离子交换树脂所吸附,故草酸钠的测定浓度偏高。

1.4 铝酸钠溶液中主要有机物含量

综上所述,国外学者对采用电位滴定法、离子色谱法、电泳法、气相色谱法等方法对铝酸钠溶液中主要有机物进行了定量定性分析。铝酸钠溶液中主要有机物含量如表 1-1 所示:

表 1-1 铝酸钠溶液中主要有机物含量

化合物	含量 (g/L)				
草酸	0.8-0.9 ^[17]	1.7-6.7 ^[14]	3.37 ^[12]	1.78-4.61 ^[8]	2.5 ^[12]
甲酸	1.4-1.5 ^[17]	2.3 ^[12]	3.4 ^[13]		
乙酸	4.7-5.0 ^[17]	4.4 ^[12]	6.1 ^[13]		
丙酸	0.1 ^[13]	0.06 ^[14]			
丁酸	0.2 ^[13]	0.02 ^[14]			
丁二酸	1.4 ^[12]	1.1 ^[14]			
戊二酸	0.9 ^[12]	0.1 ^[14]			

从表 1-1 可知铝酸钠溶液中有机物的测定主要集中在草酸,含量较高的还有乙酸、丁二酸、戊二酸。

综上所述,国内对铝酸钠溶液中有机物的分析研究几乎还未开展,只有个别研究工作者用传统的滴定方法对铝酸钠溶液中的草酸钠进行过测定。相反,国外对铝酸钠溶液中有机物的分析研究则开展得较早,分析测定过的有机物也已有十多种,而且近十年来大都采用离子色谱法、气相色谱法及毛细管电泳法等现代分析测试手段。由于存在于铝酸钠溶液中的有机物种类较多,现有的研究报道很可能还未完全包括所有的有机物,已有的测定方法也有待于进一步深入研究和改进。另外由于各种仪器的特点和分析对象的不同,铝酸钠溶液中有机物的确定、分析及存在状态研究需要离子色谱、气相色谱和液相色谱等方法的综合应用。

1.5 本课题研究的的意义

铝酸钠溶液作为氧化铝工艺过程中最为重要的中间产物,其溶液的结构、组成等对分解、蒸发、过滤等工艺有着极大的影响,尤其是随着选矿拜耳法生产线的投入使用、沉降和分解添加剂的采用、以及国内种分氧化铝产量的不断提高、铝酸钠溶液中有机物的含量及其存在状态,已经影响到氧化铝工业的正常生产,

因此开展铝酸钠溶液中有机物的含量及其赋存状态的系统分析测定,对氧化铝分解、蒸发工艺的深入研究,有着十分重要的意义。国内由于氧化铝工艺的特点,对铝酸钠溶液中的有机物没有进行深入的研究,现有测定有机物总量的方法,一般采用氧化还原滴定法、电位法,或是测定其化学耗氧量,没有一个规范的分析方法,各方法之间的可比性较差,对有机物究竟是以何形式、以何状态存在,基本没有进行研究。国外从上世纪的 80 年代开始对铝酸钠溶液中的有机物进行研究,做过不少工作。尤其是为了提高分解的产出率等,对有机物的含量、赋存状态及其对生产工艺的影响等,做了较深入的研究。但由于资源和工艺的差别,国外的研究并不能完全适用于国内。

为了从理论上掌握铝酸钠溶液的性质,更好地指导科研和生产,很有必要开展本课题的研究工作。

第二章 铝酸钠溶液中有机物的 GC-MS 鉴定

铝酸钠溶液中的有机物种类较多, 由于原料和工艺上的差别, Baker 等^[14]采用微波辅助丁基化后, 用气相色谱从铝酸钠溶液中鉴定了甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、3-甲基丁酸、戊酸、苯甲酸、1, 1-二丁氧基丁烷、丙二酸、丁二酸、戊二酸、甲基丁二酸、邻苯二甲酸等有机酸, 但未见草酸。Hind 等^[15]采用毛细管气相色谱联用质谱对铝酸钠溶液中残留的表面活性剂成分溴化烷基三甲胺等一系列季胺化合物进行了分析。采用毛细管气相色谱联用质谱鉴定铝酸钠溶液中的有机物尚未见有文献报道。国外的技术并不能完全用于国内的工艺研究, 现有的研究报道很可能还未完全包括所有的有机物, 已有的测定方法也有待进一步深入研究和改进。本研究采用气相色谱-质谱联用技术对铝酸钠溶液中有机物进行了鉴定。

2.1 实验部分

2.1.1 仪器与装置

Agilent 6890 型气相色谱仪, 5973 型质谱检测器, 配有 Agilent ChemStation 数据处理系统, 美国 Agilent 公司; HP-5 型色谱柱, 固定相为 (5% phenyl)-methylpolysiloxane, (30m×0.32mm×0.25 μ m)。恒温水浴锅, 上海申生科技有限公司; R203B 型旋转蒸发仪, 上海申生科技有限公司; KQ2200 型超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司。

2.1.2 试剂与材料

正丁醇、甲醇、乙酸乙酯、丙酮、石油醚、二氯甲烷试剂均为分析纯, 湖南师范大学试剂厂; 铝酸钠溶液: 郑州铝厂提供分解原液 (a); 中州铝厂提供蒸发母液 (b) 和分解原液 (c)。

2.1.3 GC/MS 实验条件

色谱柱为 DB-5MS 石英毛细管柱, 30m×0.25mm×0.25mm; 载气为高纯氮 (99.999%); 柱流量 1 mL/min; 分流比 1: 40; 进样口温度 200 $^{\circ}$ C; 进样量 1 μ L。程序升温, 柱温 60 $^{\circ}$ C (1 min)-10 $^{\circ}$ C/min -250 $^{\circ}$ C (3 min)。MS 条件: 电离方式 EI, 电子

能量70 eV, 发射电流100 mA, 离子源温度270°C, 质量扫描范围50-450 m/z, 结果用随机所带的美国NIST Library (2002 版) 质谱库检索, 再对所得的谱图进行人工核对和补充检索。然后用面积归一法测得各组分的百分含量。

2.1.4 样品与处理

2.1.4.1 样品预处理-溶剂萃取后直接 GC/MS 分析

移取试液 10ml 于锥形瓶中, 缓慢加入 9mol/L 浓盐酸, 置冷水浴中, 不停摇动, 先产生大量沉淀, 而后沉淀消失, 此时 pH<1。分别用 10ml 石油醚、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 萃取液进行 GC/MS 分析。

2.1.4.2 正丁醇萃取丁酯化后 GC/MS 分析

中州铝厂母液、中州铝厂原液、郑州铝厂液各 10ml, 用 9mol/L 浓盐酸调节至无沉淀, 10ml 正丁醇萃取, 正丁醇液加入 8mol/LHCl 5ml 于 80°C 酯化 48 小时后, 进行 GC/MS 分析。

2.1.4.3 正丁醇萃取甲酯化后 GC/MS 分析

中州铝厂母液、中州铝厂原液、郑州铝厂液各 10ml, 用 9mol/L 浓盐酸调节至无沉淀, 10ml 正丁醇萃取, 正丁醇液蒸干后, 加入 5ml 甲酯化试剂于 60°C 酯化 48 小时, 进行 GC/MS 分析。

2.2 结果与讨论

2.2.1 样品的预处理及萃取后直接 GC/MS 分析

铝酸钠溶液为强碱性溶液 (pH>14), 在此条件下, 有机酸等化合物均以盐的形式存在, 不适宜 GC/MS 和 HPLC 分析。铝酸钠溶液调节 pH=1 时, 有机酸等化合物均以游离的形式存在, 用合适的溶剂可以将其从高离子强度的水溶液中萃取出来, 作 GC/MS 分析。本研究试验了五种常见溶剂石油醚、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯和正丁醇 (其性质见表 2-1) 萃取铝酸钠溶液 (中州铝厂母液) 中有机物, 五种萃取液的颜色由浅到深, 萃取液按 2.1.3 GC/MS 实验条件直接进行 GC/MS 分析。

表 2-1 常用溶剂的性质

溶剂	溶剂参数 ϵ^0	粘度 (cp, 20°C)	透光率极限 (nm)	沸点 (°C)
石油醚	0.01	0.3	210	30-60
二氯甲烷	0.32	0.44	245	40.0
丙酮	0.43	0.32	330	56.2
乙酸乙酯	0.45	0.54	260	77.2
正丁醇	0.63	2.3	220	118.2

结果发现, 石油醚和二氯甲烷萃取液中未能检出有机物。正丁醇萃取液成分最为复杂 (图 2-1, 表 2-2), 乙酸乙酯萃取液成分次之 (图 2-2, 表 2-3), 丙酮萃取液成分很少 (图 2-3, 表 2-4)。正丁醇萃取液以有机酸为主, 乙酸乙酯萃取液以酯为主, 丙酮萃取液以酮为主。因此, 本试验选用正丁醇作为萃取液。

Abundance

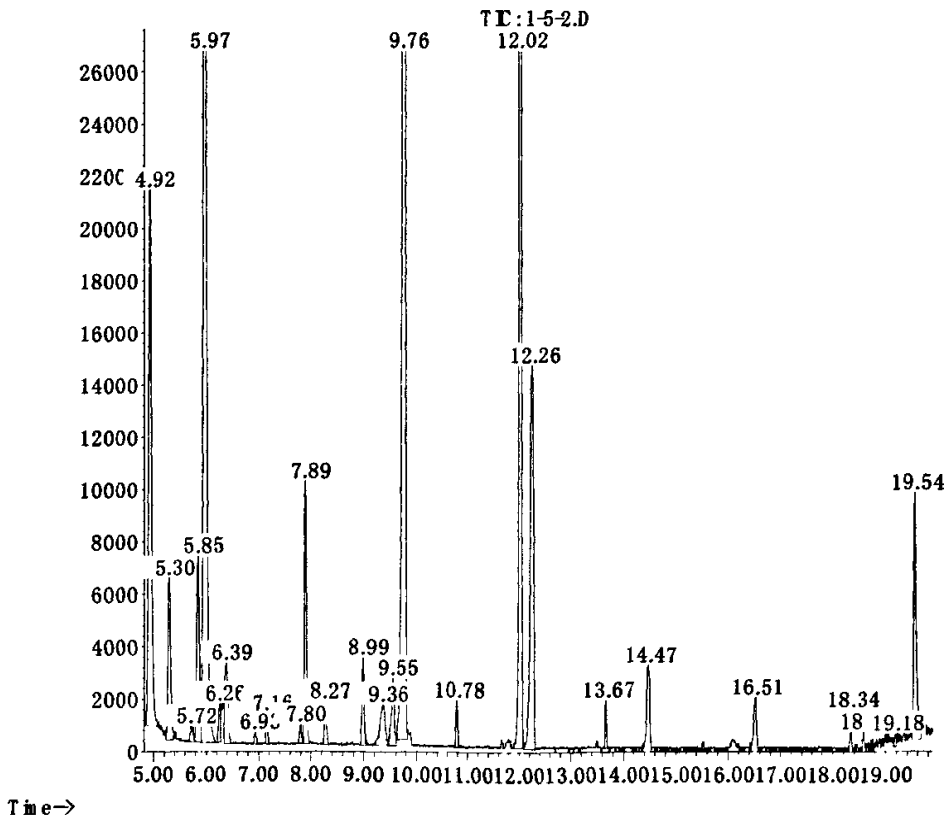


图 2-1 正丁醇萃取液的总离子流色谱图

表 2-2 正丁醇萃取液的 GC/MS 分析结果

No	化合物	分子式	保留时间/min	含量%	匹配度(%)
1	乙酸丁酯	$C_6H_{12}O_2$	4.925	7.238	79
2	2-甲基-3-己酮	$C_7H_{14}O$	5.301	2.113	87
3	2-甲基-4,6-八炔-3-酮	$C_9H_{10}O$	5.718	0.190	85
4	丁醚	$C_8H_{18}O$	5.971	19.257	97
5	2-甲基丙酸丁酯	$C_8H_{16}O_2$	7.160	0.252	85
6	丁酸丁酯	$C_8H_{16}O_2$	7.891	2.505	95
7	丁酸-2-甲基丙酯	$C_8H_{16}O_2$	8.627	0.415	81
8	2,4,6-三乙基苯酰巯基乙酸	$C_{15}H_{20}O_3S$	9.758	31.02	82
9	1,1-二氧基丁烷	$C_{12}H_{26}O_2$	12.020	16.21	89
10	邻苯二甲酸-2-丁氧基丁酯	$C_{18}H_{26}O_5$	12.259	6.128	91
11	(22S,23R,25R)-5 α -螺甾烷-23-醇	$C_{27}H_{44}O_3$	18.582	0.207	92
12	邻苯二甲酸丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	19.539	2.868	84

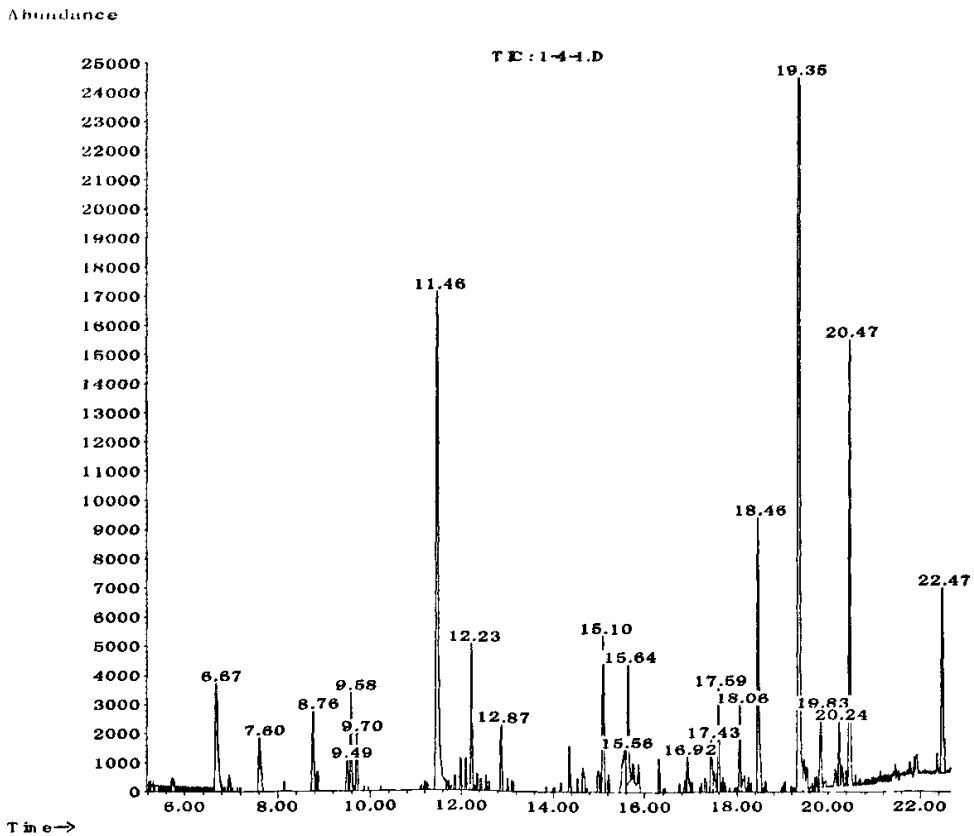


图 2-2 乙酸乙酯萃取液的总离子流色谱图

表 2-3 乙酸乙酯萃取液的 GC/MS 分析结果

No	化合物	分子式	保留时间 min	含量 %	匹配度 %
1	乙酸	$C_2H_4O_2$	4.105	0.185	98
2	乙酸 2-甲基丙酯	$C_6H_{12}O_2$	4.358	7.624	88
3	4-甲氧基-1-丁烯	$C_5H_{10}O$	8.999	0.609	80
4	2,4-二甲基苯甲醛	$C_9H_{10}O$	11.740	3.163	94
7	1-苯基-1-丁酮	$C_{10}H_{12}O$	19.615	0.938	100
8	9-乙基菲	$C_{16}H_{14}$	19.806	0.101	100

Abundance

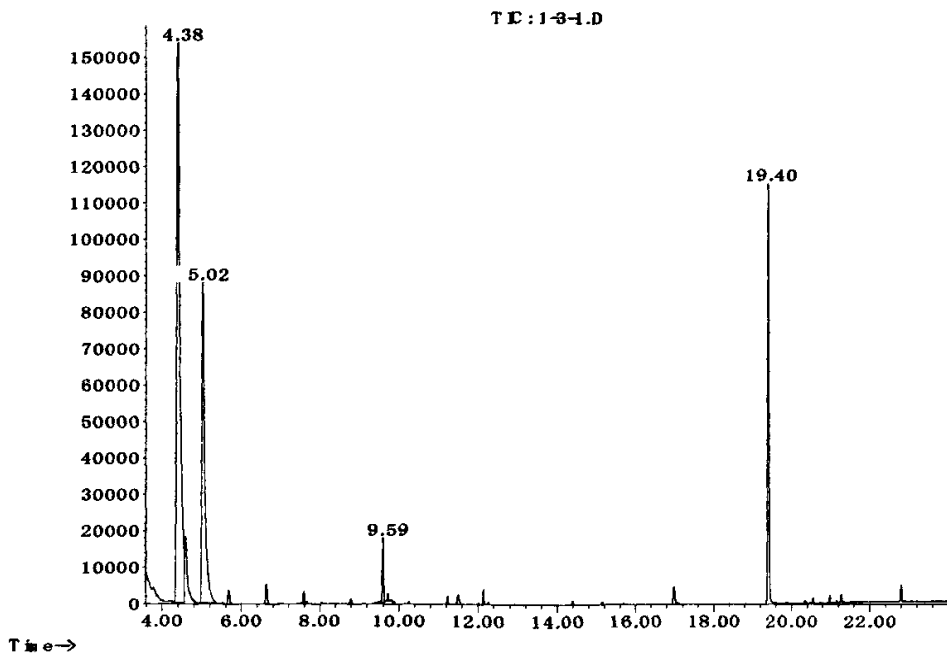


图 2-3 丙酮萃取液的总离子流色谱图

表 2-4 丙酮萃取液的 GC/MS 分析结果

No.	保留时间 min	化合物	分子式	含量 %	匹配度 %
1	4.38	甲基异丁基甲酮	$C_6H_{10}O$	52.42	95
2	5.02	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	$C_6H_{12}O_2$	25.07	94
3	19.40	邻苯二甲酸二异丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	15.53	90

2.2.2 正丁醇萃取后丁酯化

由于有机酸沸点较高，不适用于气相色谱直接测定，通常将有机酸衍生为易挥发的酯类化合物再进行气相色谱分析。铝酸钠溶液用 9mol/L 浓盐酸调节后，正丁醇萃取有机酸类化合物，正丁醇液加入丁酯化试剂酯化，使有机酸变为相应的丁酯化合物。

2.2.2.1 中州铝厂母液

GC/MS 分析结果（见图 2-4，表 2-5）显示中州铝厂母液丁酯化产物主要为有机酸的丁酯，如丙酸丁酯、2-甲基-丙酸丁酯、丁酸丁酯、3-甲基-丁酸丁酯、己酸丁酯、苯甲酸丁酯、丁二酸二丁酯。丁醚是正丁醇缩合后的产物，并不是中州铝厂母液中原有的。除去丁醚后基本上都是丁酯，而未经丁酯化的中州铝厂母液直接 GC/MS 分析结果中酯类化合物很少。从气质分析结果推断中州铝厂母液中所含主要有机酸为丙酸、2-甲基-丙酸、丁酸、3-甲基-丁酸、己酸、苯甲酸、丁二酸等。

