

抑制型电导-离子色谱法快速测定矿泉水中碘离子

王 维

[摘要] 目的 建立抑制型电导-离子色谱法快速测定矿泉水中碘离子的方法。方法 以大容量亲水性阴离子交换柱 IonPac AS22 进行分离, 抑制型电导检测碘离子。结果 方法线性范围为 0.01~10 mg/L; 检出限 ($S/n=3$) 为 4 $\mu\text{g/L}$, 实际样品测定的相对标准偏差均小于 3%, 加标回收率在 96.8%~102.4% 之间。结论 该方法具有简便快捷、分离效果好、仪器配置低等优点, 适用于矿泉水中碘离子的快速分析。

[关键词] 抑制型电导; 阴离子交换; 矿泉水; 碘离子

[中图分类号] O657.7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-4028(2010)06-0486-03

Rapid Analysis of Iodide in Mineral Water by Ion Chromatography With Suppressed Conductivity Detection

Wang Wei

Dazhou Municipal Center for Disease Control and Prevention, Dazhou 635002
Sichuan Province, China.

Abstract Objective To establish an ion chromatographic method for the determination of iodide in mineral water with suppressed conductivity detection. **Method** Iodide was isolated from other anions by high capacity low hydrophobicity anion exchange column IonPac AS22 with suppressed conductivity detection. **Results** The detection limit of the method was 4 $\mu\text{g/L}$ and the linearity range was 0.01–10 mg/L with relative standard deviations of < 3% and satisfactory recoveries of 96.8%–102.4%. **Conclusion** This method is simple, fast and with advantages of good isolation performance and lower requirement for equipment configuration, which is suitable for the determination of iodide in mineral water.

Key Words Suppressed conductivity; Ion chromatography; Mineral water; Iodide

因矿泉水多采自无污染的地下水, 且富含各种人体所需矿物质, 而逐渐成为人们生活中的主流饮品之一。而碘离子作为人体所必需的重要微量元素之一, 在人体内具有促进和协调生物氧化、调节蛋白质合成和分解、促进人体代谢和生长发育等重要生理作用, 因而矿泉水中碘离子常被重点关注。《GB/T 8537-2008 饮用天然矿泉水》规定饮用天然矿泉水指标中有一项为碘化物含量 $\geq 0.2 \text{ mg/L}$ ^[1]。

需要注意的是, 碘的过量摄入则会引起甲状腺方面疾病, 虽然新矿泉水国标中删除了 1995 版国标中碘化物的上限指标 0.5 mg/L, 但是碘离子浓度的准确检测对于鉴定矿泉水品质以及其饮用安全性仍十分必要。

碘离子的常见检测方法主要有比色法^[2], 气相色谱法^[3], 电感耦合等离子体质谱法^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法^[5]以及离子色谱法^[6-9]。比色法比较经典, 但是由于使用高毒的亚砷酸等试剂而易导致安全问题^[2]。气相色谱法需经衍生步骤, 且常采用填充柱进行色谱分离, 柱效低, 分离效果不理想^[3]。等离子体质谱法和发射光谱法也可用于水

作者单位: 达州市疾病预防控制中心 (四川 达州 635002)

作者简介: 王维 (1965-) 女, 副主任技师, 大学文化, 理化检验

中碘检测, 可同时检测多种物质, 但碘的检测浓度仅达到 mg/L, 往往难以满足检测要求^[4-5]。近年来, 离子色谱在碘离子的测定上体现出比较明显的优势, 由于安培检测具有极高的灵敏度而成为主导^[6-8]。强亲水性氢氧根体系色谱柱的出现, 使得电导检测成为可能^[9]。现着重研究新型强亲水碳酸盐体系色谱柱在碘离子测定中的应用, 并成功应用于矿泉水中碘离子含量的准确测定。

1 实验试验部分

1.1 仪器和试剂 ICS-1000型离子色谱仪(Dionex 美国), Chromeleon 6.80 色谱工作站, AS40自动进样器; 超纯水机(优普, 成都); 0.22 μm 微孔尼龙膜(希波氏, 天津富集)。

碘离子标准储备液 1 000 mg/L: 准确称取预先在 110 °C 条件下烘干至恒重的碘化钾固体 (≥99.99%, Aldrich) 0.130 8 g 溶于 100 ml 超纯水中, 摇匀备用; 标准工作溶液由储备溶液逐级稀释得到。

淋洗液: 称取 0.955 g 无水碳酸钠(优级纯)和 0.236 g 碳酸氢钠(优级纯)固体, 完全溶解于 2 L 高纯水中, 摇匀后使用 0.45 μm 滤膜过滤后备用。所有用水均为电阻率 ≥18.2 MΩ/cm 的超纯水。

