

离子色谱法测定循环冷却水中的羟基-1,1-亚乙基二磷酸

马剑¹, 袁东星¹, 官斌¹, 杨荣², 葛老伟²

(1. 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005; 2. 上海久安水质稳定剂厂, 上海 201901)

摘要: 建立了循环冷却水中羟基-1,1-亚乙基二磷酸 (HEDP) 的离子色谱检测方法。色谱柱为 IonPac AS14A 阴离子交换柱, 流动相为 80 mmol/L NaOH 水溶液, 流速 1.0 mL/min, 抑制型电导检测器检测。方法的线性范围为 0.25~25 mg/L, 平均回收率为 102%, 检出限为 0.1 mg/L。对 0.25 mg/L 和 0.5 mg/L 的 HEDP 标准溶液分别进行 13 次平行测定, 相对标准偏差 (RSD) 分别为 4.7% 和 3.5%。该方法具有简单、快速、灵敏、抗干扰等优点, 用于循环冷却水中 HEDP 的检测, 结果令人满意。

关键词: 离子色谱法; 羟基-1,1-亚乙基二磷酸; 循环冷却水

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2007)02-0245-03 栏目类别: 研究论文

Determination of 1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic Acid in Recycle Cooling Water by Ion Chromatography

MA Jian¹, YUAN Dongxing¹, GUAN Bin¹, YANG Rong², GE Laowei²

(1. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Shanghai Jiuan Water Treatment Chemical Company, Shanghai 201901, China)

Abstract 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) is usually used as a scale and corrosion inhibitor in recycle cooling water for steel industry. The quick and accurate analysis of HEDP concentration in water is of importance to control the inhibitor adding program. However, the common method for HEDP analysis, which determines the total phosphate in water samples, may suffer the serious problem of incorrectly including degraded HEDP as the active HEDP reagent. In this study, the method of the determination of HEDP in recycle cooling water by ion chromatography was investigated. The chromatographic parameters, including elution and detection, were optimized. The separation was achieved on an IonPac AS14A column with NaOH solution of 80 mmol/L as the eluent at a flow rate of 1.0 mL/min, and the detection was performed by a suppressed conductivity detection mode with the injection volume of 25 μ L. The method showed good linearity within the range of 0.25 and 25 mg/L with an average recovery of 102%. The detection limit of the method reached as low as 0.1 mg/L. The relative standard deviations for 0.25 and 0.5 mg/L HEDP standard solutions were 4.7% and 3.5% ($n = 13$), respectively. The method has been applied for the determination of HEDP in recycle cooling water samples with the advantages of being simple, fast, sensitive, and interference free.

Key words ion chromatography (IC); 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid; recycle cooling water

有机磷酸是一种结构中含有 C—P 键的螯合剂, 被广泛应用于水处理、工业清洗和除垢等领域^[1]。羟基-1,1-亚乙基二磷酸 (HEDP) 是一种有机多元磷酸化合物, 在水中的逐级解离常数为: $pK_1 = 1.7$, $pK_2 = 2.47$, $pK_3 = 7.28$, $pK_4 = 10.29$, $pK_5 = 11.13$ 。其合成工艺简单, 热稳定性、抗氧化性、螯合性能俱

佳, 是最为常用的阻垢缓蚀剂之一^[2]。

目前, 循环冷却水中水质稳定剂有机磷酸的浓度通常通过总磷浓度的分析来间接测定^[3]。该方法费时费力, 无法满足快速获取数据、及时控制水质稳定剂浓度的要求, 且因为测定时将各种形态的磷, 尤其是有机磷酸降解生成的活性磷一并计入而不能

收稿日期: 2006-06-06

第一作者: 马剑, 男, 博士研究生, 研究方向为环境工程与环境监测仪器。

通讯联系人: 袁东星, 女, 教授, 研究方向为环境分析化学和环境监测仪器, Tel: (0592) 2184820, E-mail: yuandx@xmu.edu.cn

基金项目: 上海市科委科研项目课题 (04402)

准确反映有机磷酸的有效浓度。HEDP 产品的检测方法步骤更加繁琐,且使用放射性元素,对人体和环境均有危害^[4,5]。

国外有学者利用离子交换色谱-三价铁柱后衍生-紫外检测法测定水体中的磷酸浓度^[6-8]。也有学者利用离子对色谱分离三价铁与磷酸的衍生配合物,以紫外检测器检测^[9]。这些方法在欧洲得到较快发展,但在国内尚未有检测水体或循环冷却水中磷酸的报道。

