

离子色谱法测定水中的6种黄原酸盐

朱红霞¹, 白雪¹, 黄影霞²

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012;
2. 湛江市环境保护监测站, 湛江 524000)

中图分类号: O652.63

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2016)09-1065-03

黄原酸盐(ROCSSNa)俗称黄药,是选矿工业中良好的泡沫浮选捕收剂。黄药可伤及人畜的神经系统和肝脏器官,对造血系统存在不良影响。根据烷烃取代基的不同,常用的黄原酸盐包括乙基黄原酸盐(EtX)、丁基黄原酸盐(BuX)、异丙基黄原酸盐(IpX)、异丁基黄原酸盐(IbX)和戊基黄原酸盐(AmX)等。黄原酸盐也是良好的螯合剂,可用于分析铜、镍和铅等金属元素^[1-3]。其中,乙基钠黄原酸盐和乙基钾黄原酸盐可用作湿法冶金沉淀剂、医药中间体以及在农业上用于作物的干燥;异丙基钠黄原酸盐、异丙基锌黄原酸盐以及正丁基锌黄原酸盐可用作橡胶硫化促进剂,多用于胶乳胶料和低温硫化胶浆,其活性高于二硫代氨基甲酸铵,当胶乳中有氨存在时不发生早期硫化^[2-3]。

短碳链的黄原酸盐捕收力较弱而选择性较强,随着分子中碳原子数的增加,捕收力逐渐增强,选择性逐渐减弱。因此,乙基黄原酸盐通常用于易浮硫化矿的优先浮选;乙基黄原酸盐与丁基(或异丁基)黄原酸盐的配合使用通常用于多金属硫化矿的浮选;为进一步提高金属的回收率,有时需加入戊基黄原酸盐或异戊基黄原酸盐(IaX)、己基黄原酸盐^[4]等。

根据黄原酸盐的物理化学性质,常用于测定黄原酸盐的方法有铜试剂亚铜分光光度法^[5]、气相色谱-质谱法^[6-7]、流动注射法^[8]、液相色谱法^[9-10]和离子色谱法^[11]等。目前国内用离子色谱法只测定了丁基黄原酸^[12-13],文献有关不同取代基的黄原酸同时进行定性和定量分析的报道较少,本工作采用离子色谱法对6种黄原酸进行了分离和测定。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

DIONEX ICS2000型离子色谱仪,配氢氧化钾淋洗液自动发生器;Milli Q超纯水系统。

标准储备溶液:1 000 mg·L⁻¹,称取适量乙基黄原酸钾(纯度为96%),异丙基黄原酸钾(纯度为95%),异丁基黄原酸钾、异戊基黄原酸钾、戊基黄原酸钾(纯度均为90%),丁基黄原酸钾(纯度大于95%),用水溶解配制而成。

氢氧化钠及6种黄原酸盐均为分析纯。

1.2 色谱条件

IonPac AG20阴离子保护柱(50 mm×2 mm); IonPac AS20阴离子分离柱(250 mm×2 mm);柱温为30℃;ASRS-300(2 mm)型阴离子抑制器,抑制电流100 mA;进样量500 μL;氢氧化钾淋洗液,采用梯度淋洗:0 min,40 mmol·L⁻¹氢氧化钾溶液;1.5 min,17 mmol·L⁻¹氢氧化钾溶液;8 min,40 mmol·L⁻¹氢氧化钾溶液。流量0.5 mL·min⁻¹,20 min内完成测定。电导检测器以峰面积定量。

1.3 试验方法

棕色瓶采样,瓶中加入适量200 g·L⁻¹氢氧化钠溶液,使水样的pH大于10,密封冷藏,测定前过0.22 μm滤膜。按仪器工作条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液浓度的选择

调整氢氧化钾淋洗液浓度使6种黄原酸盐有效分离,且避开常见阴离子(F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻等)的干扰。经离子色谱分离,黄原酸根的保留时间大于常见阴离子的保留时间。采用梯度淋洗模式,