1.2 测定条件 分析柱: IonPac AS 22 250 × 4 mm; 保护柱: IonPac AG 22 50 × 4 mm;

抑制器: ASRS 300 4 mm, 自循环模式;

淋洗条件: 4.8 mmol/L Na₂CO₃ + 1.0 mmol/L NaHCO₃溶液;

流速: 1.30 ml/min 进样体积: 500 μl 柱温: 30 °C。

1.3 实验方法 将矿泉水样品使用 0.22 μm 尼龙滤膜过滤后直接注入离子色谱仪进行分析, 通过工作站采集信号并最终计算出碘含量。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择 碘离子属于典型的强极性型阴离子, 常规烷基季铵盐色谱柱和烷醇季铵盐的亲水性较弱, 典型色谱柱如 IonPac AS14、IonPac AS14A 和 IonPac AS15。碘离子在这类色谱柱上保留极强, 往往需要借助于有机溶剂的冲洗才能缩短分离时间和改善色谱峰形。随着色谱柱技术发展, 烷醇季铵盐色谱柱的亲水性得到很大提高, 先后出现了 IonPac AS16、IonPac AS20 等强亲水性色谱柱, 数分钟内可完成碘离子洗脱, 峰形尖锐对称。其所使用的淋洗液为强碱溶液, 其易吸收空气中二氧化碳, 因而在淋洗液配制时需多加注意, 若保存不当

淋洗液容易变质。碳酸盐淋洗液相对具有更好的稳定性, 所使用的 IonPac AS22 则是近年戴安公司开发的一套碳酸盐体系色谱柱, 其为烷基季铵盐和烷醇季铵盐混合填料, 色谱柱的亲水性得到很大改善。经实验验证, 碘离子在 AS22 上可以在 15 min 内被洗脱, 见图 1, 从而使得碳酸盐体系不借助有机溶剂分离强极性阴离子成为可能。

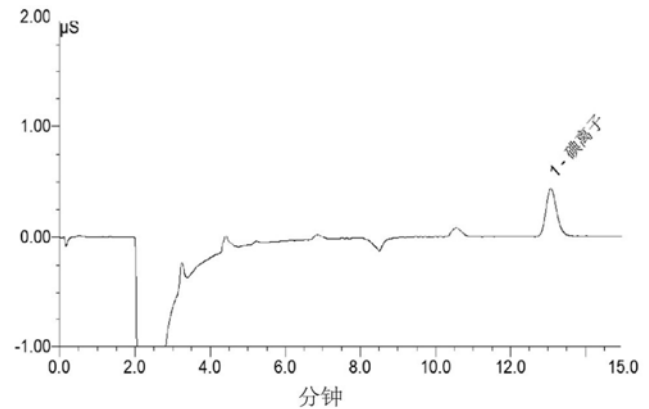


图 1 碘离子 0.2 mg/L 标准溶液色谱图

2.2 色谱条件的优化 AS22 的标准推荐淋洗液浓度组成为 4.5 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.4 mmol/L NaHCO₃, 但该条件下碘离子出峰时间相对较长。实验发现, 随着碳酸钠的比例提高, 碘离子出峰时间提前。当淋洗液组成优化为 4.8 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.0 mmol/L NaHCO₃ 时, 碘出峰时间可控制在 15 min 内。同时, 矿泉水中的氯离子、硫酸根和硝酸根在此条件下出峰均在 12 min 之前, 即使这 3 种离子浓度高达 100 mg/L 对碘离子测定也不存在干扰。碘的另一种形态碘酸根在离子色谱柱上亦可出峰, 但其在氟离子附近保留, 因而也不影响碘离子的准确定量。

流速对出峰时间也有明显影响, 流速越快则出峰越快。但随着流速增加, 色谱柱压力也随之增加, 柱压过高易导致色谱柱填料塌陷而损坏色谱柱。推荐使用流速 1.3 ml/min, 此条件下碘离子出峰时间较短, 且色谱柱柱压控制在 2000 psi 以下。

2.3 标准曲线和方法检出限 碘离子在 0.01 ~ 10 mg/L 浓度范围内都具有良好的线性, 标准曲线拟合方程见表 1, 相关系数分别为 0.9998。根据 3 倍信噪比 (S/n = 3) 可计算得碘离子检出限为 4 μg/L。

