

电导和直流安培双检测器离子色谱法测定清洁水样中的碘化物

蒋园园,程海,徐蕾

(江苏省徐州环境监测中心,江苏 徐州 221000)

摘要:选用配备了2种不同检测器(电导检测器和直流安培检测器)的离子色谱仪对稀释后过0.22 μm 滤膜的水样进行分析。配备有直流安培检测器的离子色谱仪测定水中碘化物的方法在0.100~20.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数(r)=0.999 9,方法检出限为0.030 $\mu\text{g/L}$,测定下限为0.120 $\mu\text{g/L}$,样品加标回收率为95.0%~104%,相对标准偏差为1.06%~1.64%;配备有电导检测器的离子色谱仪测定水中碘化物的方法在20.0~ 2.00×10^5 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数(r)=0.999 5,方法检出限为2.00 $\mu\text{g/L}$,测定下限为8.00 $\mu\text{g/L}$,样品加标回收率为99.0%~110%,相对标准偏差为0.71%~3.12%。离子色谱-直流安培检测器法测定水中碘化物的方法准确度高、灵敏度高、精密度好,检出限相对较低,适用于测定 $\rho(\text{碘化物}) \leq 20.0$ $\mu\text{g/L}$ 的清洁水样;离子色谱-电导检测器法主要适用于测定 $\rho(\text{碘化物}) \geq 20.0$ $\mu\text{g/L}$ 的水样。

关键词:离子色谱法;清洁水;碘化物;电导检测器;直流安培检测器

中图分类号:X832;O657.7⁺⁵

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2020)02-0031-05

Determination of Iodide in Clean Water by Ion Chromatography Coupled with Electrical Conductivity and DC Ampere Double Detectors

JIANG Yuan-yuan, CHENG Hai, XU Lei

(Jiangsu Xuzhou Environmental Monitoring Center, Xuzhou, Jiangsu 221000, China)

Abstract: A simple and rapid ion chromatographic method with Electrical conductivity and DC ampere double detectors for the determination of iodide in clean water was established. The diluted water samples were filtered through 0.22 μm filter membrane before determination. A ion chromatograph equipped with a DC ampere detector for the determination of iodide in water showed a good linear relationship with a linear correlation coefficient $r = 0.999 9$. The detection limit of the method was 0.030 $\mu\text{g/L}$, and the determination of lower limit was 0.120 $\mu\text{g/L}$. The standard recovery rates of the sample were in the range of 95.0%~104%, with a relative standard deviation ranged from 1.06% to 1.64%. A ion chromatograph equipped with electrical conductivity detector for the determination of iodide in water had a good linear relationship at the concentration level ranged from 20.0 to 2.00×10^5 $\mu\text{g/L}$, with a linear correlation coefficient $r = 0.999 5$. The detection limit of the method was 2.00 $\mu\text{g/L}$, and the determination of lower limit was 8.00 $\mu\text{g/L}$. The standard recovery rates of the sample was in the range of 99.0%~110%, with relative standard deviations ranged from 0.71% to 3.12%. The method for determination of iodide in water by ion chromatography with DC ampere-detector has high accuracy, high sensitivity, good precision and relatively low detection limit, which is suitable for the determination of clean water samples with iodide content ≤ 20.0 $\mu\text{g/L}$. Ion chromatography with Electrical conductivity detector is mainly applicable to the determination of iodide content ≥ 20.0 $\mu\text{g/L}$ in clean water samples.

Key words: Ion chromatography; Clean water; Iodide; Electrical conductivity detector; DC ampere detector

碘是人体不可或缺的微量元素之一,严重缺碘 可以导致死胎、新生儿智力低下和身体障碍、地方

收稿日期:2019-10-09;修订日期:2019-11-18

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1709);徐州市科技项目社会发展重点研发计划基金资助项目(KC17155)

作者简介:蒋园园(1985—),女,工程师,硕士,主要从事离子色谱分析工作。

性甲状腺肿、克汀病、脑功能受损等。如果碘摄入过量可使隐性甲状腺自身免疫性疾病转变为显性疾病,造成甲亢等甲状腺疾病。碘在自然界以-1价的二元化合物形式存在,易溶于水,在水中极易发生电离,由于碘化物不稳定,所以应避光且在常温下保存,测试实验也要在暗室中进行。健康成年人每日摄入的碘量为100~300 $\mu\text{g}/\text{L}$,饮用水是人体摄入碘元素的重要途径之一,因此建立一种高效、快速、简便监测水中碘化物的方法,可为地方政府开展补碘工作及防御与碘相关的疾病提供一定的科学依据。

