

顶空毛细管气相色谱法测定水中碘化物

王福军¹, 雷 军¹, 董宝琴¹, 徐雪霜¹, 姜国庆²

(1. 大庆石油管理局供水公司水源开发研究所, 黑龙江 大庆 163458;

2. 大庆油田责任有限公司安全质量环保部, 黑龙江 大庆 163454)

关键词: 毛细管气相色谱法; 顶空; 微池电子捕获检测器; 碘化物

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2005)03-0326-01

在酸性条件下水中的碘化物可被重铬酸钾氧化成 I_2 , I_2 与丁酮反应又生成 3-碘-2-丁酮^[1]。本文根据 3-碘-2-丁酮易挥发的特性, 采用顶空进样技术^[2], 结合毛细管气相色谱法 (CGC) 分离-微池电子捕获检测器 (μ -ECD) 检测, 建立了一种测定水中碘化物的方法。该方法操作简捷, 检测限低, 线性范围宽, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

配 μ -ECD 的 HP 6890 气相色谱系统, HP 7694 顶空自动进样器 (美国安捷伦公司), 台式水浴恒温振荡器。

碘化钾为优级纯, 硫酸、丁酮、硫代硫酸钠、重铬酸钾均为分析纯, 试验用水为无碘化物蒸馏水。

1.2 色谱条件和顶空进样器条件

色谱条件: HP-5ms 石英毛细管色谱柱 (30 m \times 0.25 mm i. d. ϕ . 25 μ m), 载气 (高纯氮气) 流速 2.3 mL/min; 柱温: 初温 40 $^{\circ}$ C (1.0 min), 以 10 $^{\circ}$ C/min 速率升至 100 $^{\circ}$ C; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 不分流进样; μ -ECD 温度 300 $^{\circ}$ C^[3]。

顶空进样器条件: 炉温 50 $^{\circ}$ C, 定量管温度 60 $^{\circ}$ C, 传输线温度 70 $^{\circ}$ C, 进样量 1 mL; 载气压力 206.8 kPa; 顶空瓶充气为高纯氮气, 压力 206.8 kPa; 样品平衡时间 40 min, 充压时间 0.15 min, 充入定量管时间 0.15 min, 定量管平衡时间 0.10 min, 进样时间 0.20 min^[4]。

1.3 标准溶液的配制

称取预先在 110 $^{\circ}$ C 条件下烘干至恒重的碘化钾 0.1308 g 于 1 L 棕色容量瓶中, 用纯水溶解并定容, 碘化物质量浓度为 100 mg/L。再分别配制成 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.0, 30.0, 50.0, 70.0, 100, 300, 500 μ g/L 的标准溶液。

1.4 样品前处理

用 20 mL 的顶空瓶取样品 10 mL, 分别加入 0.5 g/L 的硫代硫酸钠溶液 0.2 mL、2.5 mol/L 的硫酸溶液 0.1 mL、丁酮 0.5 mL, 混匀后再加入 0.5 g/L 的重铬酸钾溶液 1.0 mL, 然后在台式水浴恒温振荡器中以 250 r/min 的速度振荡 1 min, 取出供色谱分析用。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

实验采用了分离效能较高的 HP-5ms 柱, 在一阶程序升温条件下, 7 min 内可将 3-碘-2-丁酮与水中丁酮、三卤甲烷等挥发性卤代烃有效地分离 (见图 1)。

2.2 顶空条件的选择

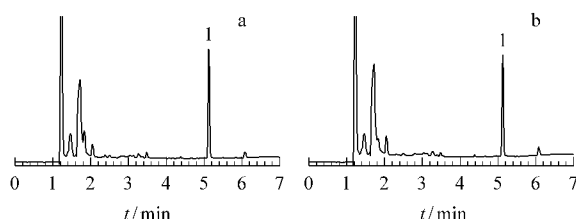


图 1 3-碘-2-丁酮标准品 (a) 与地下水样品 (b) 的气相色谱图
峰 1: 3-碘-2-丁酮。

(1) 样品平衡温度: 随着温度的升高, 进入气相的 3-碘-2-丁酮量增加, 从而提高分析的灵敏度。但温度过高会导致水蒸气大量进入, 从而降低气相中目标化合物的相对浓度。试验表明样品平衡温度选择为 50 $^{\circ}$ C 较为适宜。

(2) 样品平衡时间: 随着平衡时间的增加, 目标物进入气相的量增加, 色谱检测响应值增加。试验表明, 平衡温度为 50 $^{\circ}$ C、平衡时间为 40 min 时, 气-液两相达到平衡。考虑到分析速度, 选择平衡时间为 40 min。

(3) 样品量: 随着样品瓶内气-液体积比的降低, 目标物的峰面积响应值会增高。实验表明, 样品瓶体积为 20 mL 时, 选择气-液体积比为 1:1 较为合适。

2.3 线性关系和检测限

取“1.3”节配制的系列质量浓度 (X , μ g/L) 的碘化物标准溶液, 按上述色谱条件测定相应的峰面积 Y , 通过线性回归, 得到回归方程为 $Y = 20.7036X + 12.1112$, $r = 0.99979$; 线性范围为 0.50 ~ 500 μ g/L。采用逐步稀释法测得方法的检测限 ($S/N = 3$) 为 0.07 μ g/L。

2.4 精密度和回收率的测定

按“1.4”节对 4 个碘化物浓度不同的水样进行处理后, 连续测定 6 次, 峰面积的平均相对标准偏差 (RSD) 为 1.5% ~ 2.1%。采用标准加入法测定碘化物的回收率为 94.8% ~ 97.4%。

2.5 实际样品的测定

采用本法测定实际水样, 结果表明: 地下水中碘化物含量相对较高, 为 20 ~ 60 μ g/L; 地表水中碘化物含量为 10 ~ 20 μ g/L; 而检测的 3 种瓶装饮用纯净水、瓶装饮用天然水、瓶装饮用矿物质水中碘化物含量较低, 在 5 μ g/L 以下。

参考文献:

- [1] GB/T 8538-1995
- [2] 章安安. 水和废水监测分析方法指南 (中册). 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 270
- [3] 张莘民, 徐朝. 色谱, 2000, 18(3): 274
- [4] 刘永刚, 刘菲. 岩矿测试, 2002, 21(1): 55