表 1 标准工作曲线的线性范围、相关系数和检测限

线性范围 /mg·L ⁻¹	线性回归 方程	相关系数	检测限 /μg·L ⁻¹
0.01 ~ 10	y = 2.4714x - 0.1115	0.9998	4

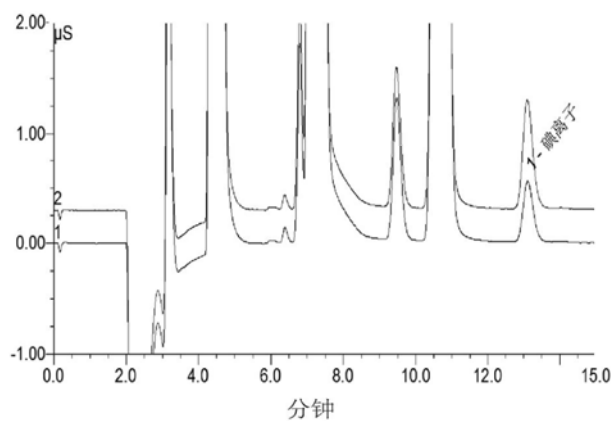


图 2 某矿泉水样品及加标谱图对比

水样品及加标谱图对比见图 2。部分样品的测定数据(3个阴性样品和 3个阳性样品), 阳性样品的 3次平行处理进样测得碘离子的相对标准偏差均在 3% 以下(表 2)。国标规定饮用天然矿泉水指标中碘化物指标为 0.2 mg/L, 因而对这 6个样品都加标此浓度进行回收实验。样品的加标回收率在 96.5% ~ 102.5% 之间, 也表明了矿泉水中所含有的高浓度盐分对碘离子测定不存在明显影响。本方法用于实际矿泉水样品中碘离子的测定可得到良好的重现性和较高的准确性, 以此方法测定了市场上采集的矿泉水样 12 个, 检出碘离子的样品共有 3个, 其中仅有 1个含碘浓度高于 0.2 mg/L。

2.4 方法重现性、回收率及样品测试结果 将样品经 0.20 μm 的尼龙膜过滤后直接进样分析, 某矿泉

表 2 部分样品测定结果及加标回收率

样品	测定值 /mg·L ⁻¹			平均值 /mg·L ⁻¹	RSD /%	加标量 /mg·L ⁻¹	测得值 /mg·L ⁻¹	加标回收率 /%
	1	2	3					
1#	ND	ND	ND	ND	-	0.200	0.200	100
2#	ND	ND	ND	ND	-	0.200	0.205	102.5
3#	ND	ND	ND	ND	-	0.200	0.199	99.3
4#	0.012	0.013	0.012	0.012	2.6	0.200	0.208	98.0
5#	0.020	0.020	0.019	0.020	2.8	0.200	0.213	96.5
6#	0.249	0.249	0.250	0.249	0.2	0.200	0.446	98.5

3 结论

建立了快速测定矿泉水中碘离子的抑制型电导离子色谱方法, 利用新型的碳酸盐体系亲水性阴离子交换色谱柱 IonPac AS22 进行分离, 样品中的碘离子可以在 15 min 内被完全洗脱, 而矿泉水中含有的大量氯离子、硫酸根、硝酸根等不影响碘离子的分析。该方法所需离子色谱仪配置较低, 淋洗液的配制方法简单, 成本低廉, 结果稳定可靠, 更容易在检测领域内得到推广。

4 参考文献

- [1] GB/T 8537—2008 饮用天然矿泉水[S]. 2009
- [2] 孙立波, 杨翠云, 隋红波, 等. 水中碘的改良砷铈快速测定法[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(3): 270-271
- [3] 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
- [4] 黄光明, 窦银萍, 张静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 25-28
- [5] 范哲锋, 靳晓涛, 王亚峰. 电感耦合等离子体发射光谱法测定碘的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3): 370-372
- [6] 王红伟, 路凯, 刘俊妮, 等. 离子色谱法测定饮用水中碘化物[J]. 实用预防医学, 2006, 13(5): 1331-1333
- [7] 郑惠华, 黄丽, 杨敏, 等. 积分安培检测—离子色谱法测定水和废水中碘化物[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(8): 1431-1432
- [8] Jun Cheng, Petr Jandík, Nebojsa Avdalovic. Pulsed amperometric detection of sulfide, cyanide, iodide, thiosulfate, bromide and thiocyanate with microfabricated disposable silver working electrodes in ion chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, (536): 267-274
- [9] 墨淑敏, 梁立娜, 蔡亚岐, 等. 高效阴离子交换色谱在易极化阴离子痕量分析中的应用[J]. 色谱, 2005, 23(6): 677-680

(收稿日期: 2010-01-27)