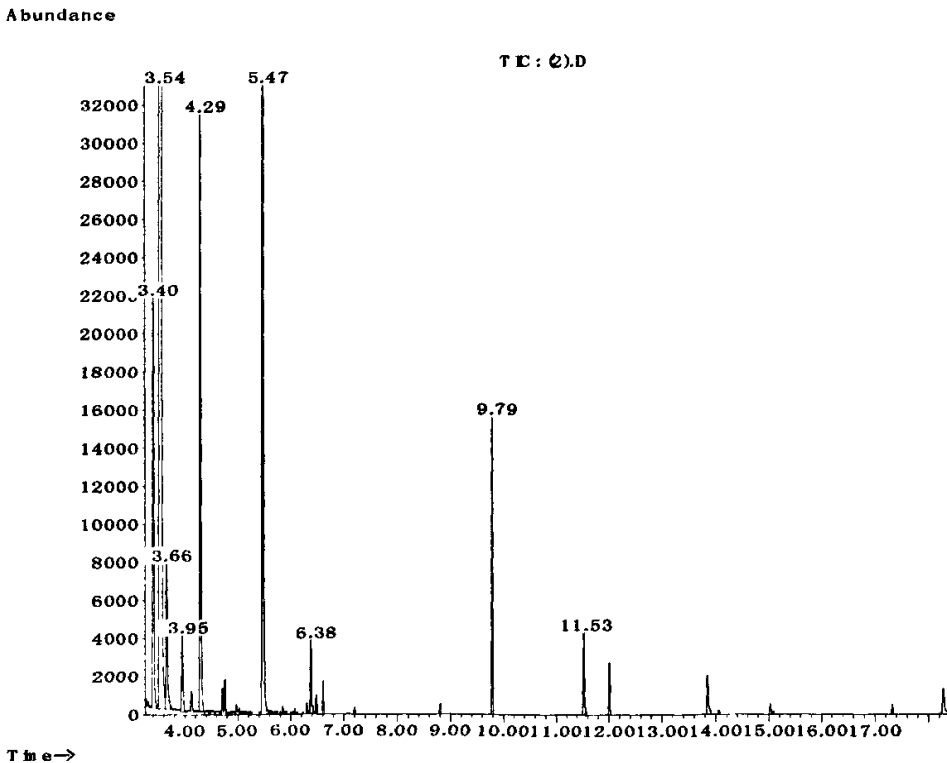


图 2-4 中州铝厂母液丁酯化的总离子流色谱图

表 2-5 中州铝厂母液丁酯化的 GC/MS 分析结果

No.	保留时间 min	化合物	分子式	匹配度%	相对含量%
1	3.434	二丙基甲酮	C ₇ H ₁₄ O	92	3.126
2	3.584	丁醚	C ₈ H ₁₈ O	95	78.48
3	3.988	丙酸丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	91	0.684
4	4.325	3-甲基-4 庚酮	C ₈ H ₁₆ O	96	4.331
5	4.720	2-甲基-丙酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	88	0.312
6	5.497	丁酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	96	9.215
7	6.377	3-甲基-丁酸丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	83	0.507
8	8.806	己酸丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	84	0.102
9	9.789	1,1-二丁氧基丁烷	C ₁₂ H ₂₆ O ₂	91	1.841
10	11.53	苯甲酸丁酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	87	0.620
11	13.852	丁二酸二丁酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	83	0.079

2.2.2.2 中州铝厂原液

GC/MS 分析结果 (图 2-5, 表 2-6) 显示中州铝厂原液丁酯化产物主要为有机酸的丁酯, 如丙酸丁酯、异丁酸丁酯、2-甲基丁酸丁酯、3-甲基-丁酸丁酯、戊酸丁酯、己酸丁酯、草酸二丁酯、苯甲酸丁酯、丁二酸二丁酯、戊二酸二丁酯、邻苯二甲酸二丁酯。丁醚是正丁醇缩合后的产物, 并不是中州铝厂原液中原有的。

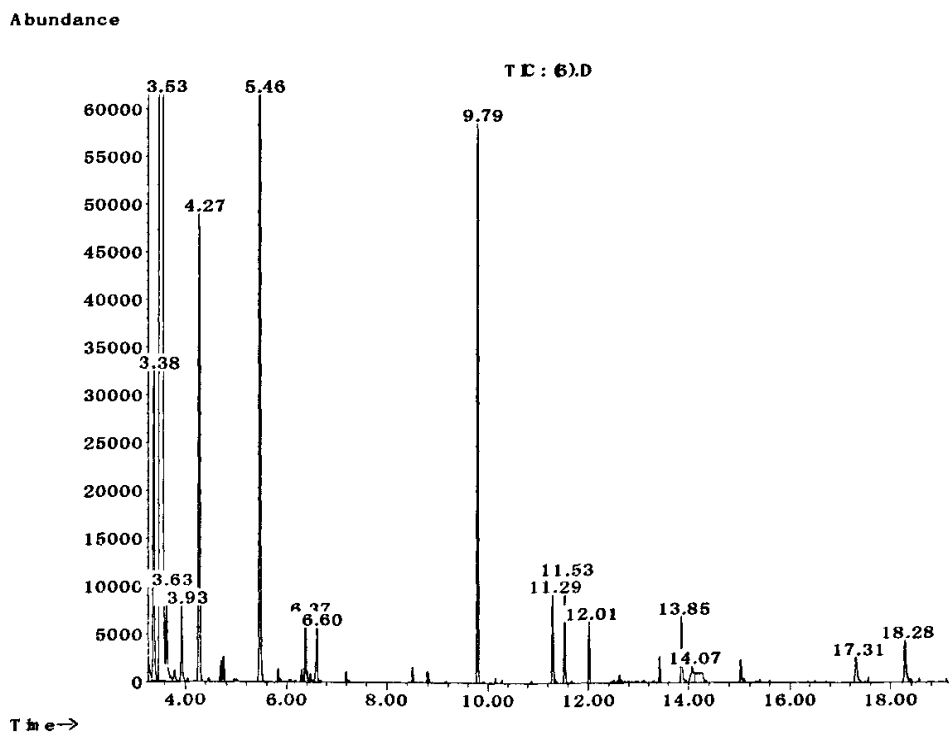


图 2-5 中州铝厂原液丁酯化的总离子流色谱图

表 2-6 中州铝厂原液丁酯化的 GC/MS 分析结果

No.	保留时间/min	化合物	分子式	匹配度/%	相对含量/%
1	3.377	二丙基甲酮	$C_7H_{14}O$	92	1.245
2	3.525	丁醚	$C_8H_{18}O$	96	89.167
3	3.634	2,4-二甲基-3-戊醇	$C_7H_{16}O$	91	0.424
4	3.925	丙酸丁酯	$C_7H_{14}O_2$	93	0.302
5	4.268	3-甲基-4 庚酮	$C_8H_{16}O$	95	1.732
6	4.697	异丁酸丁酯	$C_8H_{16}O_2$	90	0.108
7	5.463	丁酸丁酯	$C_8H_{16}O_2$	95	3.234
8	6.291	2-甲基丁酸丁酯	$C_9H_{18}O_2$	90	0.185
9	6.371	3-甲基丁酸丁酯	$C_9H_{18}O_2$	89	0.247
10	7.189	戊酸丁酯	$C_9H_{18}O_2$	80	0.164
11	8.798	己酸丁酯	$C_{10}H_{20}O_2$	80	0.176
12	9.778	1,1-二丁氧基丁烷	$C_{12}H_{26}O_2$	93	1.756
13	11.292	草酸二丁酯	$C_{10}H_{18}O_4$	90	0.299
14	11.527	苯甲酸丁酯	$C_{11}H_{14}O_2$	81	0.355
15	13.852	丁二酸二丁酯	$C_{12}H_{22}O_4$	88	0.287
16	15.019	戊二酸二丁酯	$C_{13}H_{24}O_4$	80	0.081
17	18.276	邻苯二甲酸二丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	95	0.221

从气质分析结果推断中州铝厂原液中所含主要有机酸为丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、苯甲酸、丁二酸、戊二酸、邻苯二甲酸等。

2.2.2.3 郑州液

GC/MS 分析结果 (图 2-7, 表 2-8) 显示郑州铝厂液丁酯化产物主要为有机酸的丁酯, 如丙酸丁酯、异丁酸丁酯、丁酸丁酯、3-甲基-丁酸丁酯、草酸二丁酯、苯甲酸丁酯、丁二酸二丁酯、邻苯二甲酸二丁酯。

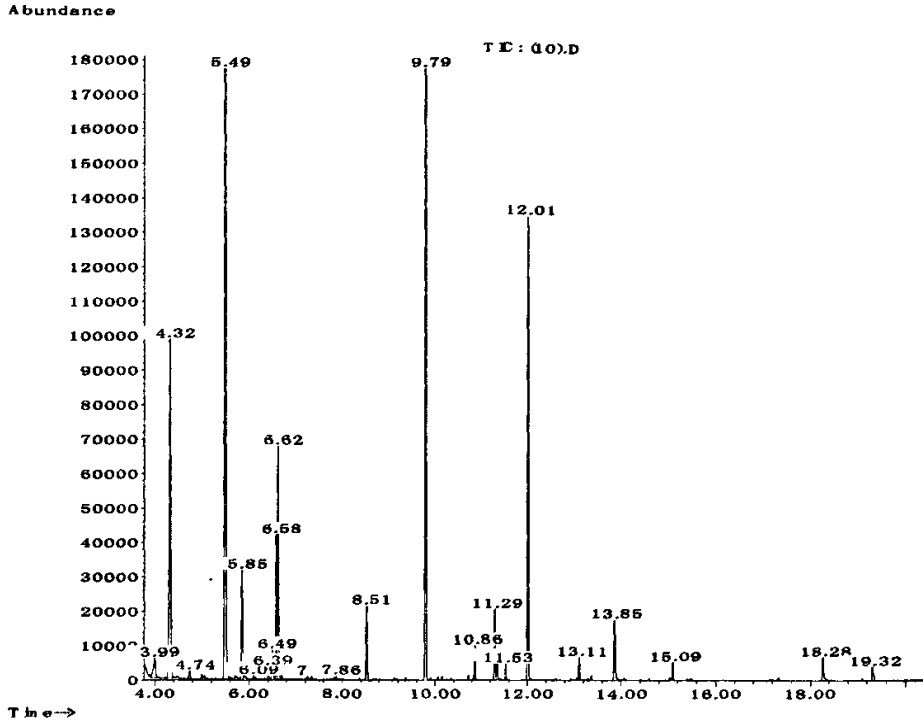


图 2-7 郑州铝厂液丁酯化的总离子流色谱图

表 2-8 郑州铝厂液丁酯化的 GC/MS 分析结果

No.	保留时间/min	化合物	分子式	匹配度/%	相对含量/%
1	3.988	丙酸丁酯	$C_7H_{14}O_2$	90	1.219
2	4.319	3-甲基-4 庚酮	$C_8H_{16}O$	97	12.785
3	4.742	异丁酸丁酯	$C_8H_{16}O_2$	88	0.315
4	5.463	丁酸丁酯	$C_8H_{16}O_2$	96	26.570
5	6.388	3-甲基丁酸丁酯	$C_9H_{18}O_2$	85	0.399
6	9.783	1,1-二丁氧基丁烷	$C_{12}H_{26}O_2$	91	23.218
7	11.292	草酸二丁酯	$C_{10}H_{18}O_4$	96	1.821
8	11.526	苯甲酸丁酯	$C_{11}H_{14}O_2$	90	0.415
9	13.841	丁二酸二丁酯	$C_{12}H_{22}O_4$	94	1.887
10	18.276	邻苯二甲酸二丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	90	0.898

从气质分析结果推断郑州铝厂液中所含主要有机酸为丙酸、异丁酸、丁酸、3-甲基-丁酸、草酸、苯甲酸、丁二酸、邻苯二甲酸。

2.2.3 正丁醇萃取后甲酯化

为了更好地分析铝酸钠溶液中的有机酸种类,对比丁酯化的分析结果,将铝酸钠溶液用 9mol/L 浓盐酸调节后,正丁醇萃取有机酸类化合物,正丁醇相蒸干溶剂后加入甲酯化试剂酯化,使有机酸变为相应的甲酯化合物。

2.2.3.1 中州铝厂母液

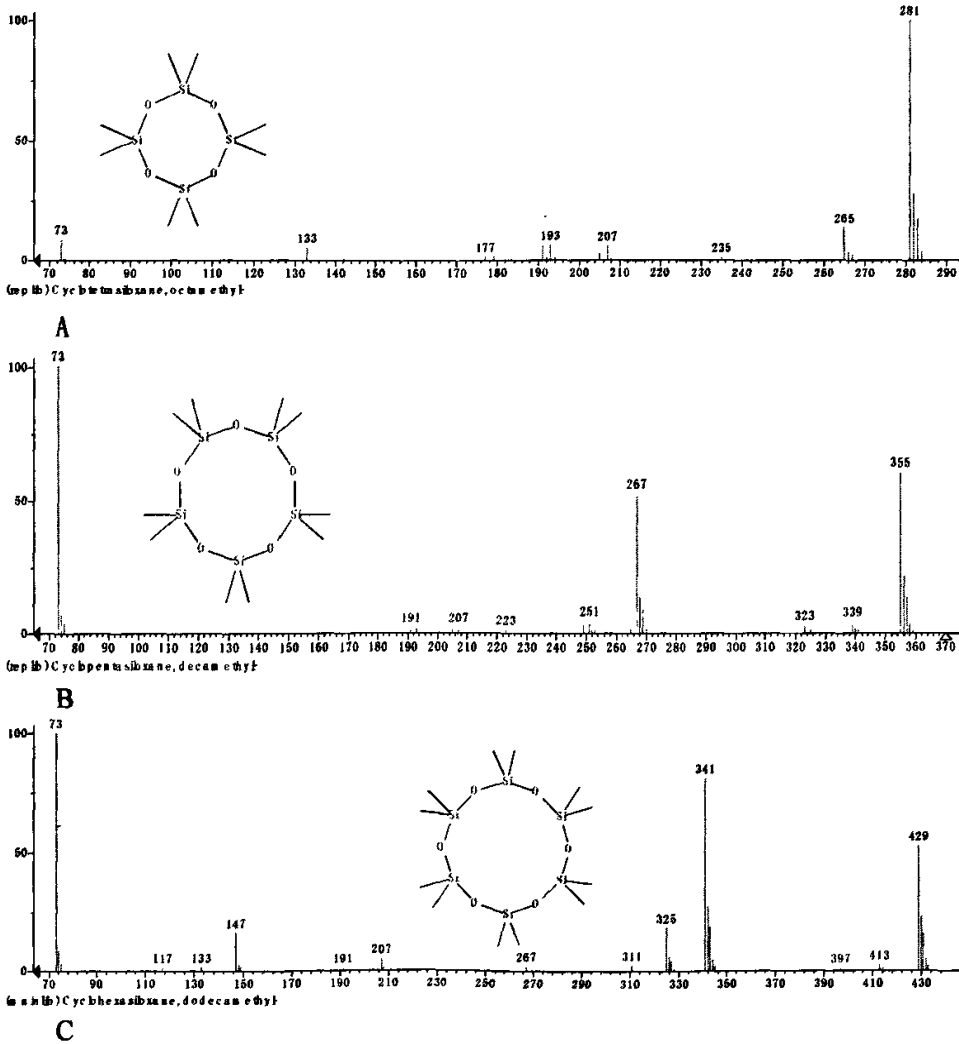


图 2-8 柱填料流失产生的物质的质谱图
 (A.RT=4.96min, B.RT=6.63min, C.RT=8.05min)

GC/MS 分析结果(图 2-9,表 2-9)显示中州铝厂母液甲酯化产物主要为二元酸的甲酯,戊二酸二甲酯、丁二酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯,有机酸酯的种类少于直接丁酯化的产物,这是由于在减压蒸馏除去正丁醇(沸点,118℃)时,

一些低沸点的有机酸挥发了。在蒸发正丁醇后发现有不溶于甲醇的白色晶体，该白色晶体易溶于水，由于正丁醇可以溶解 3% 的水，故此白色晶体应是三氯化铝，在萃取时留在正丁醇相中。残留的三氯化铝对色谱柱危害很大，导致柱填料流失，如图 2-9 中的几个主要的色谱峰 4.96, 6.63, 8.05, 其质谱图见 2-8, 经鉴定分别为八甲基环四硅氧烷 (A), 十甲基环五硅氧烷 (B), 十二甲基环六硅氧烷 (C)。

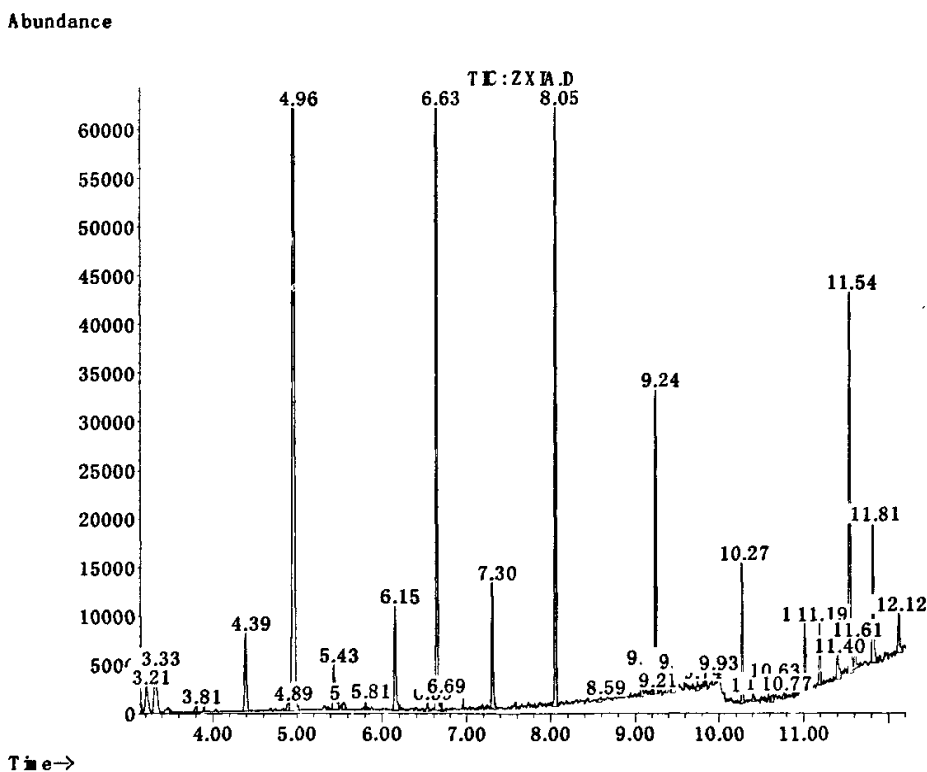


图 2-9 中州铝厂母液甲酯化的总离子流色谱图

表 2-9 中州铝厂母液甲酯化的 GC/MS 分析结果

No.	保留时间/min	化合物	分子式	匹配度/%	相对含量/%
1	3.319	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	90	1.960
2	5.440	丁二酸甲酯	C ₆ H ₁₀ O ₄	96	1.447
3	6.148	苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₂	85	2.279
4	6.526	戊二酸二甲酯	C ₇ H ₁₂ O ₄	91	0.216
5	6.954	邻甲基苯甲酸甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	88	0.103
6	7.303	2,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	86	2.570
7	9.069	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	80	0.562
8	11.812	14-甲基-十五酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	80	2.866

2.2.3.2 中州铝厂原液

通过 GC/MS 分析 (图 2-10, 表 2-10), 发现中州铝厂原液甲酯化产物为大量的二元酸 (从丁二酸到癸二酸) 和长碳链的单酸 (十四酸、十六酸、十八酸) 的酯化产物。另外柱填料流失也比较严重。

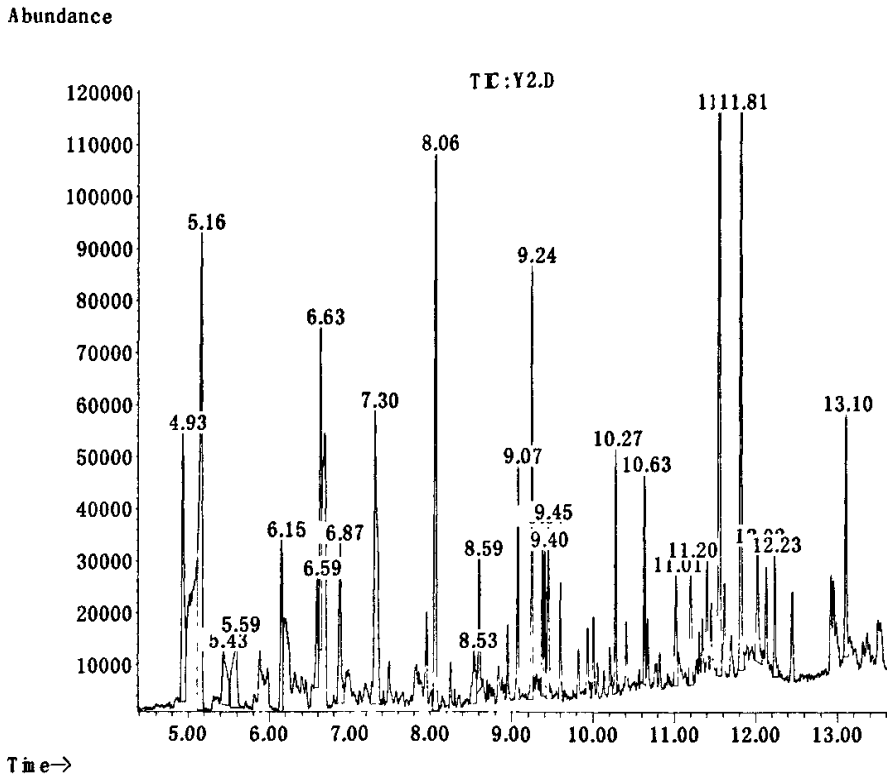


图 2-10 中州铝厂原液甲酯化的总离子流色谱图

表 2-10 中州铝厂原液甲酯化的 GC/MS 分析结果

No.	保留时间/min	化合物	分子式	匹配度/%	相对含量/%
1	5.440	丁二酸甲酯	C ₆ H ₁₀ O ₄	85	1.178
2	6.148	苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₂	90	1.912
3	6.588	戊二酸二甲酯	C ₇ H ₁₂ O ₄	81	1.118
4	7.303	2,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	76	4.662
5	7.486	己二酸二甲酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	88	0.495
6	8.246	庚二酸二甲酯	C ₉ H ₁₆ O ₄	84	0.369
7	8.600	3-甲基己二酸二甲酯	C ₉ H ₁₆ O ₄	80	0.997
8	8.835	对羟基苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	72	0.417
9	8.949	辛二酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	78	0.506
10	9.075	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	89	1.556
11	9.372	间苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	85	1.043
12	9.595	壬二酸二甲酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	72	0.861
13	10.201	癸二酸二甲酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	74	0.459
14	10.629	正十四酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	81	1.145
15	11.812	正十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	85	5.471
16	12.915	9,12-十八二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	66	0.835
17	13.098	十八酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	77	2.037