基于有机磷酸在水中的离子化特性,本研究以循环冷却水中的 HEDP 为分析对象,采用离子色谱法进行分析。由于离子色谱法已列为工业循环冷却水中常见阴阳离子检测的国家标准方法,一般大型厂矿的实验室均配备了离子色谱仪,因此本法对在这些单位的应用更具有实际意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国戴安公司 ICS 2500 型离子色谱系统,包括 IonPac AG14A 保护柱 (50 mm × 4 mm)、IonPac AS14A 分离柱 (250 mm × 4 mm)、GP50 四元梯度泵、ED 50 电导检测器、LC25 色谱柱温箱、ASRS ULTRA 4 mm 自再生微膜抑制器、25 μL 样品定量环、Chrome Ion 6.5 化学工作站。美国 Millipore 公司超纯水器。

HEDP (瑞士 Fluka 公司,纯度 > 97%); NaOH (优级纯,上海山海工学团实验二厂); 阴离子标准溶液 (国家标准物质研究中心); 0.45 μm 微孔滤膜 (上海半岛实业有限公司)。本实验所用水均为 MilliQ 超纯水仪制备。

HEDP 标准储备溶液:精确称取 1.00 g HEDP 标样溶于 1 000 mL 水,得到 1 000 mg/L HEDP 标准储备溶液。

1.2 色谱条件

流动相: 80 mmol/L NaOH 水溶液,流速 1.0 mL/min 抑制器电流: 198 mA; 柱温: 35 °C; 进样量: 25 μL

1.3 样品制备

水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,去除颗粒态杂质后供离子色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 分离条件的选择

由于 HEDP 易水解形成阴离子,因而利用普通阴离子交换柱即可实现其与其他阴离子的分离。选择不同浓度和组成的流动相 (如 8 mmol/L

Na₂CO₃-1 mmol/L NaHCO₃ 体系及浓度分别为 25 40 50 60 70 80 90 mmol/L NaOH 等) 进行试验,发现 80 mmol/L NaOH 可满足分离要求。NaOH 溶液浓度过高时,各个组分保留时间缩短,但分离度降低; NaOH 溶液浓度低于 80 mmol/L 时, HEDP 保留时间过长,色谱峰矮且拖尾。图 1 为 HEDP 与几种常见阴离子的混合标准溶液的离子色谱图,从图 1 可以看出 HEDP 与常见阴离子能达到很好的分离,且 HEDP 保留时间较短,适合快速检测。

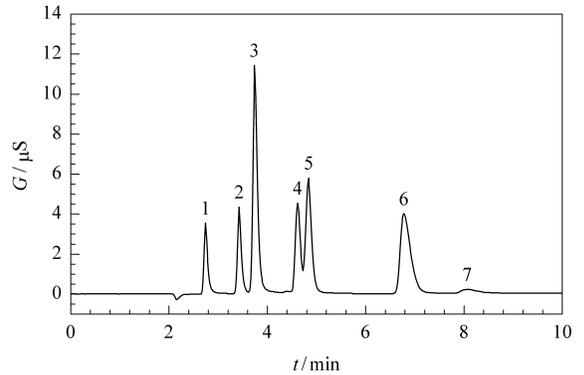


图 1 几种常见阴离子与 HEDP 混合标准溶液的色谱图

Fig 1 Chromatogram of common anions and HEDP standard

1. F⁻ (2.0 mg/L); 2. Cl⁻ (4.0 mg/L); 3. NO₂⁻ (5.0 mg/L); 4. NO₃⁻ (10.0 mg/L); 5. SO₄²⁻ (10.0 mg/L); 6. PO₄³⁻ (12.8 mg/L); 7. HEDP (2.5 mg/L).

2.2 工作曲线、精密度和回收率

取适量储备液配制成质量浓度分别为 0.25 0.5 1.0 2.0 3.0 5.0 10 25 mg/L 的 HEDP 标准溶液,在“1.2”节所述的色谱条件下,绘制 HEDP 的工作曲线。结果表明, HEDP 质量浓度 (C_{HEDP} , mg/L) 在一定范围内与峰高 (H , μS) 和峰面积 (A , μS·min) 呈良好的线性关系,工作曲线列于表 1。由于循环冷却水中 HEDP 的浓度一般在 10 mg/L 以下,故通过峰高进行定量显得更合适。根据 3 倍信噪比,确定方法的检测限为 0.1 mg/L; 方法定量下限为 0.25 mg/L。

对质量浓度为 0.25 mg/L 和 0.5 mg/L 的 HEDP 标准溶液分别进行 13 次平行测定,相对标准偏差 (RSD) 分别为 4.7% 和 3.5%。