初始浓度设为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可使常见阴离子在 5 min 内出峰完毕, 后将淋洗液浓度降低以实现 6 种黄原酸盐的有效分离, 梯度洗脱程序见 1.2 节, 所得离子色谱图见图 1。

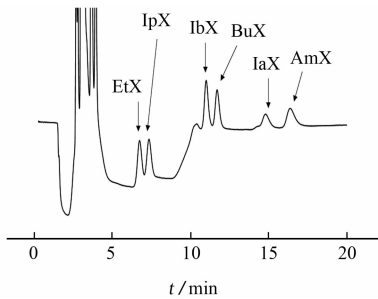


图 1 6 种黄原酸盐的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatogram of 6 xanthates

2.2 柱温的影响

改变柱温, 体系的压力和色谱峰的灵敏度及保留时间均会受到影响, 试验选用丁基黄原酸盐进行考察, 结果表明: 随柱温升高, 峰面积变化不大, 但保留时间增加。综合考虑整体分析效率, 试验选择柱温为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3 标准曲线和检出限

按试验方法测定质量浓度为 $0.01 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液, 以各化合物的质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 所得线

性范围、线性回归方程与相关系数见表 1。

根据 HJ 168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》规定的公式 $\text{MDL} = 3.143 \times \text{SD}$ (MDL 为方法的检出限, SD 为重复测定 7 次的标准偏差) 计算 6 种黄原酸盐的检出限, 结果见表 1。

表 1 线性参数与检出限

化合物	线性范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数	检出限 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
EtX	0.01~1.0	$y = 1.155x - 0.0086$	0.9999	0.002
IpX	0.02~1.0	$y = 1.362x - 0.0237$	0.9999	0.004
IbX	0.02~1.0	$y = 1.241x - 0.0393$	0.9998	0.003
BuX	0.02~1.0	$y = 1.546x - 0.0442$	0.9998	0.003
IaX	0.02~1.0	$y = 0.795x - 0.0261$	0.9998	0.004
AmX	0.02~1.0	$y = 1.082x - 0.0371$	0.9998	0.004

2.4 方法的精密度

按试验方法测定 $0.01, 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合标准溶液, 每个浓度水平平行测定 7 次, 计算其相对标准偏差, 结果见表 2。

表 2 精密度试验结果 ($n=7$)

Tab. 2 Results of test for precision

化合物	$0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
EtX	0.008, 0.008, 0.008, 0.007, 0.007, 0.007, 0.007	6.8	0.047, 0.047, 0.049, 0.048, 0.046, 0.049, 0.048	2.0
IpX	0.006, 0.007, 0.007, 0.006, 0.006, 0.006, 0.006	9.0	0.048, 0.047, 0.050, 0.048, 0.046, 0.048, 0.048	2.7
BuX	0.012, 0.012, 0.011, 0.010, 0.011, 0.011, 0.009	8.4	0.054, 0.054, 0.055, 0.054, 0.054, 0.053, 0.054	1.5
IbX	0.008, 0.009, 0.008, 0.008, 0.008, 0.008, 0.008	6.0	0.044, 0.045, 0.046, 0.044, 0.044, 0.043, 0.044	2.0
AmX	0.007, 0.008, 0.007, 0.006, 0.007, 0.007, 0.007	10	0.049, 0.051, 0.050, 0.048, 0.049, 0.053, 0.051	4.0
IaX	0.011, 0.010, 0.011, 0.011, 0.009, 0.010, 0.009	7.0	0.043, 0.044, 0.044, 0.042, 0.041, 0.043, 0.042	4.4

2.5 回收试验

取某水库水和某饮用水源地水进行分析, 进样前先调水样酸度, 使 pH 大于 10, 静置后取上清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 按试验方法进行测定, 2 种水样中均未检出 6 种黄原酸盐, 对 2 种水样进行加标回收试验, 加标量为 $0.02, 0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算回收率, 结果见表 3。