2.2.3.3 郑州铝厂液

通过 GC/MS 分析 (图 2-11, 表 2-11), 发现郑州铝厂液中有机的种类、含量比中州铝厂原液少。

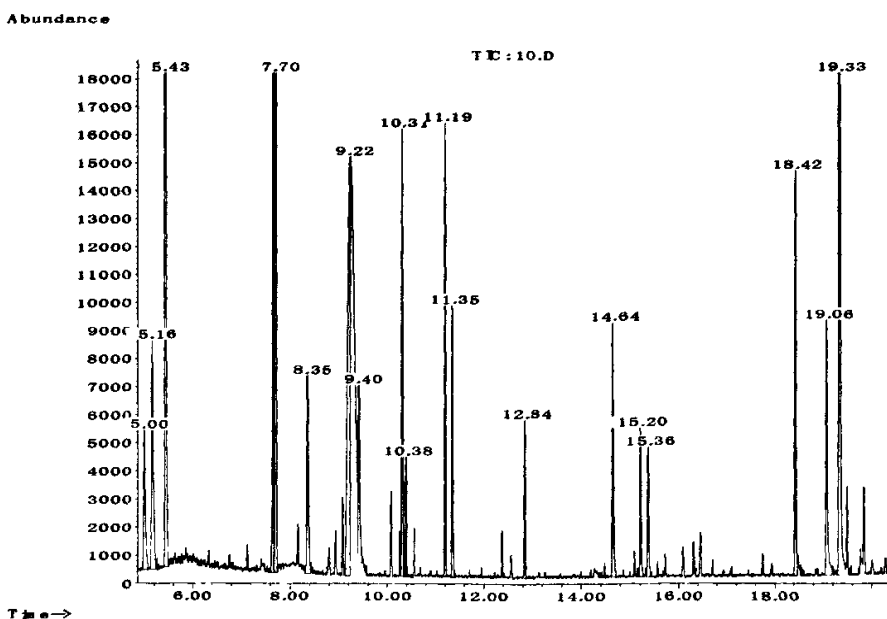


图 2-11 郑州铝厂原液甲酯化的总离子流色谱图

表 2-11 郑州铝厂原液甲酯化的 GC/MS 分析结果

No.	保留时间/min	化合物	分子式	匹配度/%	相对含量/%
1	5.160	对二甲苯	C ₈ H ₁₀	80	3.215
2	5.434	丁醚	C ₈ H ₁₈ O	94	10.438
3	8.354	丁二酸二甲酯	C ₈ H ₁₀ O ₄	83	2.290
4	8.926	戊二酸二甲酯	C ₇ H ₁₂ O ₄	77	0.118
5	9.406	苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₂	62	0.162
6	11.195	乙酸辛酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	91	3.068
7	11.349	2,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	88	2.300
8	14.641	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	90	0.997
7	15.201	对苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	87	1.238
10	19.065	1,2,4-苯三甲酸三甲酯	C ₁₂ H ₁₂ O ₆	88	2.712
11	19.334	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	89	16.611
12	19.848	8-甲基癸酸甲酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	72	0.043

2.3 小结

(1) 铝酸钠溶液用不同预处理方法进行 GC/MS 分析所得结果有所不同, 有机酸酯化后再进行 GC/MS 分析, 所得结果较好。

(2) 通过对中州铝厂母液丁酯化和甲酯化产物进行 GC/MS 分析, 已经确认中州铝厂母液中的有机酸有丙酸、2-甲基-丙酸、丁酸、3-甲基-丁酸、己酸、苯甲酸、丁二酸、戊二酸、邻苯二甲酸等; 通过对中州铝厂原液丁酯化和甲酯化产物进行 GC/MS 分析, 已经确认中州铝厂原液中的有机酸有丙酸、异丁酸、丁酸、3-甲基-丁酸、草酸、苯甲酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十四酸, 十六酸, 十八酸等; 通过对郑州铝厂原液丁酯化和甲酯化产物进行 GC/MS 分析, 已经确认郑州铝厂原液中的有机酸为丙酸、异丁酸、丁酸、3-甲基-丁酸、草酸、苯甲酸、丁二酸、戊二酸、邻苯二甲酸。

(3) 根据 GC/MS 分析结果, 发现不同产地的铝酸钠溶液中有机物的种类和含量差异很大。郑州铝厂液中有机物种类、含量明显少于中州铝厂液。Baker 等人采用微波辅助丁酯化从铝酸钠溶液中鉴定了甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、3-甲基丁酸、戊酸、苯甲酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、甲基丁二酸、邻苯二甲酸等有机酸, 本研究鉴定的有机酸种类比 Baker 鉴定的多 8 种。

(4) 由于酯化反应不能定量进行, GC/MS 定量比较困难, 为了测定铝酸钠溶液中的主要有机化合物的含量需要进行 IC 或 HPLC 分析。

第三章 离子色谱法测定铝酸钠溶液中有机酸和无机阴离子

铝酸钠溶液中的有机物主要以有机酸根的形式存在,通过 GC-MS 分析结果表明,铝酸钠溶液中含有乙酸、草酸、丙酸、甲酸、丁二酸、戊二酸、邻苯二甲酸、丁酸、异丁酸、戊酸等有机酸。除此以外,还含有长碳链的有机酸,如十四酸、十六酸等。由于有机酸沸点较高,通常将有机酸衍生为易挥发的酯类化合物再进行气相色谱分析,如酯化反应不能定量完全,则不适于用气相色谱定量测定,需要采取其它方法,比如离子色谱法、高效液相色谱法或毛细管区带电泳(CZE)等色谱方法。

离子色谱已成为分析无机阴离子的首选方法^[20],其在复杂体系的有机酸分析方面也有了很大的进展^[21-32]。Bowser 等探讨了离子色谱在铝工业中的应用价值^[33]。由于铝酸钠溶液中的有机杂质主要以低分子有机酸的形式存在,采用抑制电导离子色谱法,经过有效的样品前处理和大量的条件试验,通过梯度淋洗同时分离并直接测定了拜耳法铝酸钠溶液中的甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丁二酸、和戊二酸等有机酸以及氟离子、氯离子和硫酸根离子等无机阴离子。该方法具有高选择性的优点,精密度和准确度较高,操作简便,结果令人满意。

ICS-2500 型离子色谱原理是将试样和一种强电解质淋洗液一起流经阴(阳)离子交换柱后,待测离子顺次流出进入抑制柱,用以除去淋洗液中的强电解质的高背景电导,这时待测离子的浓度在一定范围内与溶液中的电导率成线性关系用以定量分析,根据色谱峰的保留时间来进行定性分析。

3.1 实验部分

3.1.1 仪器与试剂

3.1.1.1 仪器

美国 DIONEX 公司 ICS-2500 型离子色谱仪,配有 LC30 柱温箱、EG50 淋洗液发生器、ED50 电化学检测器、GP50 四元梯度泵、ASRS-ULTRA II 4-mm 阴离子抑制器(采用只加水模式)、IonPac AS11-HC 阴离子色谱柱、IonPac AG11-HC 阴离子保护柱和 Chromeleon6.60 色谱工作站。OnGuard H 固相萃取柱(Dionex 公司),阳离子交换树脂(南开大学化工厂)

3.1.1.2 试剂

甲酸、丙酸、丁二酸、戊二酸和邻苯二甲酸等试剂均为分析纯，三水乙酸钠、氟化钠、氯化钠、硫酸钾和草酸钠为优级纯试剂。淋洗液 KOH 是由电解在线产生。

样品有平果铝厂蒸发原液、平果铝厂蒸发母液、中州铝厂蒸发原液、中州铝厂蒸发母液。

3.1.2 实验方法

3.1.2.1 标准品溶液的制备

将各种有机酸和无机阴离子均配成 1.00g/L 标准溶液于 4℃ 冰箱中保存待用。使用时再根据需要进行配制各种质量浓度的标准溶液，所有标准溶液均用 18M Ω 高纯水配制。

3.1.2.2 样品溶液的制备

3.1.2.2.1 采用 OnGuard H 柱处理

实际样品为有代表性的铝酸钠溶液，针对其为高离子浓度、高 pH 值以及成分很复杂的粘稠溶液的特点，如果直接进样，样品中大量的金属离子会缩短阴离子分离柱寿命、降低柱效并干扰测定。所以必需对样品进行前处理，以消除大量的金属离子基体，并使强碱性的溶液得到中和。OnGuard H 型固相萃取柱是一种用来除去高浓度金属离子基体并且可以中和强碱性样品的强酸性阳离子交换树脂柱。该树脂是交叉链接的苯乙烯系磺酸基树脂，对多价阳离子具有很高的选择性。样品中的大量金属离子交换到树脂上，被交换下来的氢离子就使溶液得到中和。

移取样品 1.0mL 于 100mL 容量瓶中，用高纯水定容至刻度。使用注射器吸取 10mL 高纯水缓慢通过 OnGuard H 柱，将其活化，最大流速为 2.0mL/min，然后静置约 25min，将稀释好的样品溶液经过活化好的 OnGuard H 型固相萃取柱处理，弃去前 4ml 萃取液收集 5ml 的样品溶液，待离子色谱分析。经 OnGuard H 预处理的样品再经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后进样测定。

3.1.2.2.2 采用自制阳离子交换树脂柱处理

采用国产的 001 \times 7 型强酸性苯乙烯类阳离子交换树脂对样品进行预处理。先将洗净的树脂于烧杯中，用 2mol/L 的盐酸将其浸泡约 24 小时，使树脂转为 H⁺ 型，再用高纯水洗至用离子色谱检验无氯离子为止。然后取该树脂装填于柱约

15mL。准确移取样品 1.0mL 于 100mL 容量瓶中，用高纯水稀释约 50 倍。然后将未完全定容的样品溶液通过阳离子交换柱，再用高纯水冲洗交换柱，将洗涤液与经柱交换后的溶液合并，定容至 100mL，待用。

3.1.2.3 系统平衡与色谱条件

对于一根新的 AS11-HC 色谱分离柱，首先采用 20%乙腈以 1ml/min 的流速冲洗 1h，然后用去离子水以同样的流速冲洗 30min。每次使用仪器，须采用 30mM KOH 以 2ml/min 的流速洗去以前积累在系统中杂质离子约 30min。最后，打开梯度泵和检测器后，整个色谱系统使用 KOH 淋洗液平衡至少 1h。

淋洗液：采用淋洗液发生器产生的 KOH 溶液梯度淋洗；流速：1.20mL/min；再生模式：外加水电解抑制模式；进样量：25 μ L；柱温：30 $^{\circ}$ C；以峰面积定量。梯度淋洗程序见表 3-1。

表 3-1 梯度淋洗程序

t/min	c(KOH)/mmol·L ⁻¹
0.0	1.0
12.0	1.0
30.0	28.0
37.0	28.0
37.1	1.0

3.2 结果与讨论

3.2.1 色谱条件

3.2.1.1 色谱柱和梯度淋洗条件的选择

首先，考虑采用 IonPac AS11 分离柱，并使用 KOH 作为淋洗液进行梯度洗脱。这种柱子对大部分有机酸和无机阴离子都有好的分离度。然而，甲酸和丙酸出现共洗脱。因为待所测样品中很可能含有这两种有机酸，所以本实验未使用该型号的分离柱。

戴安 IonPac AS11-HC 阴离子分离柱结合 IonPac AG11-HC 保护柱的应用能够使得样品中六种较普遍存在的有机酸达到基线分离，包括甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丁二酸和戊二酸，无机阴离子也被同时分离。IonPac AG11-HC 保护柱的使

用推迟了丙酸和甲酸的洗脱，因此提高了乙酸与丙酸和甲酸之间的分离度。

IonPac AS11-HC 阴离子分离柱具有溶剂兼容性并且提供很好的柱与柱间的再现能力。

低电导淋洗液的使用是分离有机酸和无机阴离子的首选， KHCO_3 、 K_2CO_3 和 KOH 三种淋洗液分别被考虑，最后 KOH 被用作淋洗液并获得很好的结果。 KOH 的浓度影响待测组分的保留时间，流动相背景电导的增加也影响待测组分的保留。低浓度的淋洗液能够获得低的背景电导，因此采用低浓度的洗脱液可以提高检测灵敏度和改善分离度。另一方面，随着淋洗液浓度的增加，待测组分的保留时间减少，其对二元酸的影响尤为显著。

在 IonPac AS11-HC 型分离柱上分离 9 种有机酸和无机阴离子时，由于戊二酸和丁二酸具有相近的离子半径和相同的电荷，故较难实现分离。同时氟离子、乙酸、丙酸、甲酸等均为弱保留组分，若采用高浓度的 KOH 淋洗液等度淋洗，这些组分很难实现分离；采用低浓度的 KOH 淋洗液等度淋洗，那么强保留组分的保留时间将会太长，而且色谱峰变宽。通过选择并优化淋洗液梯度的方式，即采用逐渐增加淋洗液的浓度，于一次进样来实现对弱保留的一元有机酸、高浓度氯离子和强保留的二元酸等 9 种离子的同时分离，而保留时间也不太长。

鉴于样品是一个很复杂的体系，含有多种在阴离子交换分离柱上保留较弱的一元有机酸、高浓度氯离子以及保留较强的二元有机酸等，因此，选用对 OH^- 具有高选择性、高容量的 IonPac AS11-HC 阴离子色谱柱和 KOH 溶液梯度淋洗。

3.2.1.2 淋洗液流速的选择

从图 3-1 可见，流速和保留时间之间存在一种反比的关系。在不明显降低分离效率的前提下可适当增加流速来缩短保留时间，但是流速的增加受分离柱最大操作压力的限制。在其它色谱条件恒定的情况下，分别采用流速为 0.8、1.0、1.2、1.5、2.0 mL/min 进行试验。根据实验结果，综合考虑分离度和保留时间两者的影响，选择淋洗液流速为 1.2 mL/min 比较理想。

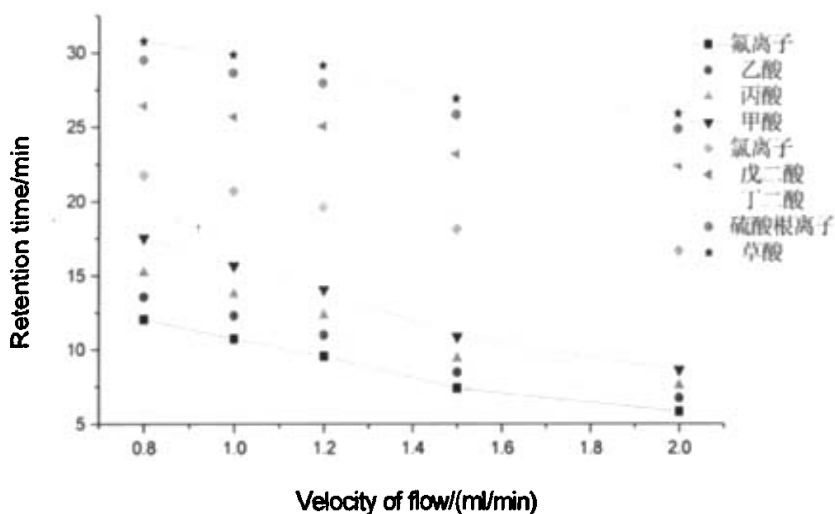


图 3-1 保留时间随流速变化趋势

3.2.1.3 柱温的选择

分别调节柱温为 25℃、28℃、30℃、33℃、36℃、38℃，以平果铝厂蒸发原液供试品溶液进样，考察色谱峰保留时间与柱温的关系，同时观察柱压与柱温的关系。根据离子色谱理论，离子交换过程为吸热时，保留时间随温度的增加而增加，但同时会引起柱压降低。另外，柱温的增加可以降低流动相的粘度和提高传质效率，并且能提高待测离子的检测灵敏度。由图 3-2 可见，随着柱温升高，各组分保留时间也增加，且温度的改变基本不影响同类型离子之间的分离度。在 30℃ 下，各色谱峰已经能分离较完全，峰形较好，综合考虑选择 30℃ 作为工作柱温。以柱温为横坐标，柱压为纵坐标绘制柱压随柱温变化关系图（见图 3-3）。

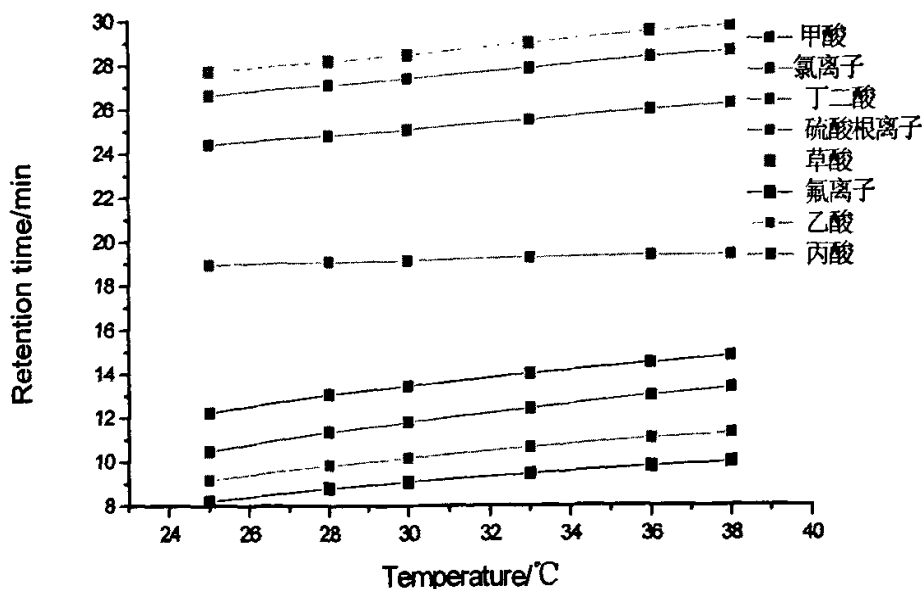


图 3-2 各组分保留时间随柱温变化趋势图

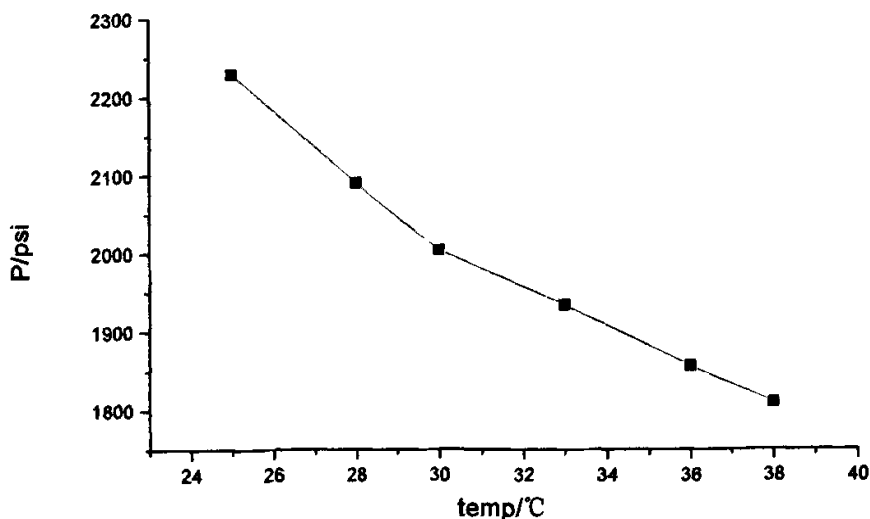


图 3-3 柱温与柱压的变化关系

3.2.1.4 梯度洗脱程序的确定

氟离子、乙酸、丙酸和甲酸等均为弱保留组分，若采用高浓度的 KOH 淋洗液等度淋洗，这些组分很难实现分离；采用低浓度的 KOH 淋洗液等度淋洗，那么强保留组分的保留时间将会太长，而且色谱峰变宽。鉴于此，采用逐渐增加淋

洗液的浓度,即通过梯度淋洗的方式来实现对多种弱保留的一元有机酸、高浓度氯离子和强保留的多元有机酸的同时分离,而保留时间也不太长。如图 3-4 所示。

经过实验研究,对梯度程序不断进行改进,在 0-12min 内,使淋洗液浓度保持 1.0mmol/L 不变,12-30min 内淋洗液浓度从 1.0mmol/L 上升到 28.0mmol/L,然后保持此浓度,直至淋洗出所有的待测组分。这样,不但有效地分离出弱保留组分,而且缩短了强保留组分的保留时间,从而满足快速、准确的分析要求。