工业循环冷却系统一般使用自来水作为系统补充水,故本实验以自来水为基底, HEDP 加标水平分别为 0.25 0.5 1.0 2.0 3.0 5.0 10 mg/L, 在“1.2”节所述的色谱条件下测得 HEDP 质量浓度 (C_{HEDP} , mg/L) 与峰高 (H , μS) 的关系,即自来水基底加标的工作曲线,列于表 1。基底加标曲线的斜率与标准工作曲线斜率之比即为加标回收率平均值,按此计算,本方法的加标回收率为 102%。

表 1 测定羟基-1, 1-亚乙基二磷酸的工作曲线和线性范围
Table 1 Calibration curves and linear ranges of determination of HEDP

Type	Range (mg/L)	Calibration curve	r ²
Calibration curve 1	0.25 - 10	$H = 0.1309 C_{\text{HEDP}} - 0.0146$	0.9994
Calibration curve 2	0.5 - 25	$A = 0.0502 C_{\text{HEDP}} - 0.0321$	0.9992
Calibration curve of tap water spiked with HEDP standard	0.25 - 10 (standard added)	$H = 0.1336 C_{\text{HEDP}} - 0.0131$	0.9996

H: peak height; A: peak area; C_{HEDP}: mass concentration of HEDP, mg/L

2.3 样品分析

循环冷却水样分别取自上海、南京、张家港三地的钢厂, 经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 按照“1.2”节的色谱条件进行分析, 分析结果列于表 2。其中 1 号的离子色谱图见图 2。测定结果还显示, 样品中含有一定量的 PO₄³⁻ (约为 1 mg/L)。如果以总磷浓度测定法分析该水样, 则这部分 PO₄³⁻ 将被计入有机磷酸的含量中。由此可知, 以总磷浓度反映循环水中的有机磷酸如 HEDP 等的浓度, 存在很大的缺陷。

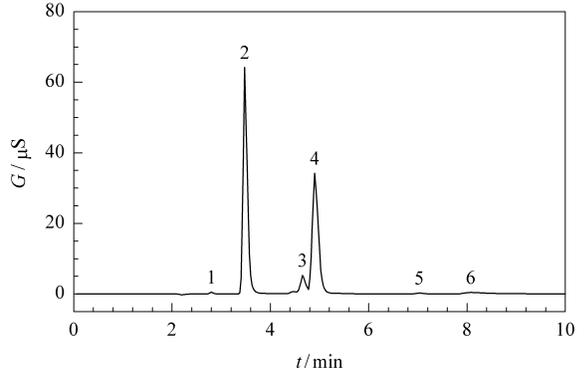


图 2 某钢厂循环冷却水样的色谱图

Fig 2 Chromatogram of a typical water sample from a steel factory

1 F⁻; 2 Cl⁻; 3 NO₃⁻; 4 SO₄²⁻; 5 PO₄³⁻; 6 HEDP.

表 2 不同钢厂循环冷却水样中的 HEDP 浓度

Table 2 Concentrations of HEDP in different recycle cooling water samples

Sample code	Sample source	ρ(HEDP) / (mg/L)
1	a steel factory in Shanghai	4.38
2	a steel factory in Nanjing 1	ND
3	a steel factory in Nanjing 2	ND
4	a steel factory in Nanjing 2	3.80
5	a steel factory in Nanjing 3	ND
6	a steel factory in Nanjing 3	ND
7	a steel factory in Nanjing 3	7.90
8	a steel factory in Nanjing 4	0.81
9	a steel factory in Nanjing 4	12.6
10	a steel factory in Nanjing 5	0.75
11	a steel factory in Nanjing 5	ND
12	a steel factory in Zhangjiagang	0.93

ND: not detected

参考文献:

[1] Nowack B. Water Research, 2003, 37, 2533
 [2] Yan L H. The Handbook of Water Treatment Agents and Formulations. Beijing: China Petrochemical Press (严莲荷. 水处理药剂及配方手册. 北京: 中国石化出版社), 2004, 102
 [3] ZB G76 002 90
 [4] ZB /T G 71002 89
 [5] HG 5 1525 85
 [6] Weiss J, Hagele G. Fresenius Z Anal Chem, 1987, 328, 46
 [7] Tschabunin G, Fischer P, Schwedt G. Fresenius Z Anal Chem, 1989, 333, 111
 [8] Tschabunin G, Fischer P, Schwedt G. Fresenius Z Anal Chem, 1989, 333, 117
 [9] Nowack B. J Chromatogr A, 1997, 773, 139