

# 气相色谱测厌氧消化液挥发性脂肪酸的快速法研究

陈庆今<sup>1,2</sup>, 刘焕彬<sup>2</sup>, 胡勇有<sup>2</sup>

(1. 广州市赛宝认证中心服务有限公司, 广东 广州 510610; 2. 华南理工大学造纸与环境工程学院, 广东 广州 510641)

**摘要:** 实验采用普通而又价廉的 GD<sub>X</sub>-401 极性填料作为固定相, FID 作为检测器, 采用程序升温, 在适当高温及较大载气流量的条件下, 可以用国产普通气相色谱仪在 5 分钟内较准确地完成一个厌氧消化液样品挥发性脂肪酸的测定。挥发酸极性、测定液 pH 值对测定有影响。

**关键词:** 所相色谱法; 测定; 挥发性脂肪酸

**中图分类号:** X132; S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1166(2003)04-0003-03

**Quick Measurement of Volatile Fatty Acids in Anaerobic Digestion Liquid with Gas Chromatography / CHEN Qingjin<sup>1,2</sup>, LIU Huanbin<sup>2</sup>, HU Yongyou<sup>2</sup> / (1. South China University of Technology, CEPREI Certification Body; 2. South China University of Technology).**

**Abstract:** When GD<sub>X</sub>-401 was used as the polar filler, FID as the detector, stepwise increase of temperature adopted during the measurement, the VFA measurement can be accomplished in 5 minutes with a normal gas chromatography under suitable high temperature and bulky gas carrier. Both the polarity and the pH of different VFAs will affect the veracity of measurement.

**Keywords:** gas chromatography; measurement; VFA

## 1 引言

挥发性脂肪酸(VFA)是厌氧消化过程中的重要中间产物。有机物质厌氧消化酸化阶段的主要产物就是挥发酸,甲烷菌主要利用挥发酸形成甲烷。酸化过程对挥发酸的监测可以很好的了解有机物质的降解进程,可以反映出甲烷菌的活跃程度或反应器的运行情况,较高的挥发酸浓度不仅对甲烷菌有抑制作用,对有机物质的降解也有反馈抑制作用。所以,在厌氧消化中,挥发酸是一个非常重要的监测指标。

但是,在现有的挥发酸测定方法中,常规化学分析法即滴定法的分析速度慢,步骤烦琐,容易产生误差(因为滴定法需先将挥发酸蒸馏出来,蒸馏中需要加入磷酸酸化,只要加热不慎,磷酸都极易产生暴沸,对测定结果影响很大),而且操作人员的劳动量大。滴定法一般不能将不同种类的挥发酸分离开来,要分开不同种类的酸,还需要更加烦琐的盐化、烘干和层析等步骤。所以不是一种理想的测定方法。滴定法的优点是直观。

挥发酸测定现在常采用气相色谱测定法。最常用的气相色谱法是先挥发酸酯化,然后通过测定挥发酸相对应的酯来确定挥发酸含量,目的是增强挥发酸的挥发性,降低拖尾程度。其优点是可以使测定时的峰形非常规范。但这种方法的不足之处在于速度慢,使得色谱测定快速准确的特性没有得到发挥,因为挥发酸的萃取酯化等中间步骤需要耗费相当多的时间,而且中间步骤增多,使得产生测定误差的可能性加大<sup>[1]</sup>。

也有用气相色谱直接测定挥发酸水溶液的报道,但报道所用的色谱柱在国内往往不容易得到,而且价格较贵。国内报道直接测定挥发酸水溶液需 30 分钟测一个样,否则不准确<sup>[1]</sup>。总之,寻找一种快速准确的挥发酸测定方法是很有意义的。气相色谱仪本身是非常好的测定工具,但对于厌氧消化液直接进样测定还没有较好的参考资料。

## 2 气相色谱直接测定挥发酸需要解决的问题及解决手段

气相色谱直接测定挥发酸较困难的主要原因在

收稿日期: 2003-07-16

作者简介: 陈庆今(1971-),男,江西人,工学博士,主要研究方向为有机废物的生物处理。

于挥发酸是一种极性非常强的挥发性物质,而且在水中容易产生离解。

(1) 水的影响:水会对检测产生影响。要消除水的影响,须选择合适的检测器,即选择对水不产生检测效果的检测器,本实验中选用氢火焰离子检测器。

(2) 拖尾问题:挥发酸由于其强极性,容易产生拖尾。要消除拖尾,一是要选择合适的极性柱,二是采用程序升温法。采用极性柱能将挥发酸系列分离开来,采用程序升温,能减少甚至消除拖尾。

(3) 解决离解即挥发性问题:挥发酸是弱酸,在分子状态时容易挥发,所以必须酸化待测液,以保持待测挥发酸的分子形态。酸化时不宜采用强酸,否则会破坏色谱柱,所以选择甲酸作为酸化剂<sup>2</sup>,即加入等量 3% 甲酸。