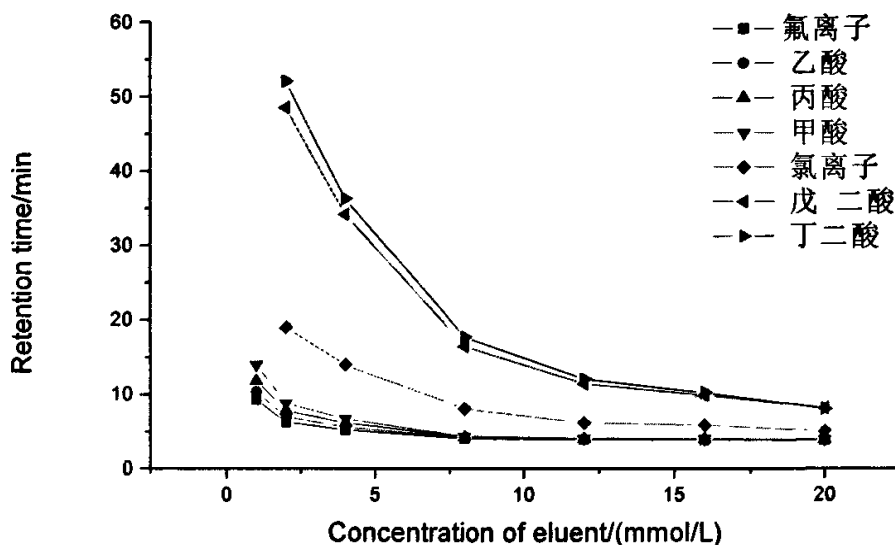


图 3-4 淋洗液 KOH 浓度对各组分保留时间的影响

3.2.1.5 色谱分离

定性实验:采用 30mmol/L 的淋洗液 KOH 进行等度淋洗,流速为 1.2mL/min,进样量为 25 μ L,柱温为 30 $^{\circ}$ C。在此条件下,根据各分析组分的保留时间,确定这些组分同时测定时色谱出峰的先后次序。各离子的保留强弱如下:

$F^- < \text{乙酸} < \text{甲酸} < \text{丙酸} < \text{异丁酸} < \text{丁酸} < \text{戊酸} < \text{Cl}^- < \text{戊二酸} < \text{丁二酸} < \text{酒石酸} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{草酸} < \text{苯甲酸} < \text{PO}_4^{3-} < \text{邻苯二甲酸} < \text{柠檬酸}$ ^[34]。

配制甲酸、乙酸、丙酸、草酸、戊二酸、丁二酸和氟离子、氯离子以及硫酸根离子等离子的混合标准溶液,在等度淋洗的情况下,各组分不能分开,如图 3-5 所示。图 3-6 是标准有机酸和无机阴离子混合溶液在确定好的梯度条件下的离子色谱分离图,可以看出,在此色谱条件下,各种离子均能分开,不影响有机酸的测定,各离子的保留时间列于表 3-2。

表 3-2 混合标准溶液中各离子的保留时间

分析成分	保留时间/min	分析成分	保留时间/min
氟离子	9.19	戊二酸	25.13
乙酸	10.74	丁二酸	25.53
丙酸	12.06	硫酸根离子	27.92
甲酸	13.74	草酸	29.11
氯离子	19.55	邻苯二甲酸	35.50

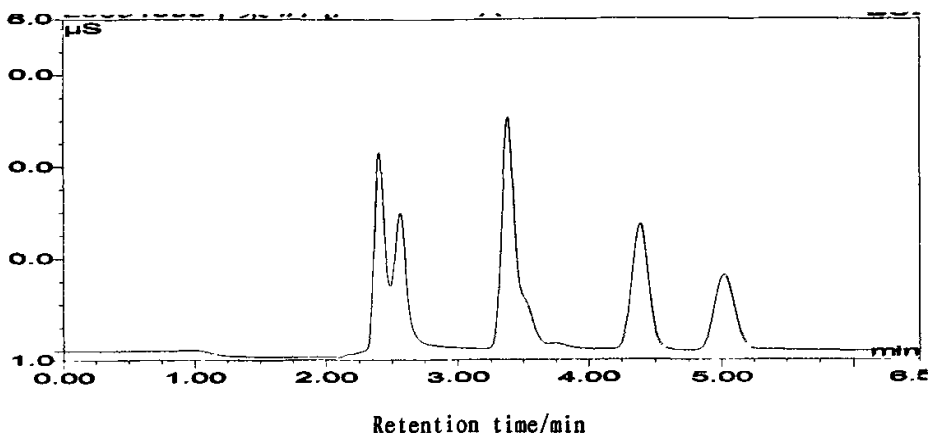


图 3-5 等度淋洗情况下十种有机酸和无机阴离子的色谱图

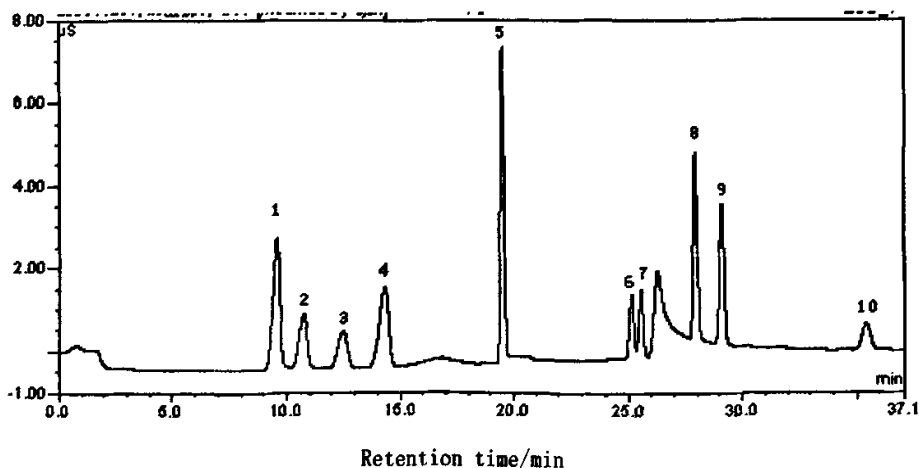


图 3-6 梯度淋洗时十种有机酸和无机阴离子的标准色谱图

1. F⁻; 2. 乙酸; 3. 丙酸; 4. 甲酸; 5. Cl⁻; 6. 戊二酸; 7. 丁二酸; 8. SO₄²⁻; 9. 草酸; 10. 邻苯二甲酸

3.2.2 样品的预处理

实际样品为有代表性的铝酸钠溶液，针对其为高离子浓度、强碱性以及成分很复杂的粘稠溶液的特点，如果直接进样，样品中大量的金属离子会缩短阴离子分离柱寿命、降低柱效并干扰测定。所以必需对样品进行前处理，以消除大量的阳离子基体，并使溶液由强碱性变为中性。首先将样品用高纯水稀释 100 倍，然后经过活化好的 OnGuardH 固相萃取柱或自制的阳离子交换树脂柱处理，通过分析两者在去除杂质的效果、待测成分在填料上是否保留、测得的回收率和重现性等方面来比较两种处理方法，以达到快速有效地纯化样品的目的。预处理后的样品再经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤进行离子色谱分析。

3.2.3 样品的定性分析

将标准品混合液和各样品供试溶液，经 OnGuard H 柱固相萃取后，按 3.1.2.3 确定的色谱条件，经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后分别注入离子色谱仪，结果见图 3-6、图 3-7、图 3-8、图 3-9、图 3-10 和表 3-3。根据色谱峰的保留时间和峰高的增加情况定性。

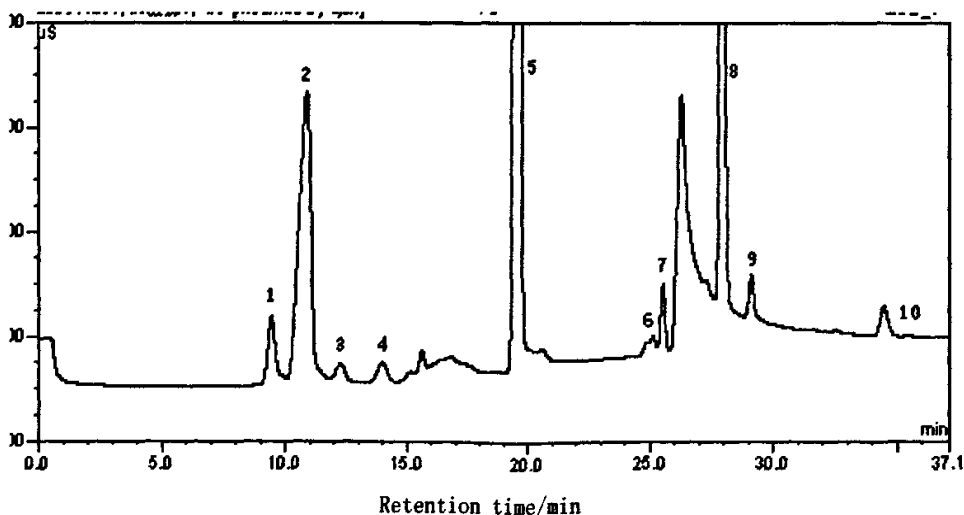


图 3-7 平果铝厂蒸发原液

1. F; 2. 乙酸; 3. 丙酸; 4. 甲酸; 5. Cr^- ; 6. 戊二酸; 7. 丁二酸; 8. SO_4^{2-} ; 9. 草酸; 10. 邻苯二甲酸

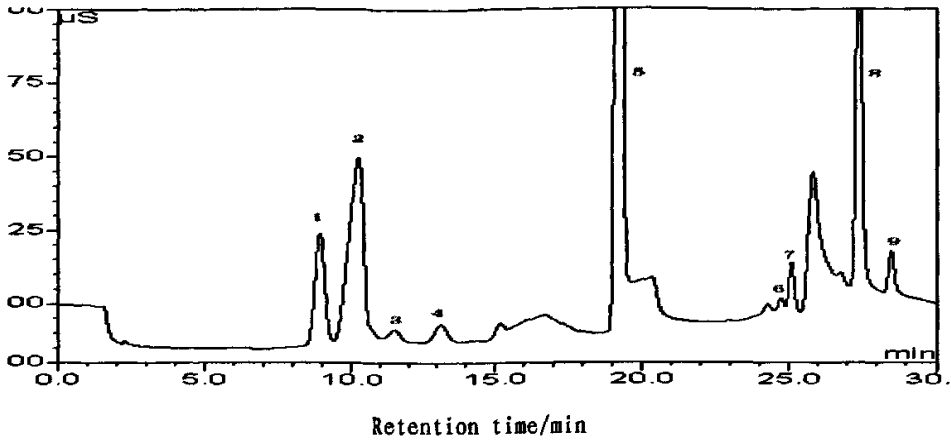


图 3-8 平果铝厂蒸发母液

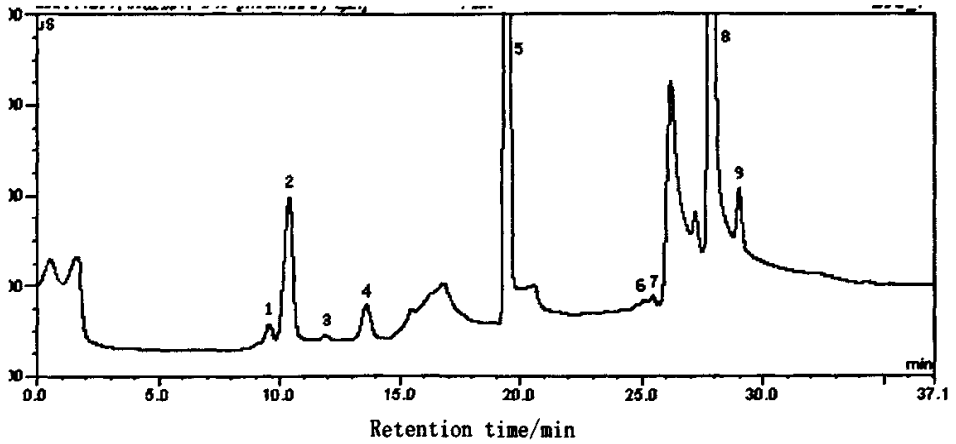


图 3-9 中州铝厂蒸发原液

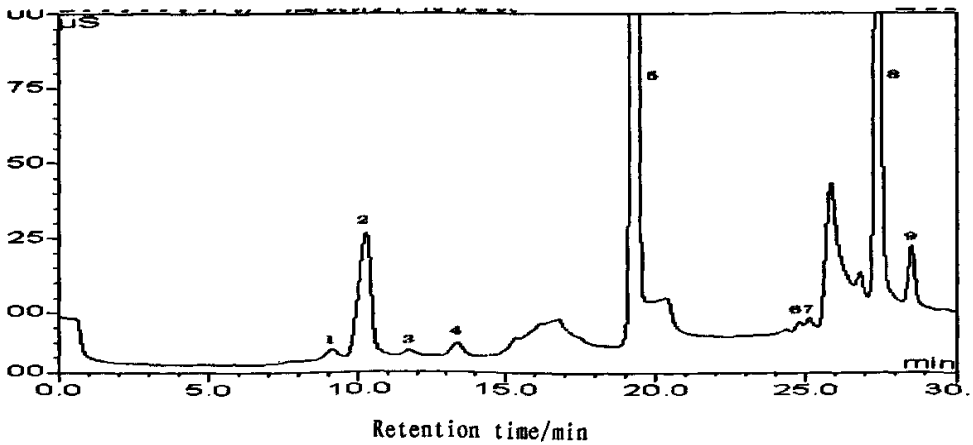


图 3-10 中州铝厂蒸发母液

表 3-3 标准品和四种样品色谱图主要峰的保留时间 (min)

No.	峰名	标准品	平果铝厂蒸	平果铝厂蒸	中州铝厂	中州铝厂	RSD%
			发原液	发母液	蒸发原液	蒸发母液	
1	氟离子	9.19	9.27	9.04	9.30	9.16	1.029
2	乙酸	10.74	10.62	10.50	10.61	10.44	1.099
3	丙酸	12.06	11.91	11.56	11.88	11.83	1.540
4	甲酸	13.74	13.55	13.33	13.49	13.48	1.096
5	氯离子	19.55	19.56	19.57	19.56	19.57	0.043
6	戊二酸	25.13	25.17	24.98	25.09	25.01	0.318
7	丁二酸	25.53	25.57	25.37	25.50	25.43	0.314
8	硫酸根离子	27.92	27.97	27.71	27.85	27.75	0.395
9	草酸	29.11	29.16	28.95	28.93	28.90	0.403
10	邻苯二甲酸	35.50	35.60	—	—	—	—

可见, 在 2.1.2.3 确定的色谱条件下, 有机酸和无机阴离子的保留时间不仅与离子所带的电荷有关, 还与水合离子半径大小紧密相关, 所带电荷越多, 保留时间越长; 水合离子半径越大, 保留时间越长。

3.2.4 检出限和检测限

检出限的推导公式为: $s_b + 3s$ (s_b 是 10 次空白进样所得平均值; s 是标准偏差)。检测限的推导公式为: $s_b + 10s$ (s_b 是 10 次空白进样所得平均值; s 是标准偏差)。根据公式计算, 结果见表 3-4。检出限范围从氟离子的 0.01mg/L 到氯离子的 2.33mg/L, 检测限范围由氟离子的 0.05mg/L 到氯离子的 3.16mg/L。

表 3-4 有机酸和无机阴离子的检出限和检测限(mg/L)

峰名	检出限(mg/L)	检测限(mg/L)
氟离子	0.01	0.05
乙酸	0.65	1.73
丙酸	0.16	0.28
甲酸	0.08	0.15
氯离子	2.33	3.16
戊二酸	0.12	0.19
丁二酸	0.10	0.23
硫酸根离子	0.74	1.22
草酸	0.06	0.20
邻苯二甲酸	0.42	0.86

3.2.5 工作曲线

配制五组不同浓度水平的对照品混合酸溶液，分别注入离子色谱仪，按照选定的色谱条件测定各种酸的峰面积，以对照品的浓度为横坐标 (x)，峰面积为纵坐标 (Y)，采用最小二乘法绘制标准曲线，得到回归方程 $Y = ax + b$ 和线性相关系数 r ，十种有机酸和无机阴离子均在较宽的浓度范围内具有良好的线性关系。结果见表 3-5、图 3-11、图 3-12 和图 3-13。各种离子的相关系数均 > 0.994 (除邻苯二甲酸为 0.9901 外)，表明线性关系良好。

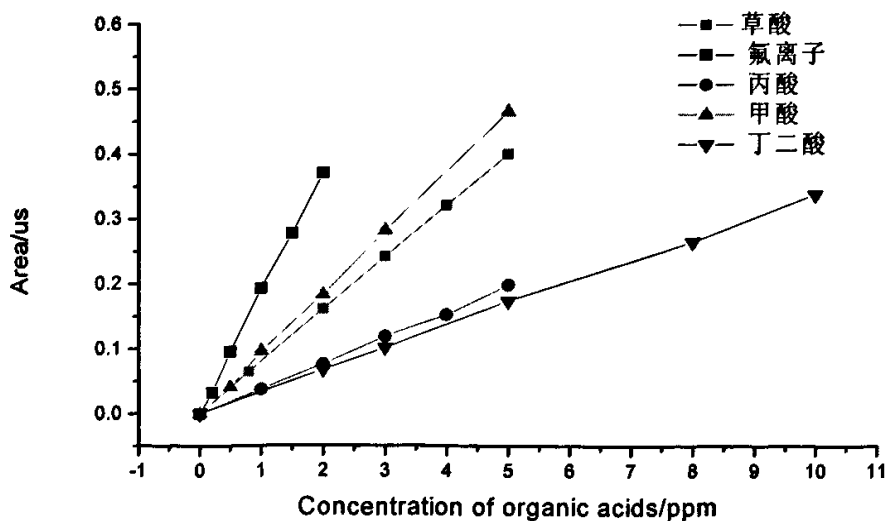


图 3-11 五种离子的标准溶液在 0.05mg/L-50mg/L 范围内的工作曲线

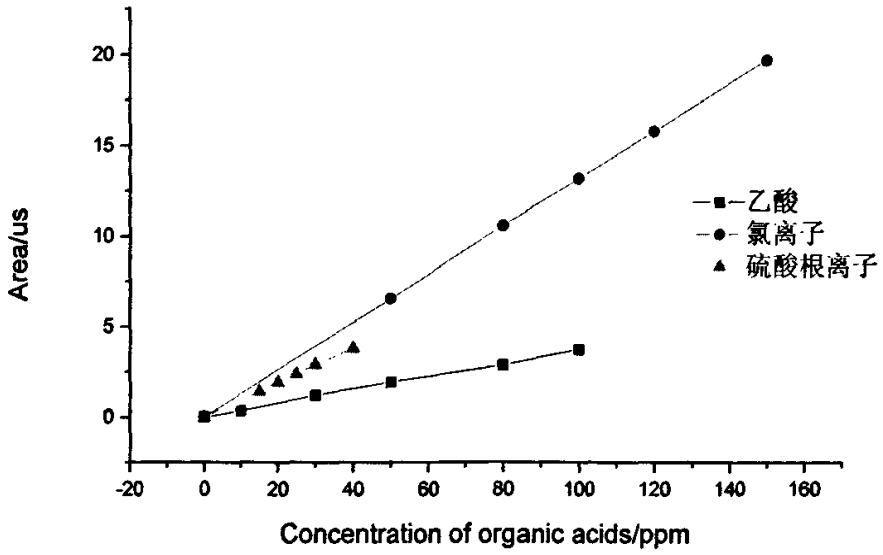


图 3-12 三种离子的标准溶液在 0.5mg/L-150mg/L 范围内的工作曲线

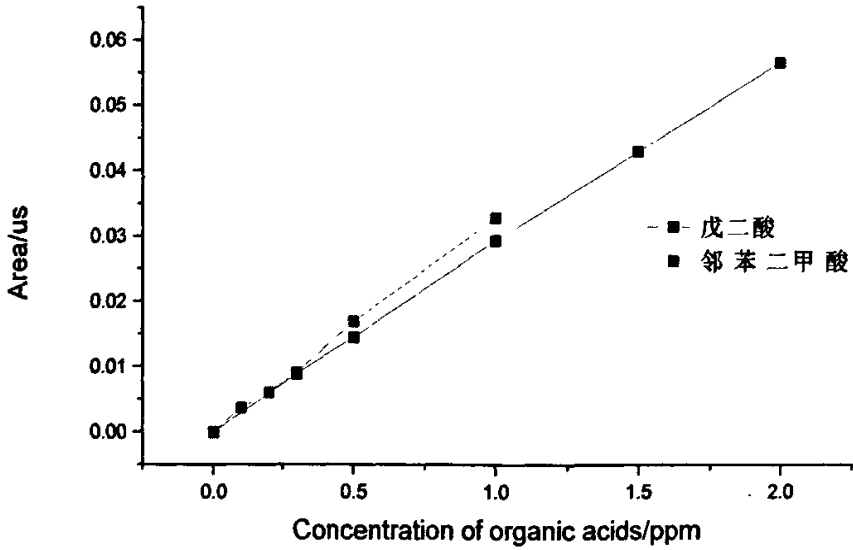


图 3-13 戊二酸与邻苯二甲酸标准溶液在 0.1mg/L-20mg/L 范围内的工作曲线

表 3-5 校准曲线的线性范围、回归方程、线性相关系数以及检测限

分析成分	线性范围/ ($\mu\text{g/mL}$)	线性回归方程	相关系数 r	最低检出限 ($\mu\text{g/mL}$)(S/N=3)
氟离子	0.05~10	$Y=0.1850x-0.0010$	0.9993	0.009
乙酸	1~100	$Y=0.0332x+0.0156$	0.9945	0.025
丙酸	0.5~30	$Y=0.0363x+0.0029$	0.9954	0.032
甲酸	0.25~20	$Y=0.0945x-0.0067$	0.9993	0.013
氯离子	1~150	$Y=0.1319x-0.0085$	0.9999	0.012
戊二酸	0.25~20	$Y=0.0283x+0.0004$	0.9998	0.030
丁二酸	0.25~50	$Y=0.0328x+0.0025$	0.9994	0.025
硫酸根离子	0.5~50	$Y=0.0955x+0.0156$	0.9999	0.017
草酸	0.25~30	$Y=0.0800x+0.0004$	0.9999	0.020
邻苯二甲酸	0.1~20	$Y=0.0270+0.0010$	0.9901	0.040

