

李仁勇. 离子色谱法串联紫外检测环境地表水样中丁基黄原酸[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 688-690

Li Renyong. Determination of Butyl xanthate in surface water samples by ion chromatography with ultraviolet detection[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 688-690

ThermoFisher
SCIENTIFIC

离子色谱法串联紫外检测环境地表水样中丁基黄原酸

李仁勇

(赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

摘要 建立了快速检测环境水样中的丁基黄原酸的离子色谱-紫外检测方法. 以 NaOH 淋洗液等度淋洗, 丁基黄原酸在 IonPac AS16 高效阴离子交换柱 (HPAEC) 上可以在 8 min 内完成分离, 而常规共存离子无干扰. 使用紫外检测法 (UV) 301 nm 波长进行测定, 丁基黄原酸的检出限 (500 μL 进样, $S/N=3$) 分别为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 且均具有较宽的线性范围 ($0.5\text{—}1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁基黄原酸标准溶液测定的相对标准偏差小于 1%, 而样品加标回收率在 99.3%—104.8% 之间. 该方法检测丁基黄原酸无需复杂前处理, 检测迅速、灵敏度高, 适用于地表水中丁基黄原酸的分析.

关键词 离子色谱, 紫外检测, IonPac AS16, 环境水样, 丁基黄原酸.

黄药用途甚广, 在橡胶工业用作硫化促进剂, 在分析化学中用作铜、镍等金属离子的沉淀剂及比色试剂, 在冶金工业中用黄药作为从溶液中沉淀钴、镍的试剂, 用纤维素黄原酸钠制人造纤维等, 其也是目前应用最广的硫化矿捕收剂. 目前常见黄药有乙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基的黄原酸盐, 其中中国最常见为丁基黄原酸. 丁基黄原酸盐具有中度毒性, 对动物和人的危害主要表现在神经系统和肝脏器官受害, 对饮用水安全造成威胁. 《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中关于丁基黄原酸的限值为 $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 必须采用高灵敏、准确的检测方法.

现有常见的检测方法有铜试剂法和紫外分光光度法, 铜试剂法和紫外光度法的抗干扰能力较差, 基体颜色、悬浮物和其它共存物都会引起结果不准确. 且灵敏度相对较低, 很难较好满足水质标准的限值检测要求. 近年来, 一些新的色谱技术开始用于丁基黄原酸的检测, 如超高效液相色谱法、超高效液相色谱-串联质谱法、顶空-气相色谱-质谱法、吹扫捕集-气相色谱-质谱法和离子色谱法. 先进的超高效液相技术可提高检测灵敏度, 但仅能达到 $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的检出限. 而借助于串联质谱检测, 方法的灵敏度可以提升为 $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 顶空-气相色谱-质谱法, 利用丁基黄原酸在酸性条件下分解为二硫化碳的原理, 分别将酸化和不酸化处理的样品经顶空吸附处理, 测定二硫化碳的差值来定量丁基黄原酸. 方法前处理麻烦, 耗时较长 (两次测试), 而方法检出限也仅能达到 $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 而吹扫捕集 (动态顶空), 通过惰性气体动态吹扫样品提高气体析出比例从而大为提高灵敏度, 方法检出限可达 $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 这 4 种方法采用的仪器成本较贵, 普及率差, 方法推广较难. 丁基黄原酸具有较强的阴离子特性, 离子交换色谱柱对于具有较好的保留性能, 而离子色谱仪在环保系统早已普及, 因此离子色谱法相对更易推广, 在 1 mL 进样的情况下电导检测丁基黄原酸的检出限能达到 $1\text{—}2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 不过与限值 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 相近, 并不能较好满足检测的需求.

丁基黄原酸的电导信号较弱, 且电导检测器抗干扰能力较弱. 从丁基黄原酸结构可知其具有较强的紫外吸收, 本文着重研究阴离子交换分离, 采用紫外检测法分析丁基黄原酸的简易方法, 以期有效减少干扰并提高分析灵敏度, 并成功应用于环境地表水样的测试.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS-3000 多功能离子色谱仪 (美国赛默飞世尔科技), 包含: 四元梯度泵, 检测器 DC 模块, VWD-3400 紫外-可见检测器, AS 自动进样器; IonPac AS16 色谱柱, $2\times 250 \text{ mm}$; IonPac AG16 保护柱, $2\times 50 \text{ mm}$. Barnstead GenPure Pro UV-TOC (美国赛默飞世尔科技).