(4) 解决测定时间问题:测定时间与柱温和载气流率关系密切,一般柱温越高,出峰越快,载气流率越大,出峰越快。但并不是温度和流率越大越好,高与快需建立在峰分离的基础上,因此,选择适合的温度和载气流率,可以有效解决测定时间问题。另外,还采取了缩短色谱柱的方法,将普通 2 m 的填充柱缩短为 0.5 m。

(5) 解决酸残留问题:本实验采用的固定相  $\text{CDX}-401$  在测定挥发酸时,挥发酸会有小部分的残留,这是本实验测定结果误差产生的原因所在。为了使测定结果更准确,需要在测定一个样品后,用相同浓度的甲酸洗柱。

### 3 实际测定

#### 3.1 制样

准确移取 1 ml 经  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 10 min 后的待测液,准确加入相同量的 3% 的甲酸溶液,密闭。注意,制样后应保证溶液在 pH 3 以下,否则应调整样液 pH 后再制样。同时制取已知浓度的标准溶液,制取方法同样品溶液。

#### 3.2 测定采用的色谱条件

色谱仪:  $\text{GC9890A}$  气相色谱仪;

色谱柱:不锈钢柱,  $\text{CDX}-401$  作固定相(自制),柱长 0.5 m,内径 3 mm;

检测器:FID

载气: $\text{N}_2$ ,流率为  $75 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  左右,柱前压为 3.5 Mpa 左右,可根据测定时的实际情况调节;

空气流率: $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

氢气流率: $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

汽化室温度:180 ;

检测温度:190 ;

程序升温:170 保持 0 分钟,以  $2 \text{ min}^{-1}$  升温至 180 ,降温;

进样量:2  $\mu\text{L}$ 。

同时,在每个样品测定后降温的过程中进行洗柱。

#### 3.3 测定结果

测定谱图如图 1 至图 4 所示。

从色谱图 1 至图 3 可以看出,无论是标准溶液,还是反应产生的挥发酸,在选定的色谱条件下都可以很容易测定。峰分离和峰形都比较好。每个样的测定时间缩短到 5 分钟。图 4 则显示不同样品中相同物质的出峰吻合得非常好。

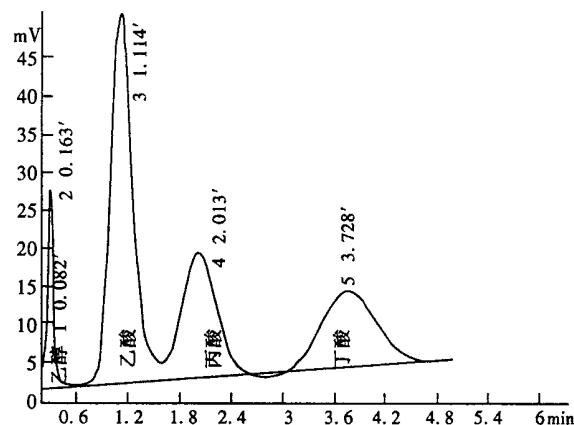


图 1 0.1% 乙酸,0.06% 丙酸,0.04% 丁酸,0.02% 乙醇标样谱图

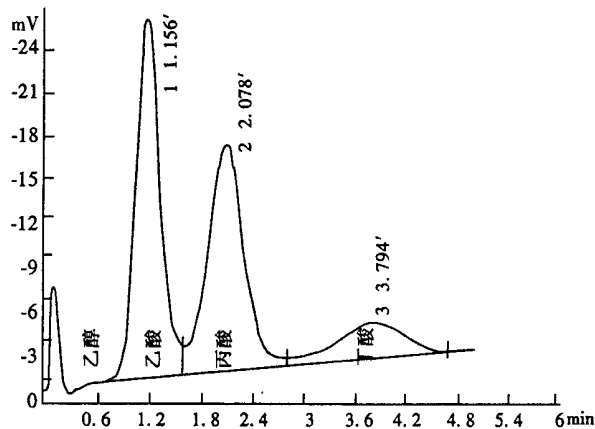


图 2 滤纸纤维素降解产挥发酸测定谱图

### 4 不同 pH 值对测定的影响

实验测定了在不同 pH 值条件下,同浓度乙酸的测定结果,以确定本方法 pH 实用范围。结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,在 pH 值低于 3.0 时,挥发酸

表1 相同浓度标准挥发酸(盐)在不同 pH 值条件下的测定结果

(单位 :mg)

pH 值	1.1	2.2	3	4	5.9	6.1	6.9
乙酸测定值	1030	1010	970	600	130	50	10
乙酸实际值	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
误差 (%)	3.00	1.00	- 3.00	- 40.00	- 87.00	- 95.00	- 99.00
丙酸测定值	588	598	581	554	390	274	253
丙酸实际值	600	600	600	600	600	600	600
误差 (%)	- 2.00	- 0.33	- 3.17	- 7.67	- 35.00	- 54.33	- 57.83
丁酸测定值	406	406	403.4	380	333	248	220
丁酸实际值	400	400	400	400	400	400	400
误差 (%)	1.50	1.50	0.85	- 5.00	- 16.75	- 38.00	- 45.00