注: Y 为峰面积 ($\mu\text{s}\cdot\text{min}$); X 为浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。

3.2.6 实际样品分析

3.2.6.1 样品预处理方法考察

在选定的色谱条件下对样品中的多种有机酸进行分析。样品经稀释 100 倍后,采用自制的阳离子交换柱和 OnGuardH 柱两种不同的固相萃取预处理方式分别进行预处理,然后通过 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进行离子色谱分析比较,结果如表 3-6 和表 3-7 所示,样品离子色谱图如图 3-14 和图 3-15。

表 3-6 经 OnGuardH 柱预处理的样品分析结果

分析成分	样品测定值($\mu\text{g/mL}$)	RSD/% (n=7)	回收率 /%
氟离子	1.32	3.22	92.4
乙酸	47.26	0.85	101.8
丙酸	2.02	1.06	101.5
甲酸	1.32	1.94	97.7
氯离子	110.49	1.47	102.5
戊二酸	0.70	2.14	99.1
丁二酸	4.45	2.07	97.3
硫酸根离子	22.86	2.52	101.0
草酸	1.58	1.62	90.1
邻苯二甲酸	0.11	1.19	83.0

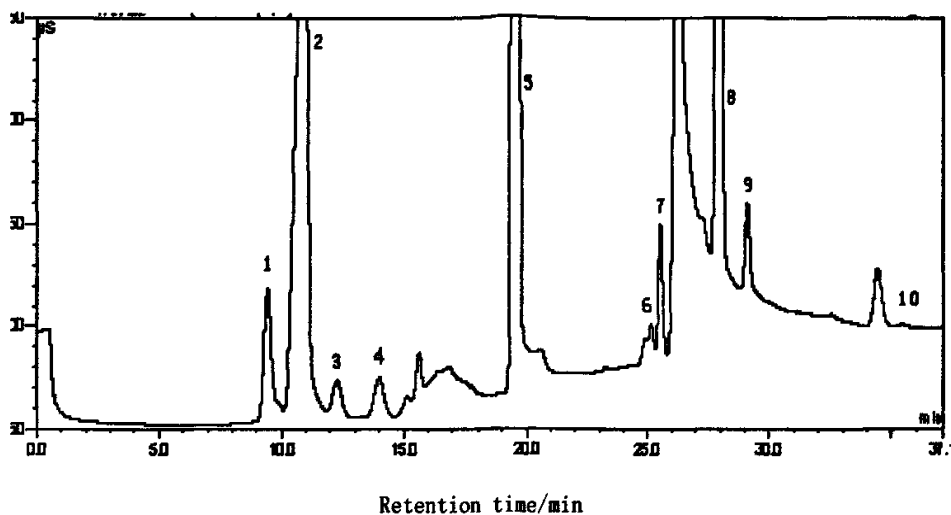


图 3-14 经 OnGuardH 柱预处理的苹果蒸发原液色谱图

1. F; 2. 乙酸; 3. 丙酸; 4. 甲酸; 5. Cl⁻; 6. 戊二酸; 7. 丁二酸; 8. SO₄²⁻; 9. 草酸; 10. 邻苯二甲酸

表 3-7 经自制阳离子交换树脂柱预处理的样品分析结果

分析成分	样品测定平均 值/($\mu\text{g/mL}$)	RSD/% (n=7)	回收率 /% (n=3)
氟离子	0.15	4.10	37.2
乙酸	39.10	1.22	85.6
丙酸	1.43	1.65	90.2
甲酸	1.16	2.14	77.5
氯离子	122.00	1.02	105.1
戊二酸	0.54	2.08	42.3
丁二酸	3.18	1.52	46.8
硫酸根离子	17.28	2.11	33.0
草酸	0.99	1.83	22.6

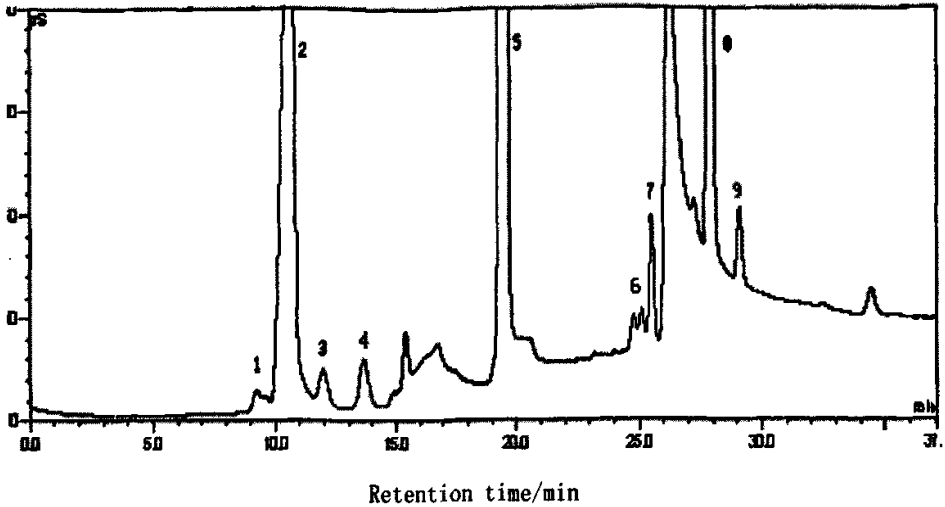


图 3-15 经自制强酸性阳离子交换树脂柱处理的平果蒸发原液色谱图

1. F; 2. 乙酸; 3. 丙酸; 4. 甲酸; 5. Cl⁻; 6. 戊二酸; 7. 丁二酸; 8. SO₄²⁻; 9. 草酸

3.2.6.2 样品前处理方法考察结果

分别采用了自制的阳离子交换柱和 OnGuard H 柱来进行样品的预处理，通过 ICP 原子发射光谱检验，两种方法去除杂质的效果都非常好，大量的金属离子基本被除去，还使得强碱性的溶液被中和。OnGuard H 柱的柱容量与自制阳离子交换树脂柱相比要小得多，而且 OnGuard H 柱价格比较昂贵。但是从两者加标回收的结果可以看出，采用自制阳离子交换树脂处理样品时，大部分待测成分在树脂上都有不同程度的保留，尤其是二元酸，可能是树脂柱中产生的氢氧化铝对有机酸的络合、包合吸附造成。而采用 OnGuard H 柱处理样品时，各成分的回收率均很高，重现性也很好，各待测组分在填料上几乎没有保留。通过比较可知，选择 OnGuard H 柱固相萃取来预处理样品更为理想。

3.2.7 精密度实验

精密度的考察由重复性 (repeatability) 和重现性 (reproducibility) 考察两部分组成。按照 2.1.2.3 确定的色谱条件，分别将平果铝厂蒸发原液与中州铝厂蒸发原液二种供试溶液重复进样 5 次，比较各色谱峰的分析结果，考察方法的重复性，结果见表 3-8，连续进样测定结果基本保持一致，各待测组分浓度的 RSD 在 0.9%~2.9% 之间。取其中一样品供试溶液，在 10 天内每隔 2 天进样一次，对相应色谱峰的保留时间进行比较，考察方法的重现性，结果见表 3-9，各峰的绝对保

留时间基本一致,各离子峰的RSD在0.08%~0.54%范围内。结果表明本方法精密度高,适用于分析铝酸钠溶液中的有机酸和无机阴离子。

表 3-8 经 OnGuardH 柱处理后铝酸钠溶液中各待测组分检测结果的精密度

分析成分	平果铝厂蒸发原液($\mu\text{g/mL}$)		相对标准偏差 (%) RSD	中州铝厂蒸发原液($\mu\text{g/mL}$)		相对标准偏差 (%) RSD
	测定结果	平均值		测定结果	平均值	
F	1.35, 1.28, 1.38, 1.30, 1.29	1.32	3.0	2.40, 2.24, 2.39, 2.36, 2.26	2.33	2.9
乙酸	47.7, 46.6, 47.5, 47.9, 46.8	47.3	1.1	9.71, 9.74, 9.90, 9.77, 9.93	9.81	0.9
丙酸	2.04, 1.99, 2.01, 1.99, 2.06	2.02	1.4	0.308, 0.305, 0.298, 0.307, 0.296	0.303	1.6
甲酸	1.34, 1.29, 1.35, 1.32, 1.29	1.32	1.9	1.91, 1.89, 1.85, 1.94, 1.86	1.89	1.7
Cl ⁻	111, 113, 108, 111, 107	110	2.0	51.7, 50.6, 50.4, 51.9, 50.4	51.0	1.3
戊二酸	0.689, 0.712, 0.688, 687, 0.715	0.698	1.8	0.147, 0.150, 0.152, 0.146, 0.155	0.150	2.2
丁二酸	4.53, 4.30, 4.49, 4.57, 4.36	4.45	2.3	0.279, 0.267, 0.268, 0.278, 0.267	0.272	2.0
SO ₄ ²⁻	22.8, 22.0, 23.5, 22.6, 23.7	22.9	2.7	38.5, 36.6, 37.0, 37.3, 36.3	37.7	2.5
草酸	1.60, 1.57, 1.59, 1.54, 1.60	1.58	1.5	1.77, 1.81, 1.84, 1.76, 1.83	1.80	1.8

表 3-9 广西蒸发原液供试品精密度实验(保留时间/min)

峰的编号/峰名	样品间隔测定时间/天						RSD/%
	0	2	4	6	8	10	
1、F	9.27	9.29	9.34	9.23	9.26	9.33	0.46
2、乙酸	10.62	10.61	10.58	10.68	10.55	10.70	0.54
3、丙酸	11.91	11.88	11.86	11.96	11.83	11.95	0.43
4、甲酸	13.55	13.50	13.49	13.60	13.47	13.61	0.44
5、Cl ⁻	19.56	19.55	19.56	19.56	19.57	19.57	0.08
6、戊二酸	25.17	25.11	25.15	25.17	25.08	25.24	0.40
7、丁二酸	25.57	25.52	25.53	25.60	25.51	25.63	0.19
8、SO ₄ ²⁻	27.97	27.96	27.93	28.02	27.89	27.98	0.14
9、草酸	29.16	29.08	29.11	29.22	29.17	29.20	0.19

3.2.8 加标回收率实验

为了衡量方法的准确度,准确量取3份已知待测组分含量的铝酸钠液样品于3个100mL容量瓶中,每份均为1.0mL,分别加入三份不同含量的有机酸和无机阴离子标准品,稀释至刻度,按照样品溶液制备方法来制备待测液,按照选定的色谱条件测定有机酸和无机阴离子的回收率。结果如表3-10所示。

表 3-10 回收率实验结果 $n=3, \mu\text{g/mL}$

分析成份	原含量	加标量	测得值	回收率 (%)
F ⁻	1.05	1.0	2.08	103
乙酸	37.81	10.0	47.45	96.4
丙酸	1.61	1.0	2.61	100
甲酸	1.06	1.0	2.05	99
Cl ⁻	88.39	20.0	107.79	97
戊二酸	0.56	0.5	1.07	102
丁二酸	3.56	2.0	5.52	98
SO ₄ ²⁻	18.28	10.0	28.18	99
草酸	1.26	1.0	2.20	94

可见,各种有机酸和无机阴离子的加标回收率在94%-103%之间,RSD<2.9%,完全符合工业生产分析检测要求。

3.2.9 实际样品的分析结果

分别取四种铝酸钠溶液,按照3.1.2.2.1方法处理,经0.45 μm 滤膜过滤后,按3.1.2.3确定的色谱条件进样检测,采用标准曲线法根据色谱峰面积计算各种有机酸和无机阴离子的含量,结果见表3-11。可见各铝酸钠溶液所含六种酸中,乙酸含量最高,邻苯二甲酸含量最少。四种样品溶液中,平果铝厂蒸发原液有机酸含量最高,中州铝厂蒸发原液含量最少。中州铝厂液中邻苯二甲酸未检出,乙酸、丙酸、戊二酸、丁二酸含量均低于平果铝厂液。这是由于各企业间采用不同铝土矿原料和生产工艺造成的。

表 3-11 铝酸钠溶液中有机酸和无机阴离子的分析结果 (g/L)

分析成分	平果铝厂蒸发原	平果铝厂蒸发	中州铝厂蒸发原	中州铝厂蒸发
	液	母液	液	母液
氟离子	0.132	0.374	未检出	未检出
乙酸	4.726	4.120	0.981	1.750
丙酸	0.202	0.272	0.030	0.057
甲酸	0.132	0.215	0.189	0.112
氯离子	11.05	10.68	5.102	6.340
戊二酸	0.070	0.093	0.015	0.021
丁二酸	0.445	0.480	0.027	0.033
硫酸根离子	2.286	1.873	3.772	2.565
草酸	0.160	0.294	0.180	0.262
邻苯二甲酸	0.011	未检出	未检出	未检出

3.3 小结

通过实验研究发现拜耳法铝酸钠溶液中有机物主要以乙酸形式存在,其次是丁二酸、草酸、丙酸、甲酸,除此之外,还含有少量的戊二酸和邻苯二甲酸等二元有机酸。

建立了氧化铝生产工艺铝酸钠溶液中多种有机酸和无机阴离子的离子色谱分析方法。通过实验比较,选择适当的固相萃取样品预处理方法,以及通过梯度淋洗条件的优化,有机酸在预处理过程中基本无损失,而且高含量的氯离子以及氟离子、硫酸根离子等无机阴离子的存在不影响有机酸的测定,方法的精密度和准确度都较理想。分析结果对氧化铝工业的科研和生产有着重要的指导意义。本方法操作简便,结果准确可靠。

第四章 反相高效液相色谱法测定铝酸钠溶液中的有机酸

目前用于有机酸分析的方法很多。滴定法^[7]、比色法^[35]、薄层色谱法^[36]、气相色谱法^[37]、离子色谱法^[38]等方法虽说仍用于有机酸的分析,但这些方法一般要进行预分离、衍生化等繁琐的前处理,而且能实现同时分离分析有机酸的方法较少。

气相色谱(GC)测定有机酸时,常因有机酸的沸点较高、不易气化而先对其进行衍生制备再进行测定,方法繁琐,操作时间长,又因有机反应不易定量完全而直接影响测定结果的准确性。高效液相色谱法(HPLC)测定有机酸比GC法简便^[39, 40],在测定芳香族有机酸和多元酸时更是如此。小分子有机酸类化合物在反相高效液相色谱柱中保留时间小,测定时使用流动相的极性大,使得有机酸部分被电离,导致色谱图中一个物质出现多个色谱峰,难以准确定量。丁明玉等研究了有机酸在阴离子交换色谱中的保留行为和多峰现象^[41]。赵景婵、郭治安、常建华等研究了有机酸类化合物的反相高效液相色谱法的分离条件,给出了流动相最佳pH值的选择通式:色谱柱允许的最低pH值 \leq 流动相最佳pH值 \leq 测定酸 pK_a-2 ,并分别对一元酸(甲酸、乙酸、丙酸、丁酸)和二元酸(丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸)进行了分析^[42]。最近,Whelan等在对铝酸钠溶液中有机酸的HPLC分离进行了一定的探讨和应用研究^[43-45]。

虽然HPLC分析有机酸简便快速,而且选择性好、准确度高。但由于铝酸钠溶液的高离子强度和pH值,至今尚未见有关使用HPLC测定铝酸钠溶液中有机酸的报道,本研究采用反相高效液相色谱法测定铝酸钠溶液中的有机酸。

国外对铝酸钠溶液中有机酸的分析大都采用离子色谱法、气相色谱法及毛细管电泳法等现代分析测试手段^[46-48]。

4.1 仪器及试剂

4.1.1 仪器

戴安高效液相色谱仪: P680A LPG四元低压梯度泵(在线脱气), TCC-100型柱温箱, UVD170U型紫外检测器(200nm-595nm), PDA-100型二极管阵列检测器和PeakNet色谱工作站。Kromasil C-18色谱柱, (5 μ m, 250 \times 4.6mm,i.d.)。PHS-3C型精密pH计,上海精密科学仪器有限公司,配有E-201-C型电极。FA2004型电子天平,上海天平仪器厂。SYZ-A型石英亚沸高纯水蒸馏器,江苏省宜兴市

勤华石英玻璃仪器厂。KQ2200型超声波清洗器，昆山超声仪器有限公司。溶剂过滤器，0.45 μ m微孔滤膜，上海医药工业研究院。

4.1.2 试剂

色谱纯甲醇，中国医药集团上海化学试剂公司。KH₂PO₄和H₃PO₄均为AR，徐州试剂总厂；乙酸，草酸，丁二酸，戊二酸，丁烯二酸，柠檬酸，苯甲酸，酒石酸，邻苯二甲酸，AR，上海试剂有限公司。高纯水自制。

样品为郑州铝厂液、中州铝厂蒸发原液、中州铝厂蒸发母液、广西铝厂蒸发原液、广西铝厂蒸发母液。

4.2 实验方法

4.2.1 样品预处理

移取20ml样品溶液置于烧杯中，加入20ml水，置冷水浴中，缓慢加入9mol/L浓盐酸并不停用玻璃棒搅动，先产生大量白色沉淀，而后沉淀消失，此时pH为1~2，然后过滤至分液漏斗中，用20ml水荡洗烧杯后一并过滤至分液漏斗中。加入10ml正丁醇，振荡萃取2min。静置稳定后将正丁醇相转移至10ml容量瓶中，定容至刻度，得到黄色清亮溶液，此液即为供试品溶液。

4.2.2 标准品溶液的制备

4.2.2.1 单一有机酸标准溶液

分别称取草酸0.0104g，柠檬酸0.0515g，酒石酸0.0852g，丁二酸0.0498g，丁烯二酸0.0127g，苯甲酸0.0627g，戊二酸0.0561g，乙酸0.0174g，邻苯二甲酸0.0522g至于25mL容量瓶中，用正丁醇定容至刻度，此时各种酸浓度为：草酸0.416g/L，柠檬酸2.060g/L，酒石酸3.408g/L，丁二酸1.992g/L，丁烯二酸0.508g/L，苯甲酸2.508g/L，戊二酸2.244g/L，乙酸0.696g/L，邻苯二甲酸2.088g/L。分别取20 μ L注入高效液相色谱仪，进行色谱分析，确定各种酸的保留时间。

4.2.2.2 混合酸标准溶液

称取戊二酸0.1310g，酒石酸0.0921g，丁二酸0.2248g，丁烯二酸0.0008g，草酸0.0072g，乙酸0.0659g，全部加入到25ml的容量瓶中，用正丁醇溶解并定容至刻度，即得标准品混合液。浓度分别为：戊二酸5.240g/L，酒石酸3.684g/L，丁

二酸8.992 g/L, 丁烯二酸0.032 g/L, 草酸0.288 g/L, 乙酸2.636g/L。取20 μ L混合酸标准溶液注入高效液相色谱仪, 进行色谱分析。

4.2.3 色谱条件

4.2.3.1 检测波长的选择

以广西蒸发母液供试品溶液进样, 同时在215nm、225 nm、235 nm、245 nm四个波长检测, 比较各波长下溶液的吸光度。

4.2.3.2 流动相体系的确定

分别采用0.01mol/L纯硫酸体系, 磷酸二氢钾(磷酸调pH)-甲醇体系, 以及磷酸二氢钾(磷酸调pH)-乙腈体系作流动相, 以中州铝厂蒸发原液供试品溶液进样, 考察色谱峰分离与流动相体系的关系。

4.2.3.3 流动相中甲醇含量的确定

用P680A LPG四元低压梯度泵控制流动相, A泵分别用8%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%的甲醇, B泵配以92%、89%、88.5%、88%、87.5%、87%磷酸二氢钾(磷酸调pH)溶液作为流动相, 以中州铝厂蒸发原液供试品溶液进样, 考察色谱峰保留时间与流动相中甲醇含量的关系。

