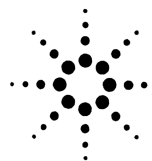


朱红霞, 杨艳娥, 许秀艳. 气相色谱法测定水中碘化物前处理方法的比较[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2142-2145



安捷伦科技 (Agilent)

气相色谱法测定水中碘化物前处理方法的比较

朱红霞¹ 杨艳娥² 许秀艳^{1*}

(1. 中国环境监测总站, 北京, 100012; 2. 北京市水文地质工程地质大队, 北京, 100195)

摘要 针对水环境中碘化物的实际监测需要, 建立了水中碘化物测定的气相色谱法, 并系统研究和探讨了液液萃取和顶空提取两种前处理实验条件. 研究发现, 液液萃取法检出限低, 灵敏度高, 但萃取过程中的衍生产物碘丁酮由于挥发性强而易造成损失, 使得测定结果偏低; 顶空提取法相对液液萃取法, 操作简便, 反应体系密封性强, 碘丁酮不易损失, 准确度更好.

关键词 顶空, 液液萃取, 碘化物, 气相色谱法.

碘是人类必需的微量元素, 是人体合成甲状腺激素、调节中枢神经系统及内分泌的主要原料. 世界卫生组织 2011 年发布《饮用水水质准则》中明确指出成年人每天需要 80—150 μg 的碘^[1], 碘缺乏可造成不同程度的地方性甲状腺以及呆、小、聋、哑、瘫为特征的地方性克汀病, 而碘摄入过量则可引起高碘甲状腺肿^[2]. 《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-93) 中规定了碘化物的含量, 《饮用天然矿泉水》(GB 8537—2008) 中也将碘化物列为限定指标之一, 但污染物排放标准至今尚未对碘化物的含量作出明确的规定.

《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)、《水和废水监测分析方法》(第四版) 和《生活饮用水标准检验方法》(GB 5750.5—2006) 中碘化物的推荐分析方法主要是催化比色法和液液萃取气相色谱法, 其中催化比色法需用到剧毒的三氧化二砷, 不易购置, 且方法对操作要求较高; 气相色谱法使用的是填充柱, 且前处理方法还有待进一步优化和改进, 因此这两种方法都不能很好地满足目前水中碘化物的实际监测工作需求. 气相色谱法测定碘是通过衍生化反应来进行的, 水中碘化物在酸性条件下被重铬酸钾氧化成碘单质, 碘单质与衍生试剂丁酮反应生成 3-碘-2-丁酮, 该化合物可通过毛细管气相色谱法(配电子捕获检测器)进行定性和定量测定^[2-6].

本实验针对监测实际需要, 建立了水中碘化物测定的毛细管气相色谱法, 并系统研究和探讨了液液萃取和顶空提取两种前处理的实验条件, 以期该方法在水源水和饮用水中碘化物的实际监测中更好地发挥作用.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 7890A 气相色谱系统(配电子捕获检测器 ECD); CTC Analytics PAL System 自动进样器; HP-5 石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm); DB-35MS 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm); 20 mL 螺口顶空瓶; 垂直振荡器; 50 mL 分液漏斗.

碘化钾(优级纯, Alpha); 丁酮(分析纯, 国药北京化学试剂); 硫酸(分析纯, 国药北京化学试剂)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (分析纯, 国药北京化学试剂); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (分析纯, 天津津科精细化工研究所); 环己烷(农残级, TEDIA).

1.2 仪器分析条件

进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; HP-5 石英毛细管色谱柱; 载气为高纯氮气(纯度 $>99.999\%$), 流速 2.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 色谱柱升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度 310 $^{\circ}\text{C}$; 液体进样量: 1 μL , 顶空进样量: 500 μL .

1.3 样品前处理方法

1.3.1 液液萃取-气相色谱法

准确移取 10 mL 水样于 50 mL 分液漏斗中, 向其中依次加入 0.2 mL 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液、0.1 mL 2.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸水溶液、0.5 mL 丁酮和 1.0 mL 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 重铬酸钾水溶液. 混合均匀后静置 30 min, 加入 10 mL 环己烷, 迅速振荡 2 min, 待明显分层后弃去水相, 移取约 1 mL 有机均匀相于气相色谱进样瓶中待测.