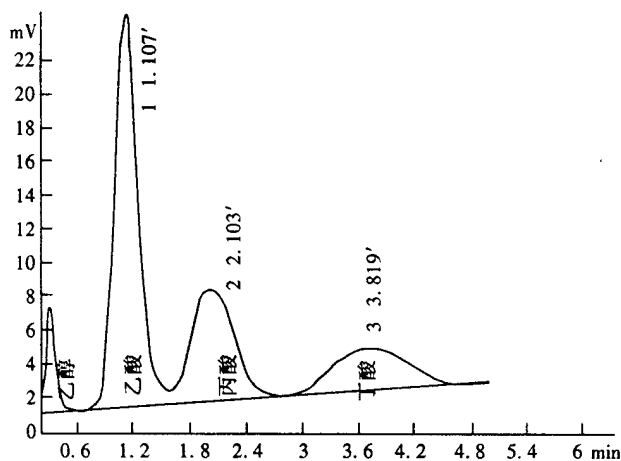


图3 经 NaOH 预处理木质纤维素降解产挥发酸测定谱图

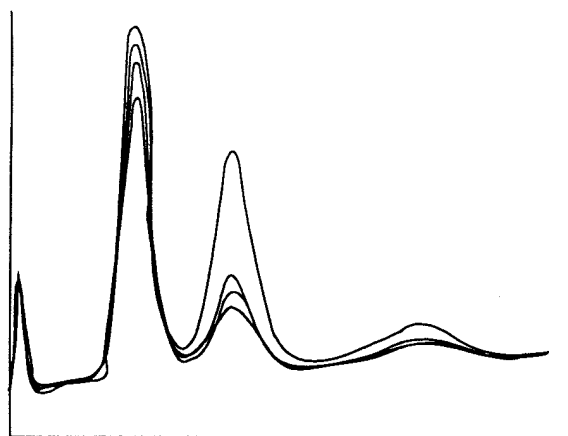


图4 经不同预处理的木质纤维素降解产挥发酸谱图叠加的测定是比较准确的, pH 值增大后, 由于挥发酸的解离度增大, 相应的误差增大, 所以, 测定时一定要进行酸化。同时从表1可以看出, 虽然 pH 为 1.1 较 2.2 低, 但由于使用盐酸进行了酸化, 实际误差略微增大。从表数据还可以看出, 乙酸的误差大于丙酸, 丙酸大于丁酸, 这都可以证明解离对测定的影响。离解常数越大, 越容易解离, 误差越大。

## 5 小结

选用极为普通而又价廉的 GD<sub>X</sub>-401 极性填料

作为固定相以保证极性物质挥发性脂肪酸间的分离; 采用氢火焰检测器以消除溶剂水的影响; 采用程序升温以解决拖尾问题; 采用高温、大载气流量以及缩短色谱柱长度以解决出峰速度太慢的问题; 采用甲酸调节待测试样的 pH 以解决挥发酸的解离问题; 采用测试后洗柱的办法解决挥发酸残留问题; 可以快速有效地完成对挥发酸的测定, 5 分钟即可完成一个样品的测定。乙酸、丙酸和丁酸的测定误差依次降低。在相同挥发酸浓度、不同 pH 值条件下, pH 值越高测定误差越大。

## 参考文献:

- [1] 刘艳玲, 等. 气相色谱法分析厌氧反应器中的挥发性脂肪酸(VFA) [J] 2000, 6:31 - 34.
- [2] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1998. 511.

## 欢迎订阅《农界》

《农界》杂志是由山东省科技厅主管、《科技信息-农界》编辑部承办的一本农业科技期刊。国际标准刊号: ISSN1001 - 9960, 国内统一刊号: CN37 - 1021, 邮发代号: 24 - 72, 广告经营许可证: 3700004000076。本刊为双月刊, 每双月 10 日准时出版。四封彩印, 大 16 开本, 64 页。除随《科技信息》杂志同期发行外, 也自办邮寄发行。每期 5 元, 年订费 30 元。来信附邮资 2 元即赠样刊, 阅后满意付款再续赠下期杂志。订阅可通过邮局直接汇款至本刊发行部。本刊诚聘专兼职采编和发行员, 欢迎在全国各地市、县组建本刊工作站。组建工作站详情备索。编辑部地址: (250021) 济南市经四路 372 号省科技厅情报大厦 14 楼, 汇款地址: (250108) 济南市大桥路 167 号济南农资市场《农界》杂志社发行部, 电话: 0531 - 8264428 (兼传真)、7064389, 收款人: 孔艳芹。