丁基黄原酸钾 (95%, 北京百灵威科技); 50% 氢氧化钠溶液 (W/W, 超纯, 美国赛默飞世尔科技); 实验所有用水均为电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水.

地表水样品采自于北京各区县.

1.2 标准溶液及流动相

丁基黄原酸 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准储备液:以 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶解保存,使用时根据需要稀释成不同浓度的标准液.准确称取丁基黄原酸钾固体 0.1000 g 溶于 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中,并稀释到 100 mL ,摇匀备用.

$125 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液:在 2 L 塑料试剂瓶中加入 987 mL 超纯水,再移入 50% NaOH 溶液 6.5 mL 至水面以下,通氮气保护后摇匀备用.

1.3 实验方法

色谱柱类型: IonPac AS16, $2 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, IonPac AG16, $2 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$;柱温: $30 \text{ }^\circ\text{C}$;流速: $0.50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;淋洗液及浓度: $125 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,等度淋洗;检测方式:紫外检测,波长 301 nm ;进样方式:自动进样, $500 \text{ } \mu\text{L}$;样品前处理:地表水经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 尼龙滤膜过滤后,可直接进样.

2 结果和讨论

2.1 色谱条件的选择

丁基黄原酸所具有的的分子结构中具有较强极性的基团,在常规色谱柱上会具有非常强的保留,因此实验中主要研究烷醇基强亲水性阴离子交换色谱柱 IonPac AS16 和 IonPac AS20.比较了这两种色谱柱对于丁基黄原酸的保留能力,结果发现在相同淋洗液条件下,在 IonPac AS16 色谱柱上丁基黄原酸洗脱时间相对较短,且峰形对称度更好,从而可获得更高的灵敏度,因此更适用于丁基黄原酸的检测.

目前见到的离子色谱文献中,丁基黄原酸基本都采取电导法检测.抑制型电导法检测丁基黄原酸,由于抑制器抑制容量的限制,因此不可采用太高浓度的流动相以加速洗脱.另外,电导检测器对于丁基黄原酸的灵敏度相对较低,仅能用于常规测定,不能满足国家标准限值的检测需求.而紫外检测法则不存在这两个问题,其受淋洗液浓度影响较小,可以用高浓度流动相快速洗脱.而紫外分光光度法检测丁基黄原酸也具有相对较高的灵敏度.通过 VWD 多波长紫外检测器可获得不同波长的峰高值,见图 1.由图 1 可见,当波长在 $300\text{—}302 \text{ nm}$ 区间时,响应达到最高且基本稳定,因此选择 301 nm 作为丁基黄原酸的检测波长.

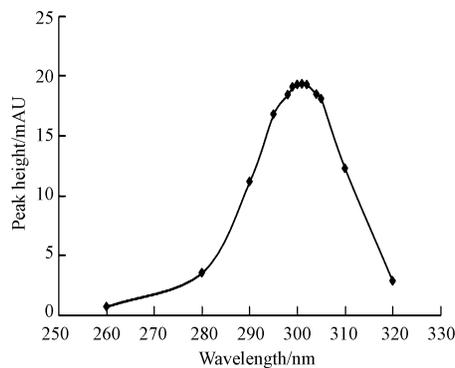


图 1 不同波长下丁基黄原酸的紫外吸收比较图

通过比较不同浓度氢氧化钠浓度和流速对于丁基黄原酸出峰和样品基体的影响,确定 $125 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 为最佳淋洗浓度, $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 为推荐流速.在此测试条件下,丁基黄原酸在 8 min 内完成洗脱,而水样中常见共存离子 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} , $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ 、 PO_4^{3-} , $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SCN^- 对于丁基黄原酸没有干扰,干扰图参见图 2.