* 通讯联系人, Tel: 86-10-84943261; E-mail: xuxy@cnemc.cn

1.3.2 顶空-气相色谱法

准确移取 8 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中,向其中依次加入 160 μL 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液,80 μL 2.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸水溶液,400 μL 丁酮和 800 μL 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 重铬酸钾水溶液.混合均匀后将顶空样品瓶放入自动进样器中,顶空平衡温度 60 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间 50 min,振荡速度 250 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,针温 70 $^{\circ}\text{C}$.

1.4 工作曲线的绘制

用二次去离子水配制浓度为 0.2、1.0、3.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,应用液液萃取和顶空两种前处理方法,根据样品测试步骤绘制校准曲线.

2 结果与讨论

2.1 液液萃取-气相色谱法

2.1.1 衍生萃取

本实验研究了室温条件下,0—50 min 的衍生反应时间下,衍生产物 3-碘代-2-丁酮的生成量的变化规律,结果如图 1 所示.随着反应时间的增加,衍生产物 3-碘-2-丁酮不断生成,当反应时间达到 30 min 时,衍生反应基本完全发生.随着反应时间的进一步延长,3-碘-2-丁酮的生成量反而有所减少,这是因为 3-碘-2-丁酮易挥发,因此确定静置衍生反应时间为 30 min.而且也因为该衍生产品的挥发性,在液液萃取过程中要迅速完成振荡提取过程,以尽量减少损失.

2.1.2 色谱柱的选择

实验选用监测领域常用的两种不同极性的色谱柱 HP-5 和 DB-35MS 对 3-碘-2-丁酮的环己烷萃取液分别进行了测定,如图 2 所示.由图 2 可以看出,3-碘-2-丁酮在两根不同极性柱上的保留时间没有明显差异,但是 3-碘-2-丁酮在 HP-5 色谱柱上获得的响应比在 DB-35MS 色谱柱上获得的响应更高,而且非极性柱相对于极性柱具有更高的稳定性和使用温度,故在同等条件下本研究推荐使用 HP-5 作为分析毛细管柱.

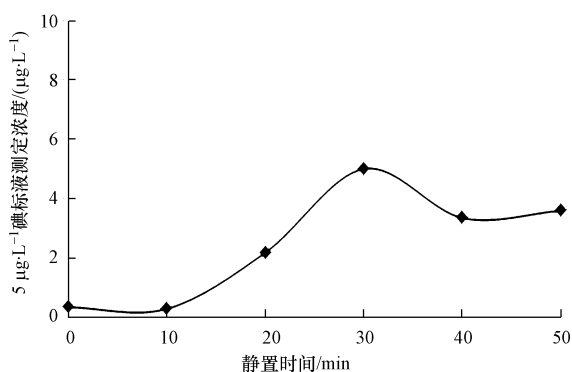


图 1 静置时间对 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘溶液测定的影响

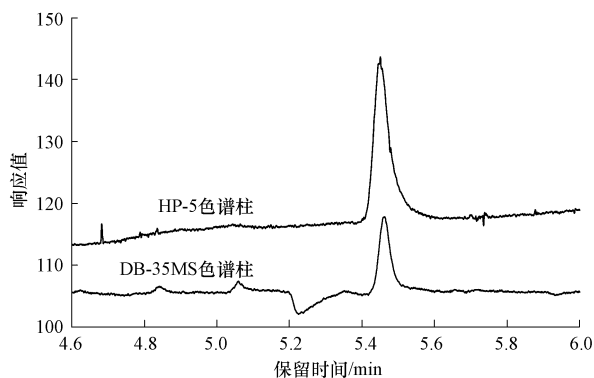


图 2 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘溶液在不同色谱柱下测定

2.1.3 线性范围、检出限、精密度、准确度

分别采用色谱柱 HP-5 建立了碘离子测定的工作曲线.线性方程为 $y = 63.142x + 21.814$,线性相关系数为 0.998.对 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液进行平行 7 次测定,据 HJ168—2010 规定的公式 $\text{MDL} = 3.143 \times \text{SD}$ (SD 为重复测定 7 次的标准偏差)计算方法检出限为 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,用纯水配制 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碘化物标准溶液,对其进行平行 6 次测定,相对标准偏差为 2.1%,相对误差为 7.7%.