4.2.3.4 流动相pH的确定

用磷酸调节流动相pH分别为: 2.00、2.10、2.20、2.30、2.40、2.70、2.90, 以中州铝厂蒸发原液供试品溶液进样, 考察色谱峰保留时间与流动相pH的关系。

4.2.3.5 流速的确定

在上述实验条件下, 分别取流速0.6mL/min、0.7mL/min、0.8mL/min、0.9mL/min、1.0mL/min、1.1mL/min、1.3mL/min、1.5mL/min, 以中州铝厂蒸发原液供试品进样, 考察色谱峰保留时间与流速的关系。

4.2.3.6 柱温的确定

用TCC-100型柱温箱, 分别调节柱温为16 $^{\circ}$ C、18 $^{\circ}$ C、20 $^{\circ}$ C、22 $^{\circ}$ C、25 $^{\circ}$ C、27 $^{\circ}$ C, 以广西铝厂蒸发母液供试品溶液进样, 考察色谱峰保留时间与柱温的关系。

4.3 结果与讨论

4.3.1 样品预处理

样品酸化处理时先产生大量白色沉淀, 后沉淀逐渐消失。在分液漏斗过滤过程中, 滤纸上仍有少量沉淀残留。用少量甲醇洗涤滤纸上的沉淀, 洗涤液经0.45 μ m滤膜过滤后注入高效液相色谱仪, 同时用215nm, 225 nm, 235 nm, 245 nm四个

波长检测。结果如图4-1所示，其在235nm下吸光度最大，而有机酸溶液的最大吸收波长一般都在215nm附近，证明该沉淀洗涤液并非有机酸溶液。

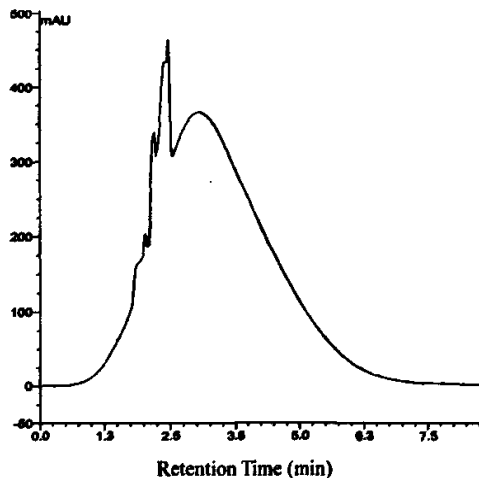


图 4-1 样品过滤后沉淀洗涤液色谱图

与滴定法、比色法、薄层色谱法、气相色谱法、离子色谱法等方法测定有机酸相比，本实验样品预处理方法快速简便，试剂耗量少。经色谱分析测定，处理残留物中不含有机酸，对测定结果没有影响。

4.3.2 色谱条件的选择

4.3.2.1 检测波长的确定

一元有机酸因羧基中羰基氧和羟基氧上孤对电子的共轭作用，使其在205 nm~215 nm处有吸收带；二元酸及多元酸的在215 nm附近也有吸收（见表4-1）。由图4-2可见，在4个波长下广西蒸发母液各成分都有吸收，但在215nm下各个成分的吸收最强，分离好，故选用215nm作为最佳检测波长。

表 4-1 有机酸的吸收波长 (nm)

有机酸名称	分子式	吸收波长/nm
乙酸	CH ₃ COOH	208
草酸	HOCCOOH	210
酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	215
丁二酸	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	216
丁烯二酸	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	215
戊二酸	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	218
柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	218
苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	220
邻苯二甲酸	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	225

注：资料来源于文献[49]

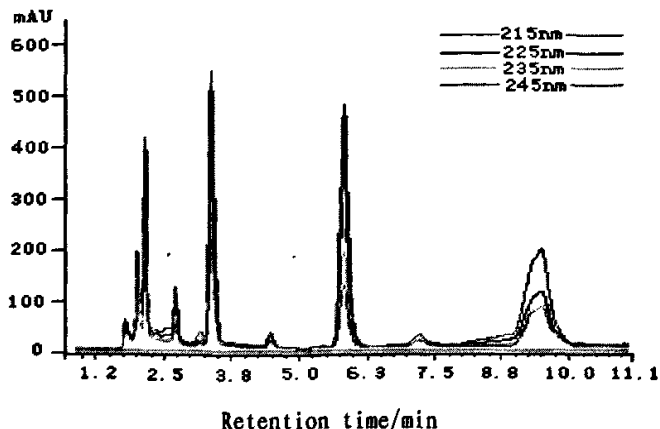


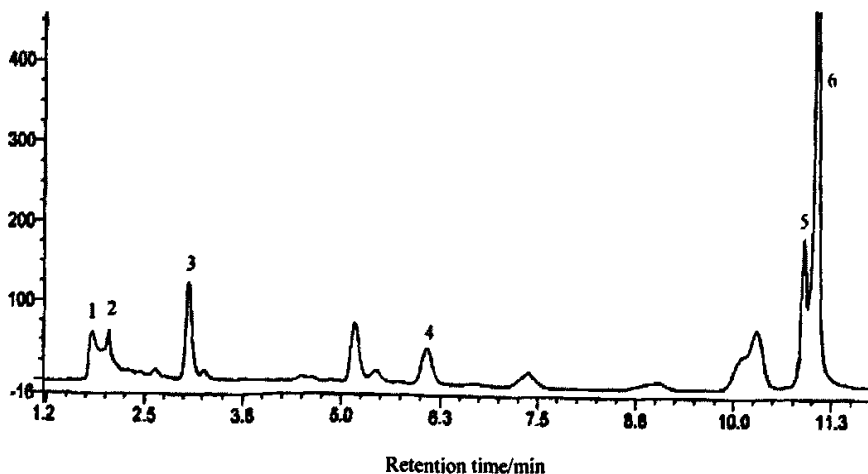
图 4-2 广西铝厂蒸发母液四波长检测色谱图

4.3.2.2 流动相体系组成

为了使有机酸尽可能地以分子形式存在,通常使用酸性流动相来抑制有机酸的解离,使其在非极性键合相ODS柱上保留而得到分离。目前使用最多的是磷酸氢盐洗脱液。本研究采用三种不同体系作为流动相,结果表明,用纯硫酸作流动相,色谱基线漂移严重,供试品溶液色谱峰分离度小,且有拖尾现象。用 KH_2PO_4 -甲醇(磷酸调pH)体系和 KH_2PO_4 -乙腈(磷酸调pH)体系作流动相时,色谱峰分离度高,峰形好。但乙腈价格较高,从节约成本角度考虑采用 KH_2PO_4 -甲醇(磷酸调pH)体系为宜。

4.3.2.3 流动相中甲醇浓度对各组分保留时间的影响

甲醇浓度影响有机酸分离的保留时间。以甲醇浓度为横坐标,图4-3中主要峰的保留时间为纵坐标,得保留时间随甲醇浓度的变化趋势图(结果见图4-4)。



1.草酸; 2.酒石酸; 3.乙酸; 4.戊二酸; 5.未知物; 6.正丁醇

图4-3 流动相甲醇浓度为12%的中州铝厂蒸发原液色谱图

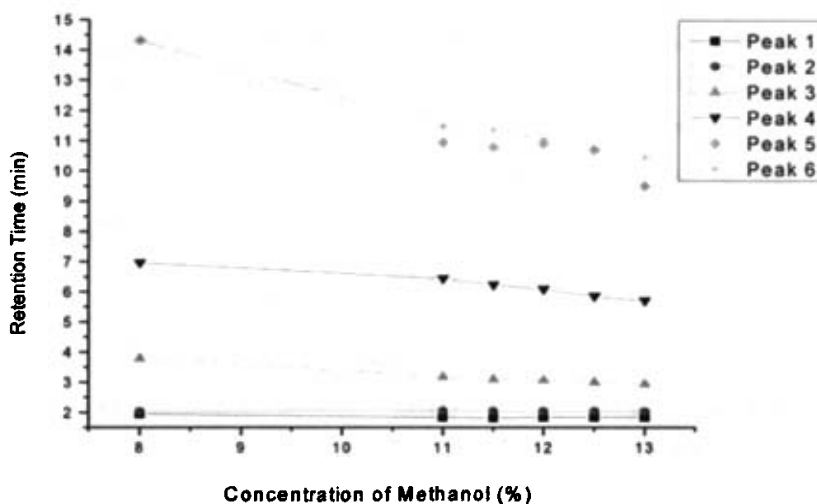


图 4-4 甲醇百分比对保留时间的影响

由图 4-4 可见, 随着流动相中甲醇含量的增加, 各有机酸的保留时间减小, 这是由于甲醇的加入改变了有机酸在固定相和流动相的分配系数, 减弱了有机酸与固定相的作用, 使有机酸在流动相中的浓度增加, 从而缩短了保留时间。且碳链长度较长的有机酸, 留存时间减小幅度较大, 分离度随之改变。当流动相中含有 12% 和 12.5% 甲醇时, 峰 5 和峰 6 已经接近重合。当甲醇浓度低于 11% 时, 流动相洗脱能力不足, 未能将峰 1 和峰 2 分开。且流动相含 11% 甲醇所得各峰分离度比含 11.5% 甲醇高, 故选择甲醇浓度为 11%。

4.3.2.4 流动相 pH 值对分离的影响

色谱分析中, 希望被分析的物质在流动相中以一种形式存在, 半峰宽小, 峰形对称。如果用 RP-HPLC 对有机酸进行定量测定, 需使酸性物质以一种形式存在。但流动相中水的比例很高, 极性大, 常发生酸的电离。例如: 乙酸在水溶液中以 HAc 和 Ac⁻ 两种形式存在, 在柱上被流动相带动而向前移动, Ac⁻ 和 HAc 因极性不同而分离。流动相不断冲洗, 使谱带 Ac⁻ 区和谱带 HAc 区在柱中的位置发生变化, 因此原来的平衡被打破, Ac⁻ 和 HAc 再次建立新的平衡, 使得 Ac⁻ 区不是单纯的 Ac⁻, HAc 区亦不是单纯的 HAc, 导致色谱峰拖尾。对于二元酸同样有这种现象。从酸的分布系数与 [H⁺] 关系式可以看出, 这一点可通过调节流动相的 pH 来实现。pH 减小 ([H⁺] 增大) 时, δ_{HAc} 增大。对乙酸来说, pH = pK_a 时, $\delta_{\text{HAc}} = \delta_{\text{Ac}^-}$; pH = 2.74 = pK_a - 2 时, $\delta_{\text{HAc}} = 0.99$ 。同理可知当其他酸的 $\delta_{\text{HB}} = 0.99$ 时, 则要求溶液介质的 pH = pK_a - 2。考虑到一般色谱柱使用的最低酸度 pH ≥ 2 的要求, 在分离测定一元酸时, 其流动相 pH 控制在 2 ≤ pH ≤ pK_a - 2。二元酸可用同样的方法研究, 流动相的 pH 选择范围为 2 ≤ pH ≤ pK_{a1} - 2 (测 H₂A 时)。实际上, 多元酸能满足这个式子的较少

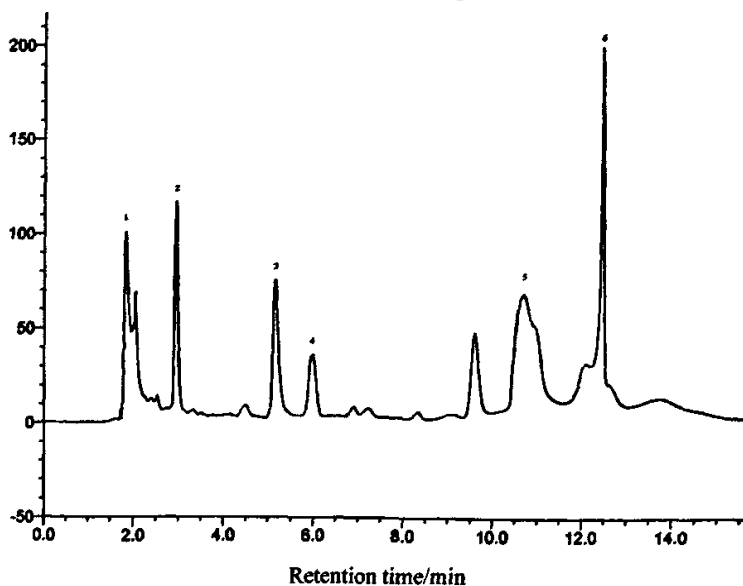
(常见多元有机酸解离常数 pK_{a1} 见表4-2),但只要提高流动相中缓冲溶液的缓冲容量,严格控制 pH ,按下面的关系式选择条件: $2 \leq pH < pK_{a1} - 1$ (测 H_2A 时)仍能得到比较满意的结果。以 pH 为横坐标,图4-5中的各组分保留时间为纵坐标绘制保留时间随 pH 变化趋势图,见图4-6。

表4.2 常见多元有机酸在水中的解离常数(25℃, I=0)

有机酸名称	分子式	pK_{a1}
草酸	$H_2C_2O_4$	1.22
酒石酸	$C_4H_6O_6$	3.04
邻苯二甲酸	$C_6H_4(COOH)_2$	2.95
柠檬酸	$C_6H_8O_7$	3.13

注:资料来源于文献[50]

由图4-6可见,随着 pH 增加,各组分保留时间减小,分离度降低。在 $pH=2.70$ 时,峰3和峰4,峰5和峰6接近重合,当 $pH=2.90$ 时,峰5和峰6已经不能分开。考虑到柱子的耐酸程度和使用寿命,选择 $pH=2.00$ 进行定性定量分析。



1.草酸; 2.乙酸; 3.未知物 a; 4.未知物 b; 5.未知物 c; 6.正丁醇

图4-5 流动相 $pH=2.20$ 的中州铝厂蒸发原液色谱图

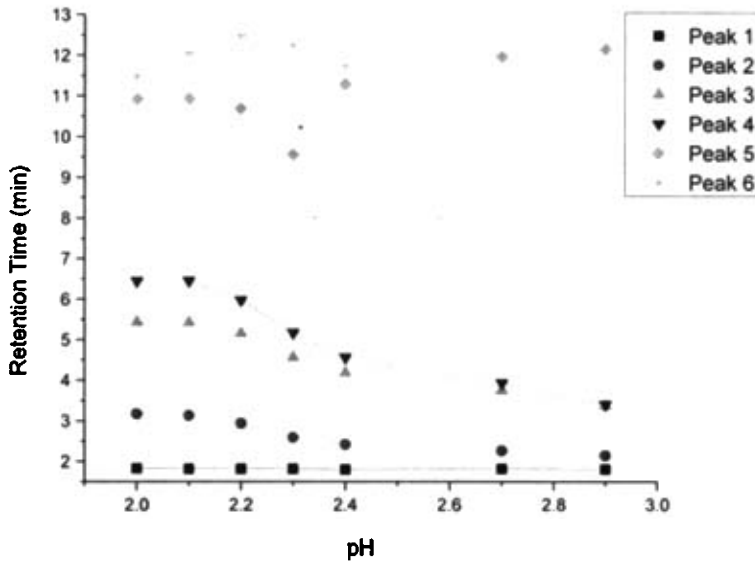


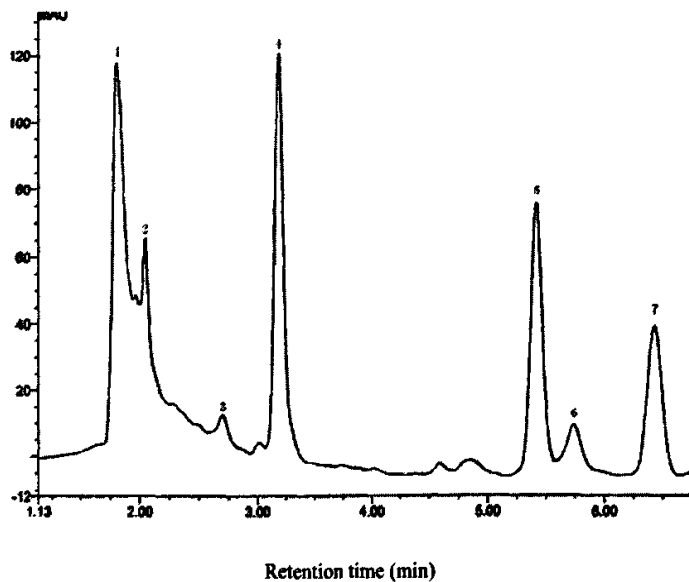
图4-6 保留时间随pH变化趋势

4.3.2.5 流动相缓冲容量对分离的影响

缓冲溶液的浓度高低直接影响其缓冲容量的大小,影响酸在流动相中的存在形式及溶液的离子强度,从而影响色谱柱的分离效果。缓冲溶液浓度越高,酸的存在形式越稳定。但浓度不能过高,因为浓度增高时,离子强度也增大,增加了流动相的基体吸收,降低了测定的灵敏度,对组分的分离不利,同时影响柱的寿命。采用紫外检测器分析样品,色谱峰的最大值达到100mAu(吸光度A=0.1)时,分析结果已相当准确,按此值可求出乙酸在色谱柱中的最低浓度 $c(\text{HAc}) = A/b\epsilon = 0.1/(1 \times 32) \approx 3\text{mmol/L}$ (其中, A为吸光度; ϵ 为摩尔吸光系数, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; b为比色皿厚度, cm),缓冲溶液的浓度应和此值相当。如果样品中有5个酸性组分,则缓冲溶液的浓度应该为15mmol/L,由此可估计出缓冲溶液的浓度范围。本实验分别采用15mmol/L和25mmol/L的缓冲溶液进行色谱分析,25mmol/L的缓冲溶液得到的色谱图峰多,色谱峰分离度高,故选择25mmol/L的缓冲溶液进行定性定量分析。

4.3.2.6 流速的影响

流速同样是影响色谱峰分离的一个重要因素,流速过低则分析时间长,流速过高又会导致峰挤在一起分离不开。以流速为横坐标,图4-7中各组分保留时间为纵坐标绘制保留时间随流速变化趋势图(见图4-8)。



1.草酸; 2.酒石酸; 3.未知物a; 4.乙酸; 5.未知物b; 6.未知物c; 7.戊二酸

图4-7 流速1.3mL/min的中州铝厂原液色谱图

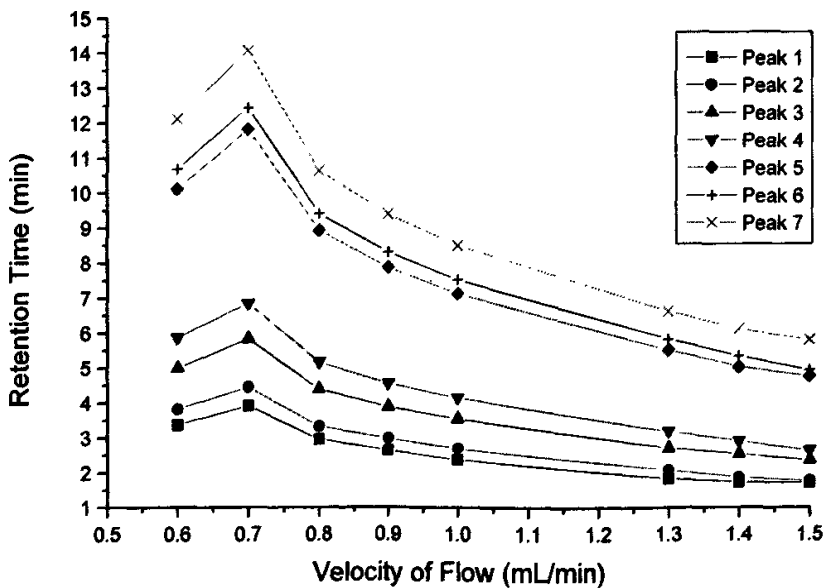


图 4-8 保留时间随流速变化趋势

由图 4-8 可见, 流速 0.7mL/min 是拐点, 各组分保留时间达到最大值, 此时分析时间也最长, 需要近 20min。随着流速增加, 各组分保留时间提前, 有利于缩短测定时间。但流速不宜过大, 流速大于 1.4mL/min 时, 峰 1 和峰 2 重合, 分离度 $R_S < 0.7$ 。而流速为 1.3mL/min 时, 各峰分离仍较完全, 峰形较好, 且整个样品分析时间只用 12min。从提高分析效率考虑, 采用流速 1.3mL/min 作定性定量分析。

4.3.2.7 柱温的影响

根据色谱理论,柱温是影响柱效和分离度的主要因素,柱温低可以抑制有机酸在流动相中的电离,但同时会引起柱压升高。而柱温升高可以降低流动相的粘度和提高传质效率。以柱温为横坐标,柱压为纵坐标绘制柱压随柱温变化关系图(见图4-9)。以柱温为横坐标,图4-10中各组分保留时间为纵坐标绘制保留时间随柱温变化趋势图(见图4-11)。