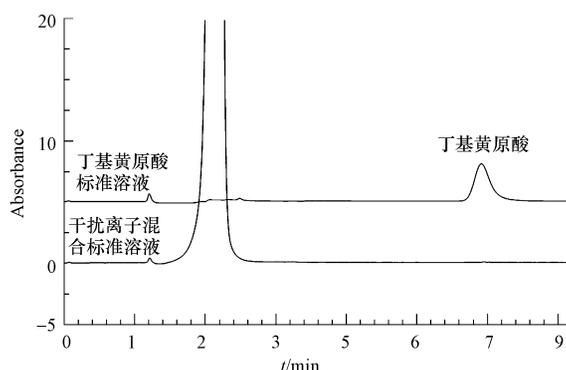


图 2 常规离子对丁基黄原酸测定的干扰情况

(干扰离子混合标准溶液组成: $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} , $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ 、 PO_4^{3-} , $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^-)

由图2可见,离子色谱柱具有很好的分离能力,在此淋洗液条件下,常见这些离子包括强极性组分都会在5 min之前出峰,通过电导检测器或者安培检测器可得到验证.而在301 nm波长紫外检测条件下, I^- 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SCN^- 这些强极性组分不出峰,方法选择性进一步得到提高.

2.2 标准曲线和方法检出限

丁基黄原酸在0.5—1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内具有良好的线性,标准曲线拟合方程 $y=0.0968x-0.0971$,相关系数可达到0.9999.根据3倍信噪比($S/N=3$)可分别计算出丁基黄原酸的检出限为0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限($S/N=10$)为0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 样品测试结果及方法回收率

以5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁基黄原酸标准溶液为研究对象,连续9针进样,重现良好,保留时间、峰高和峰面积则RSD均小于1%.离子色谱法检测丁基黄原酸前处理非常简单,仅需经0.22 μm 尼龙滤膜过滤后即可直接进样.以选定条件测试了采集到9个北京市内不同区域的地表水样品,均未检测到丁基黄原酸的存在.选择其中4个河水样品,分别加标2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,图3为北京海淀区某河水样品及加标5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 谱图对比.加标回收率在99.3%—104.8%之间(见表1),表明常见地表水基体组分对丁基黄原酸的测定不存在明显影响.

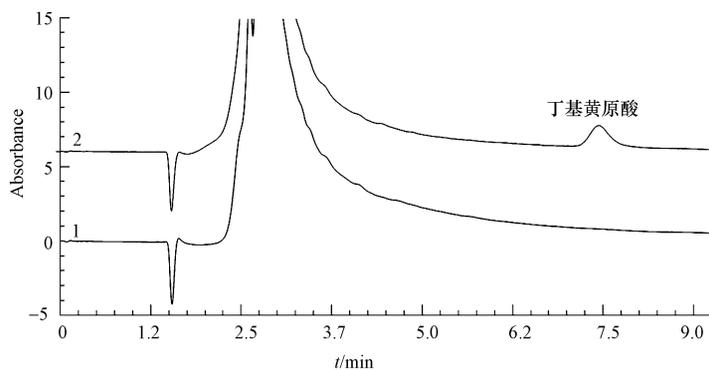


图3 北京市海淀区某河水样品及加标谱图对比

(1. 北京市海淀区某河水样品;2. 加标5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁基黄原酸)

表1 部分河水样品测定结果及加标回收率

| 样品名 | 样品测得值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 加标测得值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 回收率/% |
|--------|--|--|--|-------|
| 1#河水样品 | N.D. | 2.000 | 2.097 | 104.8 |
| 2#河水样品 | N.D. | 2.000 | 2.069 | 103.5 |
| 3#河水样品 | N.D. | 5.000 | 4.963 | 99.3 |
| 4#河水样品 | N.D. | 5.000 | 5.040 | 100.8 |

N.D.未检出.

3 结论

采用IonPac AS16高效阴离子交换色谱柱,等度淋洗条件下即可实现丁基黄原酸与常见地表水样品中共存离子组分的良好分离.紫外检测器可增强方法的选择性,常见离子在选择波长下无明显响应从而不干扰丁基黄原酸的测定.离子色谱柱可以兼容更大体积的进样量,同时使用2 mm微孔色谱柱还可以进一步提高检测灵敏度,在500 μL 进样量下方法检出限可达到0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,远优于传统方法,与高成本的吹扫捕集-气相色谱-质谱法检测能力相当.此方法要求的离子色谱仪器配置简单,重现性好,灵敏度高,可较好满足GB 3838—2002的检测要求,更易于在环境监测体系推广.