2.2 顶空气相色谱法

2.2.1 顶空平衡温度的影响

顶空平衡温度直接影响 3-碘-2-丁酮分子在气液两相间的分配系数和平衡时间.随着温度升高,挥发能力增强,从而使碘丁酮分子在气相中的浓度增加,并且温度升高也在一定程度上利于气液两相间的快速平衡,缩短平衡时间.本实验研究了固定平衡时间为 30 min 时,3-碘-2-丁酮分子的气相色谱峰面积随平衡温度的变化情况(如图 3 所示),结果表明,当平衡温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,3-碘-2-丁酮分子在气相中的浓度达到最大值,但是当平衡温度达到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,色谱图(见图 4)拖尾严重,80 $^{\circ}\text{C}$ 时色谱峰则分叉变形,说明在较高温度下目标物发生分解.因此选定顶空平衡温度为 60 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.2 顶空平衡时间的影响

平衡时间的长短直接关系到 3-碘-2-丁酮分子在气液两相间是否平衡,进而影响最终定量误差的大小.在恒温条件下,采用振动的方法可使蒸汽分压较快平衡.本实验在恒定平衡温度 60 $^{\circ}\text{C}$,恒定振动速度 250 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,比较了平衡时间对 3-碘-2-丁酮分子在气相中富集效果的影响,如图 5 所示.结果表明,平衡温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 时,平衡时间为 50 min 时,3-碘-2-丁酮的峰面积几乎达到最大值,因此选定平衡时间为 50 min.

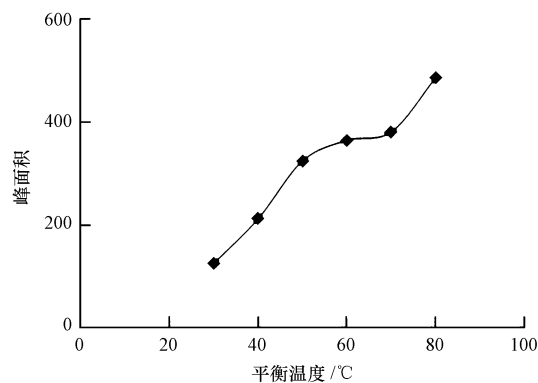


图3 固定平衡时间 30 min 时平衡温度的影响

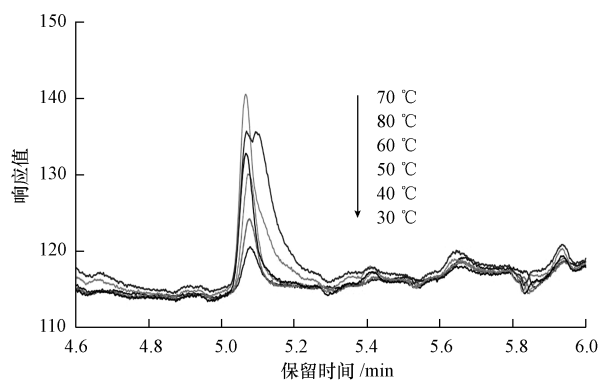


图4 不同平衡温度下 3-碘-2-丁酮分子的色谱图

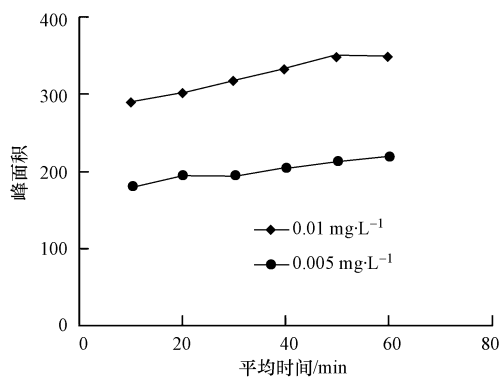


图5 平衡时间的影响

2.2.3 盐析的影响

添加 NaCl 可以降低 3-碘-2-丁酮这类极性有机化合物在水中的溶解度,产生盐析作用,提高待测目标物在气液两相的分配系数 K ,从而增加 3-碘-2-丁酮在气相中的浓度.向 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碘化物体系中添加 0—4 g 的 NaCl,结果如表 1 所示.由表 1 可以看出,NaCl 添加量增加,3-碘-2-丁酮的峰面积反而依次降低,这有可能是盐的加入对衍生反应造成了干扰.因此实验不能添加 NaCl.