由表 3 可知: 加标量为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2 种

样品中 EtX、IpX、IbX 的回收率较差。由于常见阴离子在色谱图上的响应远高于黄原酸离子, 且 EtX 和 IpX 的保留时间与常见阴离子的接近, 这 2 种黄原酸盐的回收率较低。IbX 的保留时间与淋洗液浓度改变引起的基线漂移接近, 导致回收率偏高。其余待测物的回收率在 78.5%~107% 之间。

本工作采用离子色谱法成功分离了 6 种不同取代基的黄原酸盐, 在 20 min 内即可完成分离, 方法

表3 回收试验结果

Tab. 3 Results of test for recovery

样品	化合物	加标量 0.02 mg · L ⁻¹		加标量 0.10 mg · L ⁻¹		
		测定值	回收率	测定值	回收率	
		$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	/ %	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	/ %	
水库水样	EtX	0.014	70.8	0.092	92.5	
	IpX	0.014	71.5	0.070	70.0	
	IbX	0.026	133	0.109	109	
	BuX	0.019	95.0	0.100	101	
	IaX	0.016	80.0	0.085	85.1	
饮用水源	AmX	0.016	80.7	0.092	91.7	
	EtX	0.014	69.5	0.087	86.7	
	地水样	IpX	0.014	67.6	0.087	87.3
		IbX	0.033	167	0.109	110
		BuX	0.020	101	0.107	107
IaX		0.016	79.5	0.105	105	
AmX	0.016	78.5	0.094	93.6		

可以应用于地表水和水源水中黄原酸盐的测定。

参考文献:

[1] NAGAOSA Y, MIZUYUKI T. Determination of Cu(II) and Ni(II) as chelates with butyl xanthate by liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 311: 225-229.

[2] 王瑞菲. 水体中黄原酸盐及二丁基二硫代磷酸盐的分析方法研究[M]. 沈阳: 东北大学, 2009: 6.

[3] 刘龙利. 黄药的研究与应用概述[J]. *国外金属矿选矿*, 2005(7): 11-12.

[4] 朱照照. 黄原酸盐的危害[J]. *有色金属*, 2011, 63(2): 276-279.

[5] 王丽. 铜试剂亚铜分光光度法测定水中丁基黄原酸[J]. *广西轻工业*, 2011(3): 28-29.

[6] 王美飞, 胡恩宇, 杨丽莉. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中痕量丁基黄原酸[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(增): 12-14.

[7] 刘秀洋, 李振国. 吹扫捕集气质联机法测定水质丁基黄原酸[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2014, 24(2): 64-66.

[8] FONTENELE R S, HIDALGO P, IVANO G R, et al. Flow injection analysis of ethyl xanthate by in-line dialysis and UV spectrophotometric detection[J]. *Talanta*, 2007, 72: 1017-1022.

[9] 彭涛, 王超, 吕怡兵, 等. 超高效液相色谱法快速检测地表水中丁基黄原酸[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(2): 65-68.

[10] WEISSMAHR K W, HOUGHTON C L, SEDLAK D. Analysis of the dithiocarbamate fungicides Ziram, Maneb, and Zineb and the flotation agent ethylxanthogenate by ion-pair reversed-phase HPLC[J]. *Anal Chem*, 1998, 70: 4800-4804.

[11] 方黎, 黄洪波, 吴杰, 等. 离子色谱法检测地表水中丁基黄原酸[J]. *现代科学仪器*, 2011(2): 72-73.

[12] 吴红星. 离子色谱法测定废水中丁基黄原酸[J]. *污染防治技术*, 2013, 26(3): 70-72.

[13] 朱红霞, 刀娟, 彭涛. 离子色谱法测定丁基黄原酸[J]. *中国测试*, 2015, 41(4): 36-38.