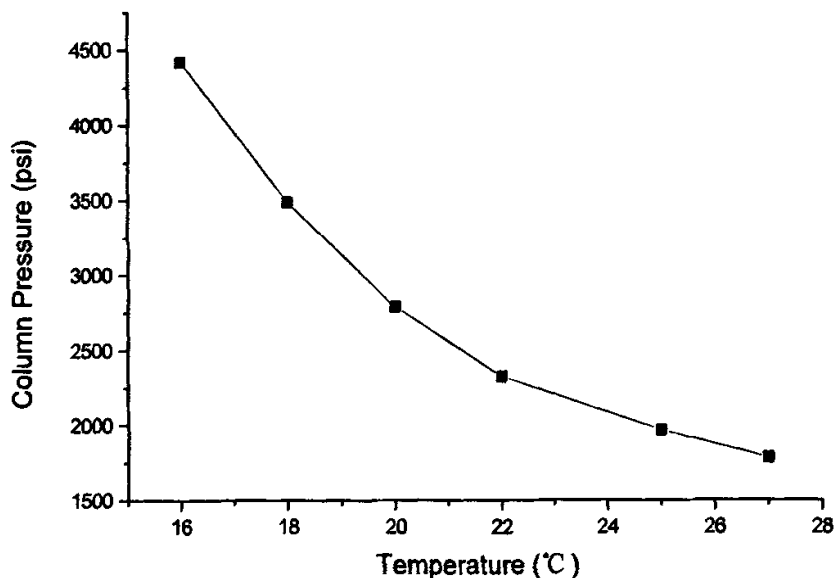
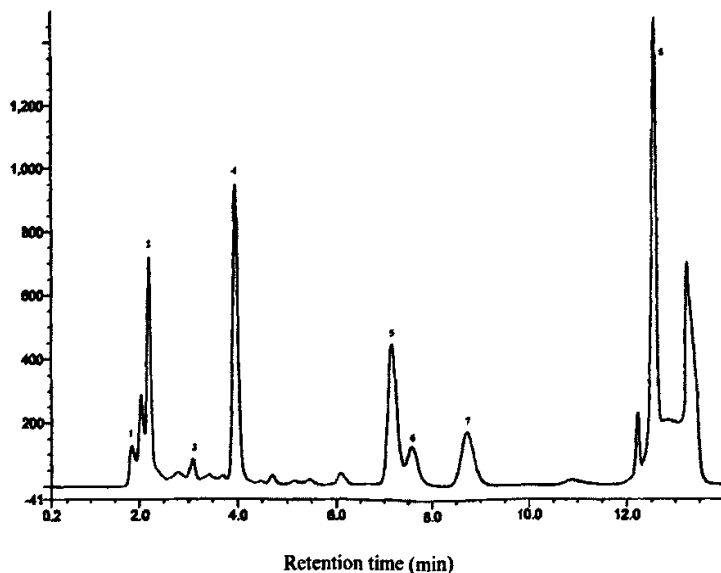


图 4-9 柱压和柱温的变化关系



1.草酸; 2.酒石酸; 3.未知物 a; 4.乙酸; 5.未知物 b; 6.未知物 c; 7.戊二酸; 8.正丁醇

图 4-10 柱温为 16 °C 的广西铝厂蒸发原液色谱图

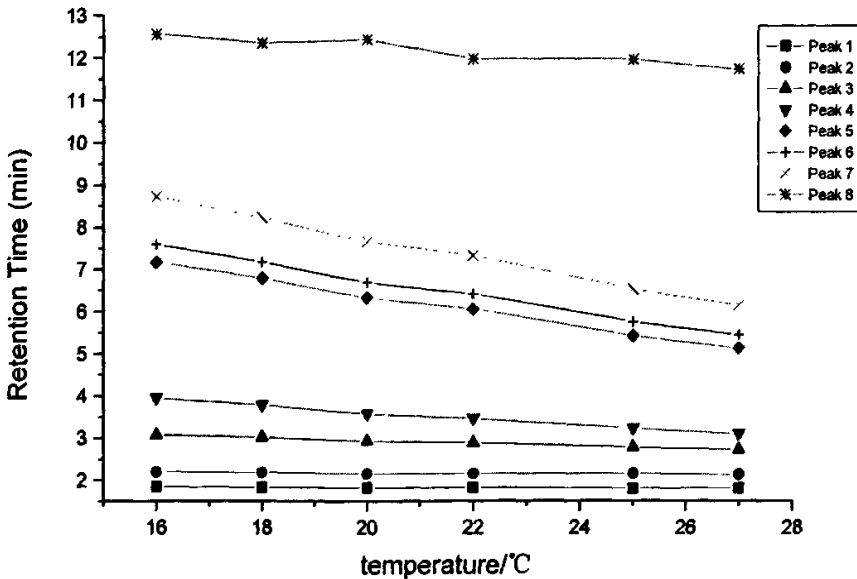


图 4-11 各组分保留时间随柱温变化趋势图

由图 4-11 可见, 随着柱温升高, 各组分保留时间减小, 且各组分保留时间间隔也减小, 分离度降低。但柱温对溶剂正丁醇 (组分 8) 保留时间影响不大。柱温为 16°C 时, 色谱峰分离度最好, 但此时流动相粘度增大, 柱压也最高, 18°C 时柱压是 22°C 的近 1.5 倍, 这对仪器和柱子的寿命不利。在 22°C 下, 各色谱峰已经能分离较完全, 峰形较好, 综合考虑选择 22°C 作为工作柱温。

通过以上条件实验, 确定采用反相高效液相色谱法, 在 Kromasil C-18 色谱柱上以 KH_2PO_4 -磷酸-甲醇-水为多元流动相, KH_2PO_4 浓度为 $25\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (用磷酸调节 $\text{pH}=2.00$), 用 P680A LPG 四元低压梯度泵控制流动相, A 泵输入 89% KH_2PO_4 缓冲溶液, B 泵输入 11% 甲醇, 等度洗脱, 在 12min 内对铝酸钠供试品溶液的有机酸进行分离与测定, 检测波长为 215nm , 流速 $1.3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 用 TCC-100 型柱温箱控制柱温 22°C, 进样量 $20\mu\text{L}$ 。各色谱峰分离度高, 峰形较好, 符合定性定量分析的要求。

4.3.3 色谱峰定性

4.3.3.1 空白实验

吸取 $20\mu\text{L}$ 正丁醇, 注入高效液相色谱仪, 记录色谱图, 如图 4-12 所示。组分 1 为正丁醇色谱峰, 保留时间是 11.422min。

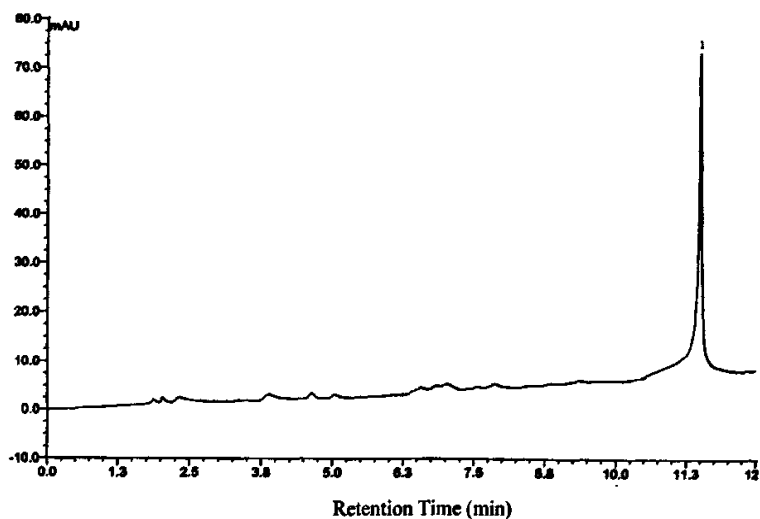


图 4-12 正丁醇色谱图

4.3.3.2 样品定性分析

将标准品混合液和各样品供试溶液，按 4.2.5 确定的色谱条件，经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后分别注入高效液相色谱仪，结果见图 4-13、图 4-14、图 4-15、图 4-16、图 4-17、图 4-18、图 4-19、图 4-20 和表 4-3。根据保留时间和峰高的增加情况定性。

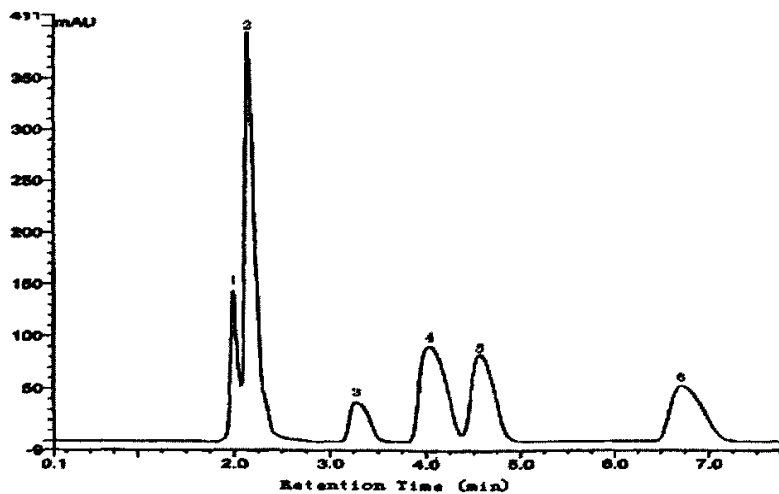
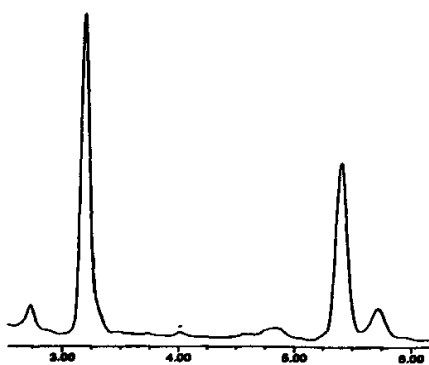
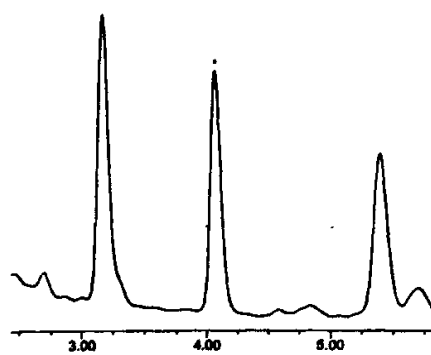


图 4-13 标准品混合溶液色谱图

1.草酸；2.酒石酸；3.乙酸；4.丁二酸；5.丁烯二酸；6.戊二酸



Retention time (min)
图 4-14 中州铝厂母液局部放大色谱图



Retention time (min)
图 4-15 中州铝厂母液加丁二酸标准品色谱图

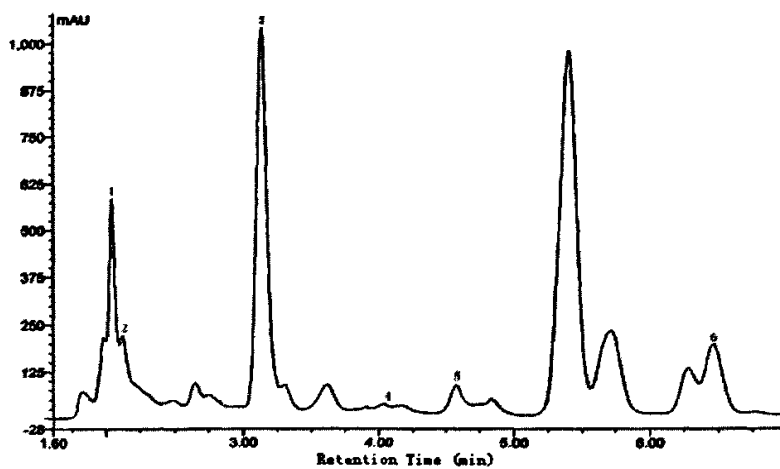


图 4-16 广西铝厂蒸发原液色谱图

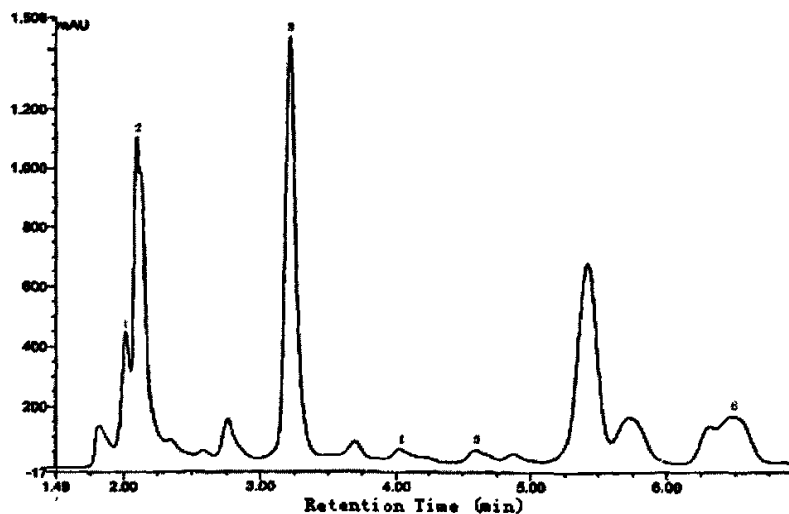


图 4-17 广西铝厂蒸发母液色谱图

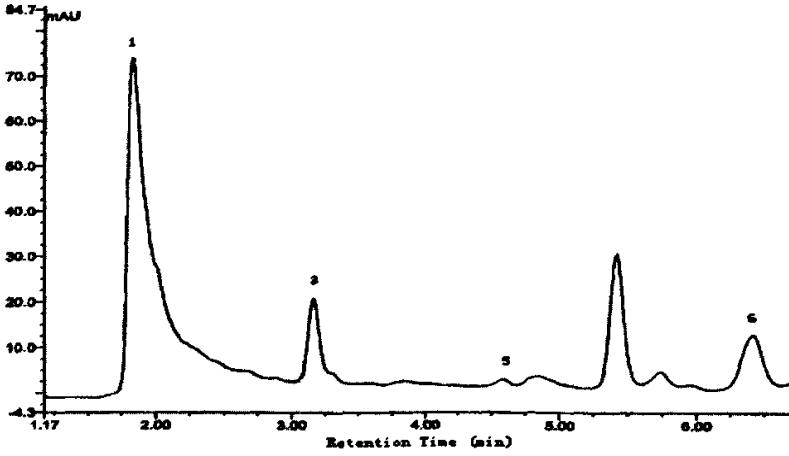


图 4-18 郑州铝厂液色谱图

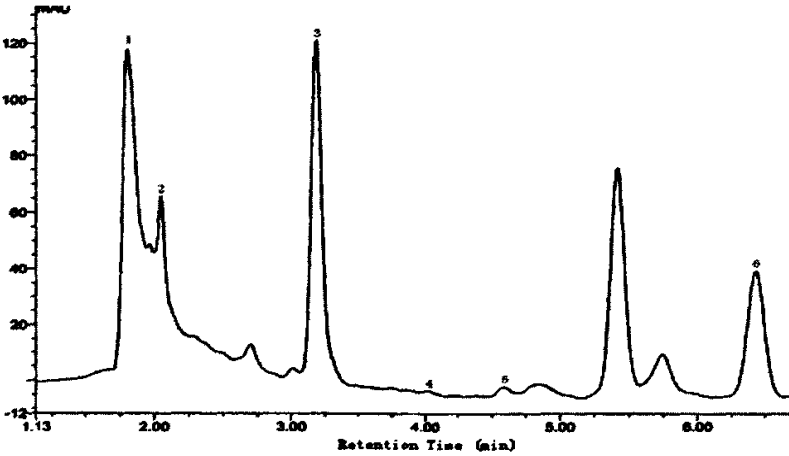


图 4-19 中州铝厂蒸发原液色谱图

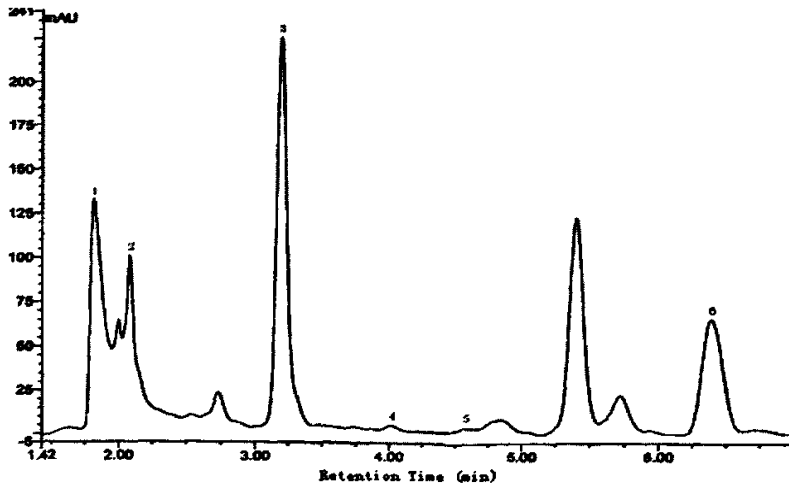


图 4-20 中州铝厂蒸发母液色谱图

表 4-3 标准品和五种样品色谱图主要峰的保留时间 (min)

No.	峰名	标准品	广西铝厂 原液	广西铝厂 母液	郑州铝厂 液	中州铝 厂原液	中州铝 厂母液	RSD%
1	草酸	1.996	2.04	2.096	1.83	1.805	1.81	8.330
2	酒石酸	2.112	2.118	2.125	未检出	2.048	2.084	1.688
3	乙酸	3.25	3.132	3.218	3.159	3.184	3.190	2.717
4	丁二酸	4.022	4.03	4.025	未检出	4.018	4.03	0.154
5	丁烯二酸	4.630	4.577	4.591	4.584	4.588	4.60	0.978
6	戊二酸	6.695	6.462	6.487	6.418	6.426	6.428	4.211

可见,在4.2.5确定的色谱条件下,有机酸保留时间随碳数的增加而增加,这与各有机酸的分子结构和疏水性强弱不同有关。

4.3.3.3 检出限和检测限

检出限的推导公式为: $s_b + 3s$ (s_b 是10次空白进样所得平均值; s 是标准偏差)。检测限的推导公式为: $s_b + 10s$ (s_b 是10次空白进样所得平均值; s 是标准偏差)。根据公式计算,结果见表4-4。检出限范围从丁烯二酸的0.0023mg/L到丁二酸的10.63mg/L。检测限范围从丁烯二酸的0.0076mg/L到丁二酸的12.30mg/L。

表 4-4 有机酸的检出限和检测限 (mg/L)

有机酸名称	检出限	检测限
草酸	0.042	0.067
酒石酸	2.45	3.12
乙酸	1.41	1.93
丁二酸	10.36	12.30
丁烯二酸	0.0023	0.0076
戊二酸	8.19	9.53

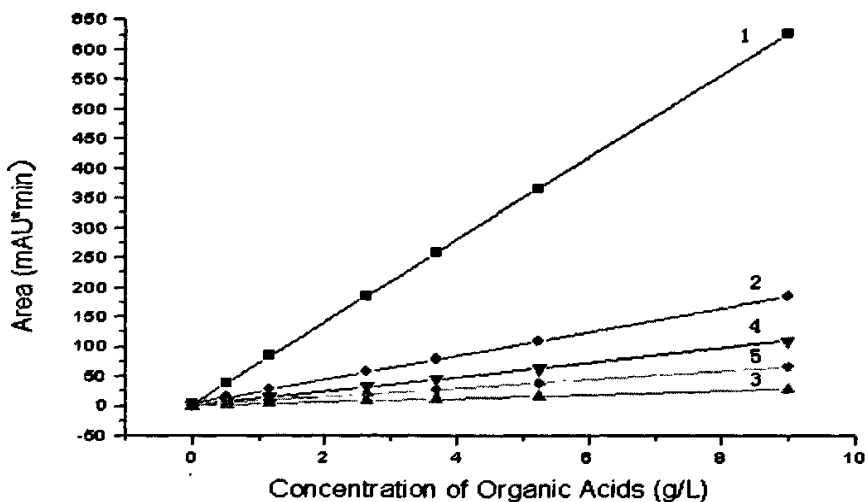
4.3.3.4 工作曲线

称取适量有机酸标准品全部转移至 50mL 容量瓶中,用正丁醇定容后各取一定体积的溶液至 10mL 容量瓶中,用正丁醇定容至刻度得到一系列浓度的混合酸标准品溶液,按 4.3.2 确定的色谱条件,经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后各进样 20 μ L,以标准品质量浓度作为横坐标 (x),峰面积作为纵坐标 (y),得线性回归方程,见表 4-5、图 4-21 和图 4-22。各种酸的相关系数均>0.995,表明线性关系良好。

表 4-5 有机酸标准品的工作曲线和相关系数

有机酸	线性方程	相关系数
	$Y=A+BX$	r
草酸	$Y = 2.534 + 69.43 * X$	0.995 2
酒石酸	$Y = 4.325 + 20.01 * X$	0.999 9
乙酸	$Y = 0.3613 + 3.078 * X$	0.999 8
丁二酸	$Y = 0.8927 + 12.029 * X$	0.999 9
丁烯二酸	$Y = 0.9300 + 1381.25 * X$	0.999 9
戊二酸	$Y = 0.7591 + 7.272 * X$	0.999 9