表 1 盐析对目标物峰面积的影响

添加 NaCl 质量/g		0	1	2	3	4
空白		14.7	5.054	5.052	4.2	18.6
$10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	样 1	441.8	344.7	338.3	76.3	38.6
	样 2	443.2	362.2	440	46.6	69.9

2.2.4 碘离子的稳定性

新鲜配制的碘离子标准储备溶液在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可稳定保存两周,与 Ho-Sang Shin^[6] 的研究结果相同.用其配制的 $0.5\text{—}20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准曲线经顶空气相色谱法测定在两周内稳定.

2.2.5 线性范围、检出限、准确度、精密度

在 $0.2\text{—}20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 间进行工作曲线的绘制,所得标准曲线是 $y = 39.156x + 40.774$,线性相关系数为 0.9995.对 $0.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液进行平行 7 次测定,据 HJ168—2010 规定的公式 $\text{MDL} = 3.143 \times \text{SD}$ (SD 为重复测定 7 次的标准偏差)计算方法检出限为 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,用纯水配制 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碘化物标准溶液,对其进行平行 6 次测定,相对标准偏差为 2.9%,相对误差为 6.8%.

2.3 实际水样的应用

分别采用液液萃取和顶空提取的前处理方法对 3 种实际水样开展了碘化物测定的对比研究,其中 1 号样品是饮用水,2 号样品是矿泉水,3 号样品是地表水.每份样品及加标后的样品平行测定两次,计算偏差.样品加标回收结果如表 2 所示,样品测定值为两份平行样品的测定均值.由表 2 可以看出,在碘化物的实际样品分析中,采用两种前处理方法都可获得较好的回收率,但对于加标后测定值的偏差,液液萃取法为 $-21\% \text{—} 21\%$ 之间,顶空提取法在 $-3.0\% \text{—} 3.0\%$ 之间,且

仅液液萃取进行前处理时有回收率低于 80% 的现象,相对而言,顶空-气相色谱法具有更好的回收率和精密度.

表 2 液液萃取后的样品回收率实验

	样品	样品测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	样品平行 测定偏差%	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标后测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标平行样品 测定偏差/%	样品加标 回收率/%
液-液萃取法	1	6.8	± 0.5	5.0	9.5	± 3.0	54.0
				20	16.5	± 21	79.0
	2	1.1	± 3.6	5.0	6.8	± 10	112
				20	18.4	± 3.1	91.7
	3	0.0	± 5.6	5.0	4.8	± 5.1	96.0
				20	16.5	± 7.9	82.6
顶空提取法	1	4.8	± 5.9	5.0	9.0	± 3.0	84.0
				20	18.3	± 0.7	89.0
	2	3.1	± 2.2	5.0	7.9	± 1.3	96.0
				20	20.3	± 0.5	99.8
	3	0.5	± 0.8	5.0	4.1	± 2.7	82.0
				20	20.4	± 0.2	102

3 结论

应用液液萃取-气相色谱法和顶空-气相色谱法对饮用水和地表水中的碘化物进行测定分析,两种方法均能满足《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-93)和《饮用天然矿泉水》(GB 8537—2008)对碘化物的限值规定.液液萃取法作为经典的国标方法,检出限低,灵敏度高,但萃取过程中衍生产物碘丁酮由于挥发性强而易造成损失,使得测定结果偏低;顶空提取法相对液液萃取法,操作简便,反应体系密封性强,碘丁酮不易损失,准确度和精密度更好.

参 考 文 献

[1] 曹海兰.天然饮用矿泉水中碘化物测定方法的改进[J]. 现代预防医学, 2007,(34): 3351-3355

[2] 张辉. 水中碘化物的毛细管气相色谱测定法[J].环境与健康杂志,2007,24(1):47-48

[3] 张付海,张敏,朱余.毛细管柱-气相色谱法测定水中碘化物[J].2009,45:1088-1090

[4] 王福军,雷军,董宝琴,等.顶空毛细管气相色谱法测定水中碘化物[J].色谱,2005,23(3):326

[5] 周华,汪尤刚.顶空气相色谱法测定水中碘化物[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(10): 2453-2454

[6] Ho-Sang Shin, Yun-Suk Oh-Shin,Jun-Hwan Kim, et al. Trace level determination of iodide, iodine and iodate by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,1996,732:327-333