注: Y 为峰面积 (mAU*min); X 为浓度 (g/L)。



1.草酸; 2.酒石酸; 3.乙酸; 4.丁二酸; 5.戊二酸

图 4-21 五种有机酸标准品混合液在 0.0032g/L~8.992g/L 范围内的工作曲线

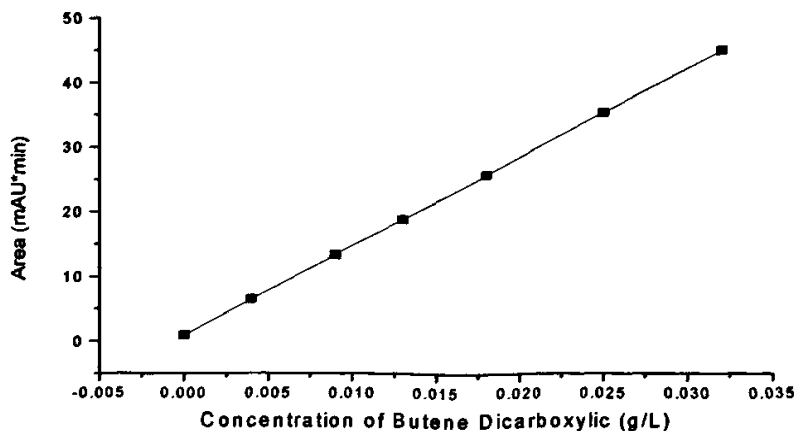


图 4-22 丁烯二酸标准品溶液在 $1E-6g/L \sim 0.032g/L$ 范围内的工作曲线

由图 4-22 和表 4-5 可见, 丁烯二酸的工作曲线 $Y=0.9300+1381.25 \times X$ 斜率很大, 这是由于丁烯二酸是烯烃共轭, 其紫外吸收很大造成的。

4.3.3.5 精密度实验

按照 4.3.2 确定的色谱条件, 将五种样品供试溶液重复进样 5 次, 比较各色谱峰的保留时间, 考察方法的重复性。取样品供试溶液, 在 10 天内每隔 2 天进样一次, 比较不同色谱峰的保留时间, 考察方法的重现性 (结果见表 4-6)。各峰 (包括溶剂峰) 的绝对保留时间基本一致, RSD 分别为 0.401%~1.140%。表明本方法精密度高, 适用于分析铝酸钠溶液中的有机酸。

表 4-6 中州铝厂蒸发原液供试品精密度实验 (保留时间/min)

共有峰编号	样品间隔测定时间/d						RSD%
	0	2	4	6	8	10	
1	1.84	1.83	1.84	1.85	1.82	1.88	1.14
2	2.04	2.05	2.05	2.04	2.03	2.07	0.69
3	2.69	2.69	2.69	2.70	2.68	2.71	0.41
4	3.16	3.17	3.16	3.17	3.16	3.20	0.49
5	4.88	4.85	4.86	4.88	4.82	4.91	0.64
6	5.47	5.43	5.45	5.49	5.46	5.48	0.40
7	5.76	5.72	5.74	5.80	5.75	5.78	0.47
8	6.50	6.44	6.49	6.50	6.51	6.52	0.44
9	7.95	7.87	7.90	7.95	7.94	8.01	0.61
10	9.77	9.66	9.80	9.81	9.78	9.82	0.60
11	11.06	10.93	11.02	11.08	10.95	11.10	0.52
12	11.64	11.48	11.53	11.67	11.62	11.68	0.69

4.3.3.6 加标回收率实验

取广西铝厂蒸发原液 2 份, 其中 1 份作本底, 另一份添加一定量的有机酸标准品, 然后按照 4.2.1 方法处理, 经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后注入高效液相色谱仪, 测定各成分含量, 每份样品进行 3 次平行测定, 考察测定方法的准确度, 结果见表 4-7。

表 4-7 有机酸加标回收率

测定成分	样品值 (g/L)	加标量(g/L)	实测值 (g/L)	回收率/%	RSD/%
草酸	0.490	0.144	0.637	100.4	4.8
酒石酸	0.049	1.318	1.744	127.6	3.5
乙酸	8.227	1.842	9.495	94.3	4.4
丁二酸	1.498	4.496	4.807	80.2	4.1
丁烯二酸	0.004	0.016	0.022	106.4	6.9
戊二酸	2.093	2.621	4.162	88.3	3.1

可见,各种有机酸加标回收率在80.2%-127.6%,RSD<6.9%,符合工业生产分析检测要求。

4.3.3.7 样品分析结果

分别取五种铝酸钠溶液,按照4.2.1方法处理,经0.45 μ m滤膜过滤后,按4.3.2确定的色谱条件进样检测,采用标准曲线法根据色谱峰面积计算各种有机酸含量,结果见表4-8。可见各铝酸钠溶液所含六种酸中,乙酸含量最高,丁烯二酸含量最少。五种样品溶液中,广西铝厂蒸发母液有机酸含量最高,郑州铝厂液含量最少。郑州铝厂液中酒石酸和丁二酸未检出,草酸、乙酸、丁烯二酸和戊二酸含量均低于其它样品。这是各企业间采用不同原料和生产工艺造成的。

表 4-8 五种铝酸钠溶液中有机酸含量测定结果 (g/L)

样品	草酸	酒石酸	乙酸	丁二酸	丁烯二酸	戊二酸
广西铝厂蒸发原液	0.490	0.049	8.227	1.498	0.004	2.093
广西铝厂蒸发母液	1.794	0.235	23.72	7.820	0.008	8.067
郑州铝厂液	0.115	未检出	0.219	未检出	7.20E-05	0.139
中州铝厂蒸发原液	0.130	0.364	0.999	0.020	1.40E-04	0.476
中州铝厂蒸发母液	0.119	0.067	1.743	0.060	2.70E-04	0.460

4.4 小结

采用反相高效液相色谱法,在Kromasil C-18色谱柱上以 KH_2PO_4 -磷酸-甲醇-水为多元流动相, KH_2PO_4 浓度为 $25\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (用磷酸调节 $\text{pH}=2.00$),用P680A LPG四元低压梯度泵控制流动相,A泵输入89% KH_2PO_4 缓冲溶液,B泵输入11%甲醇,等度洗脱,在12min内对铝酸钠供试品溶液的有机酸进行分离与测定,检测波长为215nm,流速 $1.3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,用TCC-100型柱温箱控制柱温 22°C ,进样量 $20\mu\text{L}$ 。采用标准曲线法对五种不同铝酸钠溶液中草酸、酒石酸、乙酸、丁二酸、丁烯二酸和戊二酸进行了定量分析。这是首次将反相高效液相色谱法应用于铝酸钠溶液中有机酸的检测。实验证明本法样品预处理快速简便,试剂耗量少,样品色谱峰分离度高,峰形好,方法准确度、精密度均达到工业生产分析要求。

结论与展望

一、研究总结

本文系统地研究并提出了气相色谱-质谱联用鉴定铝酸钠溶液中主要有机化合物,离子色谱法和反相高效液相色谱法分别测定铝酸钠溶液中有机酸含量的方法。

1. 经过合理的样品萃取以及衍生化处理,研究建立了铝酸钠溶液中有机物的气相色谱-质谱联用鉴定方法,采用 Agilent 6890 型气相色谱仪联用 5973 型质谱检测器,通过程序升温在 HP-5 型色谱柱上对铝酸钠溶液有机物进行分离,质谱库检索对有机物定性。分析结果表明铝酸钠溶液中有机物主要为有机酸,已经确认的有草酸,乙酸,丙酸,丁酸,异丁酸,戊酸,苯甲酸,丁二酸,戊二酸,邻苯二甲酸等,还含有长碳链的有机酸,如十四酸,十六酸,十八酸等,并发现不同产地的铝酸钠溶液中有机物的种类和含量差异很大。

2. 研究建立了离子色谱法同时测定铝酸钠溶液中有机酸和无机阴离子,33 分钟内,在 IonPac AS11-HC 型分离柱上完成了对铝酸钠溶液中甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丁二酸、戊二酸、邻苯二甲酸、氟离子、氯离子以及硫酸根离子等十种成分的分离分析。实验结果表明,铝酸钠溶液中有机物主要是以乙酸形式存在,其次是丁二酸、草酸、丙酸、甲酸,除此之外,还含有少量的戊二酸和邻苯二甲酸等二元有机酸。经过试验研究,选择适当的固相萃取样品预处理方法,以及通过梯度淋洗条件的优化,有机酸在预处理过程中基本无损失,而且高含量的氯离子和硫酸根离子等无机阴离子的存在不影响有机酸的测定。实验前处理过程快速简便,色谱峰形好,分离度高,方法的精密度和准确度都较高。本方法操作简便,结果准确可靠。

3. 首次建立了反相高效液相色谱测定铝酸钠溶液中的有机酸的方法,通过不断优化流动相体系的组成、流速、柱温等色谱条件的情况下,13 分钟内,在 Kromasil C-18 分离柱上完成了对铝酸钠溶液中草酸、酒石酸、乙酸、丁二酸、丁烯二酸和戊二酸的分离和定量,这是首次将反相高效液相色谱法应用于铝酸钠溶液中有机酸的检测。实验证明本法样品预处理快速简便,试剂耗量少,样品色谱峰分离度较高,峰形较好,方法准确度、精密度均达到工业生产分析要求。

二、问题展望

在确定铝酸钠溶液中有机物的种类、赋存状态和含量的基础上,可开展以下研究工作:

- 1、建立氧化铝生产过程铝酸钠溶液中有机物的GC-MS或HPLC图谱，建立完善的有机物跟踪监测体系，研究有机物的物料平衡及变化规律。
- 2、研究铝酸钠溶液中所存在有机物对氧化铝生产工艺过程和产品质量的影响。
- 3、研究铝酸钠溶液中有害有机物的去除方法。

参考文献

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学. 北京: 冶金工业出版社, 1982, 81-95.
- [2] POWER G P, TICHBON W. Sodium oxalate in the Bayer process: its origin and effects, in: Proceedings of the 2nd International Alumina Quality Workshop, Perth, Australia, 1990.
- [3] 陈巧英, 午新威, 李教. 铝酸钠法铝酸钠溶液中有机物的来源及危害. 有色金属分析通讯, 2003, 123(2): 12-15
- [4] Calalo R, Tran T. Effects of sodium oxalate on the precipitation of alumina trihydrate from synthetic sodium aluminate liquors. *Light Metals*, 1993, 49(2): 125-133.
- [5] Brown N, Cole T J. The behaviour of sodium oxalate in a Bayer alumina plant. *Light Metals*, 1980, 15(1-2): 105-109
- [6] Grocott S C, Jefferies L P, Bowser T, et al. Applications of ion chromatography and capillary ion electrophoresis in the alumina and aluminium industry. *Journal of Chromatography A*. 1992, 602(1-2): 257-264
- [7] 刘勇, 蒋炜. 电位滴定法测定铝酸钠法铝酸钠溶液中的草酸钠. 有色金属分析通讯, 2003, 122(1): 7-9
- [8] Jackson P E. Analysis of oxalate in Bayer liquors: a comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*. 1995, 693(2): 155-161
- [9] Michael C, Breadmore, Paul R. Haddad, James S. Fritz. Optimisation of the separation of anions by ion chromatography-capillary electrophoresis using indirect UV detection. *Journal of Chromatography A*. 2001, 920(1-2): 31-40
- [10] Barnett N W, Lewis S W, Purcell S D, et al. Determination of sodium oxalate in Bayer liquor using flow-analysis incorporating an anion exchange column and tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 458(1-2): 291-296
- [11] Cardwell T J and Laughton W R. Analysis of fluoride, acetate and formate in Bayer liquors by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1994, 678(2): 364-369

- [12] Lever G, Identification of organics in Bayer liquor. *Light Metals*, 1978, 10(1): 71-83
- [13] Guthrie J D, Characterization of organics in Bayer liquor. *Light Metals*, 1984, 26(2): 127-146
- [14] Baker A R, Greenaway A M, Ingram C W. A microwave digestion-based determination of low molecular weight organic acids in Bayer process liquor. *Talanta*, 1995, 42 (10): 1355-1360
- [15] Hind A R, Bhargava S K, Grocott S C. Quantitation of alkyltrimethylammonium bromides in Bayer process liquors by gas chromatography and gas chromatography –mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1997, 765 (2):287-293
- [16] Harakuwe A H, Haddad P R, Jackson P E. Quantitative determination of oxalate in Bayer liquor by capillary zone electrophoresis -A validative study. *Journal of Chromatography a*. 1996, 739 (1-2):399-403
- [17] Haddad P R, Harakuwe A H, Buchberger W. Separation of inorganic and organic anionic components of Bayer liquor by capillary zone electrophoresis I. Optimisation of resolution with electrolyte-containing surfactant mixtures. *J Chromatogr.A* , 1995, 706(1-2): 571-578
- [18] Chovancek M, Choo P, Macka M. Development of a fully buffered molybdate electrolyte for capillary electrophoresis with indirect detection and its use for analysis of anions in Bayer liquor. *Electrophoresis*, 2004, 25(3): 437-443
- [19] Neil W. Barnet, Simon Q. Lewis, Stuart D. Purcell, Philip Jones. Determination of sodium oxalate in Bayer liquor using flow-analysis incorporating anion exchange column and tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 458 (2): 291-296
- [20] Vogel A R. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 4th Edition, Longman, Harlow, 1986, 352-354
- [21] Laksana S and Haddad P R. Dialytic clean-up of alkaline samples prior to ion chromatographic analysis. *Journal of chromatography A*. 1992, 602 (1-2): 57-63
- [22] Haddad P R and Jackson P E. *Ion Chromatography-----Principles and Applications (Journal of Chromatography Library, Vol.46)*, Elsevier. Amsterdam, 1990

- [23] Jose A.Morales, Hilde L. de Medina, Marlene G. de Nava, et al. Determination of organic acids by ion chromatography in rain water in the State of Zulia, Venezuela. *Journal of chromatography A*. 1994, 671(1-2): 193-196
- [24] Yan Zhu, Yingying Guo, Mingli Ye, et al. Separation and simultaneous determination of four artificial sweeteners in food and beverages by ion chromatography. *Journal of chromatography A*. 2005, 1085(1): 143-146
- [25] Kenji Yoshikawa, Miho Okamura, Miki Inokuchi. et al. Ion chromatographic determination of organic acids in food samples using a permanent coating graphite carbon column. *Talanta*. 2006, 70(4):677-681
- [26] Yongxin Chen, Mingli Ye, Hairong Cui, et al. Determination of glycerophosphate and other anions in dentifrices by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2006, 1118(1): 155-159
- [27] Sharma A K, Clauss S A, Mong G M, et al. Analysis and quantification of organic acids in simulated Hanford tank waste and Hanford tank waste. *Journal of Chromatography A*. 1998, 805(1): 101-107
- [28] 朱刚, 叶明立, 朱京平. 电镀液成分的梯度淋洗分离和抑制电导检测. *现代仪器分析*, 2003, 12(2): 65-67
- [29] 胡静, 曹顺安. 分析有机酸和无机阴离子的梯度离子色谱法. *分析测试学报*, 2002, 22(4): 83-85
- [30] 丁永胜, 牟世芬. 离子色谱法测定高氯气田水中的氯离子及其它痕量无机阴离子. *色谱*, 2002, 20(3): 262-264
- [31] 史亚利, 刘京生, 蔡亚歧等. 离子色谱法测定高氯、高钠油田回注水中的阴、阳离子及有机酸. *色谱*, 2004, 22(6): 646-649
- [32] 吴飞燕, 贾之慎, 朱岩. 离子色谱电导检测法测定酒中的有机酸和无机阴离子. *浙江大学学报(理学版)*, 2005, 33(3): 312-315

- [33] Bowser T, Grocott S C. Ion chromatography in the alumina and aluminum industries, in: Proceedings of the 2nd International Alumina Quality Workshop, Perth, Australia, 1990
- [34] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 (第二版). 北京: 化学工业出版社. 2005. 69-71
- [35] 谢文逸. 酒类酸度及有机酸分析进展. 酿酒科技, 2002, 110(2): 81-82
- [36] 竺尚武. 薄层层析测定白酒中的酸和酯. 酿酒科技, 1984, 46(4): 27-29
- [37] 邓爱华, 胡蓉蓉, 罗和安, 陈小明. 气相色谱直接进样法分析环己烷氧化废液中的有机酸. 分析实验室, 2002, 21(2): 18-20
- [38] 丁明玉, 陈培榕, 罗国安. 单一阴离子交换柱同时分离有机酸和无机阴阳离子. 分析化学, 1997, 25(2): 161-164
- [39] 丁明玉, 陈培榕. 食品中有机酸的高效液相色谱分析. 色谱, 1997, 15(3): 212-215
- [40] 寇登民, 祁静. 自制新型毛细管色谱柱分析有机羧酸. 色谱, 1999, 17(6): 550-552
- [41] 丁明玉, 陈培榕. 有机酸在阴离子交换树脂上的保留行为及其机理. 色谱, 1998, 16(2): 111-114
- [42] 赵景婵, 郭治安, 常建华, 王文君. 有机酸类化合物反相高效液相色谱法的分离条件研究. 色谱, 2001, 19(3): 260-263
- [43] Whelan T J, Wilson M A, Kamali Kannangara G S. HPLC investigation of humics found in Bayer liquors. Australian Organic Geochemistry Conference. 12 - 15 February (2002) 77-78
- [44] Whelan T J, Kamali Kannangara G S, Wilson M A. Increased resolution in High-Performance liquid Chromatograph spectra of High-weight Organic components of bayer liquors. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42(26): 6673-6681
- [45] Whelan T J, Shalliker R A, McIntyre C, Wilson M A. Development of a Multidimensional High-Performance liquid Chromatography (HPLC) Separation for Bayer Humic Substances. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44(14): 3229-3237
- [46] Patrick A.W. van Hees, Johan Dahlén, Ulla S. Lundström, Hans Börn, Bert Allaréd. Determination of low molecular weight organic acids in soil solution by HPLC. Talanta, 1999, 48(2): 173-179
- [47] Zielinska D, Gil A, Pietraszkiewicz M, Pietraszkiewicz O, Van de Vijver D, Nagels L J. Podand and macrocyclic amine receptors with urea functionalities for

- potentiometric detection of organic acids in HPLC. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 523 (2): 177-184
- [48] Albert D B, Martens C S. Determination of low-molecular-weight organic acid concentrations in seawater and pore-water samples via HPLC. *Oceanographic Literature Review*, 1997, 44(7): 678-679
- [49] 达世禄, 徐伟, 韩红岩, 王忠华. 二元羧酸-铜络合物的紫外检测高效液相色谱分析. *分析化学*, 1996, 24(7): 777-781
- [50] 武汉大学主编. *分析化学* (第四版). 北京: 高等教育出版社. 2000. 34-37

致 谢

我于2004年考入中南大学，读研期间，得到了很多老师的关怀与帮助。首先要感谢我敬爱的导师陈晓青教授。本论文是在导师陈晓青教授的悉心指导和严格要求下完成的，从论文选题、试验设计、实施直至论文撰写，无不凝聚着导师的心血和汗水。陈老师敏锐的洞察力，勇于创新的精神以及为人处世的坦率与真诚都给我留下了非常深刻的印象，使我受益终生。在此向陈老师表示诚挚的感谢和崇高的敬意。

在中国铝业公司郑州研究院，特别地感谢张树朝教授、李跃平教授、赵春芳教授对我论文工作给予了很大帮助，在实验过程中，张老师、李老师和赵老师给我提供了大量的参考资料，教会了我许多实践方法与技巧，使我的科研能力得到了很大的提高。另外，在生活和工作方面，石磊师兄、吴豫强同学、李荣柱同学和张洁同学给我提供了很多方便和帮助，在这里，向他们表示我最真诚的感谢。

同时我还要感谢中南大学的其他老师和同学们，特别感谢蒋新宇副教授在专业课程学习上的指导和帮助，蒋老师严谨求是的治学态度，果断干练的工作作风以及平易近人的处事风格使我受益匪浅。真诚的感谢曾和我共同奋战的吴升德、余俊、童星、刘斌、孙娟和赵爱丽同学，感谢他们在学习中给予我无私的帮助和支持。在这里还要向本实验室的师兄、师姐、师弟、师妹表示诚挚的谢意，他们是焦飞鹏博士、肖建波博士、魏燕及杜晖等，感谢他们给实验室带来和谐向上的工作氛围。

最后，向我的父母及所有亲人表示感谢，没有父母的物质与精神支持，就没有我的今天，谢谢！

攻读学位期间主要的研究成果

1. 陈晓青, 钟付金, 张树朝等。离子色谱法测定铝酸钠溶液中的有机酸和无机阴离子, 《冶金分析》, 2006, 26 (6) : 1-4
2. Zhong Fu-jin, Chen Xiao-qing, Zhang Shu-chao, et al. Organic Acids in Bayer liquors by Ion Chromatography after solid-phase extraction. 《Journal of Central South University of Technology》. (Accepted)