目前,水中碘化物的分析方法主要有硫酸铈分光光度法、淀粉比色法、容量法、气相色谱法、电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)、离子色谱法^[1-4]。其中离子色谱法具有处理过程简便、运行成本低、无毒试剂、无污染、快速、灵敏、准确、干扰少、分离度高、仪器设备价格便宜等优点,因此被广泛采用^[5]。直流安培检测器可以测定碘化物质量分数为 10^{-9} 级的样品,检出限可达0.030 $\mu\text{g}/\text{L}$,样品回收率为95.0%~104%,与电导检测器测定碘化物相比,此方法的准确性、灵敏度显现出巨大的优势。现根据《生活饮用水卫生标准检验方法》(GB/T 5750.4—2006)、《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)和《水质 碘化物的测定离子色谱法》(HJ 778—2015),选用配备有2种典型检测器的离子色谱仪开展对水中碘化物的分析,经过实验得出了一种检出限低、灵敏度高、准确度好、分离速度快、绿色环保的测定较清洁水样中碘化物的方法^[6-8]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:883型离子色谱仪,配备863型自动进样器(瑞士万通公司);Metrosep A Supp 5型离子色谱柱(150 mm \times 4.0 mm,瑞士万通公司);Metrosep A Supp 4/5 Guard 4.0阳离子保护柱(瑞士万通公司);FA1004电子天平(上海良平仪器有限公司);28509010电导检测器(瑞士万通公司);Magic Net 3.0中文版色谱工作站(瑞士万通公司)。940型离子色谱仪,配备919 IC Autosampler plus自动进样器(瑞士万通公司);Metrosep A Supp 5型离子色谱柱(250 mm \times 4.0 mm,瑞士万通公司);Metrosep A Supp 4/5 Guard 4.0阳离子保护柱(瑞士万通公

司);IC Amperometric Detector安培检测器(银电极,瑞士万通公司);希波氏一次性针式滤膜(0.22 μm ,美国戴安公司);Exceed-Aa-32型超纯水机(山东艾科实验室科技有限公司)。

试剂:碳酸钠(Na_2CO_3 ,特级,日本nacalai tesque公司);碳酸氢钠(NaHCO_3 ,特级,日本nacalai tesque公司);硫酸(H_2SO_4 ,优级纯,国药集团化学试剂有限公司);超纯水(电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,25 $^\circ\text{C}$);碘化物标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 实验条件

色谱条件: Na_2CO_3 (3.20 mmol/L)和 NaHCO_3 (1.0 mmol/L)混合液作为淋洗液,0.10 mol/L H_2SO_4 作为再生液,流量0.70 mL/min,进样体积250 μL ,程序运行时间30 min;根据色谱峰相对保留时间定性,峰面积定量。883型离子色谱仪柱温:35 $^\circ\text{C}$;940型离子色谱仪柱温:45 $^\circ\text{C}$;安培检测器直流模式电压:0.05 V。

1.3 标准溶液配制

将质量浓度为1 000 mg/L的碘化物标准溶液稀释为10.0 mg/L的碘化物标准使用液。先准确吸取0.10,0.20,0.50,1.00,2.00,5.00,10.00 mL的碘化物标准使用液于100 mL棕色容量瓶中,加去离子水稀释定容至标线、摇匀,配制成质量浓度为0.010,0.020,0.050,0.100,0.200,0.500,1.00 mg/L的碘化物溶液;再准确吸取质量浓度为0.010 mg/L的碘化物溶液1.00,2.00,5.00,10.00,20.00 mL于100 mL棕色容量瓶中,加去离子水稀释定容至标线、摇匀,配制成一系列质量浓度为0.100,0.200,0.500,1.00,2.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的碘化物溶液。最后准确吸取10.00 mL的0.050 mg/L碘化物溶液于100 mL棕色容量瓶中,加去离子水稀释定容至标线、摇匀,配制成质量浓度为5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的碘化物溶液。

1.4 样品预处理

水样采集后应立即置于棕色玻璃瓶或聚乙烯瓶中,加入氢氧化钠(NaOH)饱和溶液,调节pH值至12左右,尽快进行分析。如果不能及时分析,应于0~4 $^\circ\text{C}$ 下避光冷藏保存,并于24 h内分析完毕。自来水以及地下水等较清洁的水样上机前应使用0.22 μm 一次性针式滤膜过滤。

1.5 样品测定

分别准确移取处理好的自来水及地下水2种

水样放入样品管中,同时注入配备有不同检测器的离子色谱仪自动进样器中测定。图1和图2为直流安培检测器测定质量分数 1×10^{-9} 和 5×10^{-9} 自来水样的色谱图(图1水样为徐州市1号自来水厂处理水样,图2水样为徐州市2号自来水厂处理水样)。由图1和图2可见,碘化物峰形对称,没有出现拖尾峰,由于样品中碘化物的质量分数为 10^{-9} 级,考虑到样品中阴离子 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 浓度较

高,离子响应值比碘化物响应值大,所以会出现某些离子的干扰峰(杂峰和水负峰)、杂峰和水负峰主要集中在保留时间为6.50~13.0 min区间内。实验结果表明,响应值高的阴离子不会影响碘化物样品的定性和定量分析,且随着样品中碘化物质量分数的增大,干扰峰自行消除(图2)。倒峰主要是水负峰,改进淋洗液的组成和配比可以减少水负峰,但不能消除。

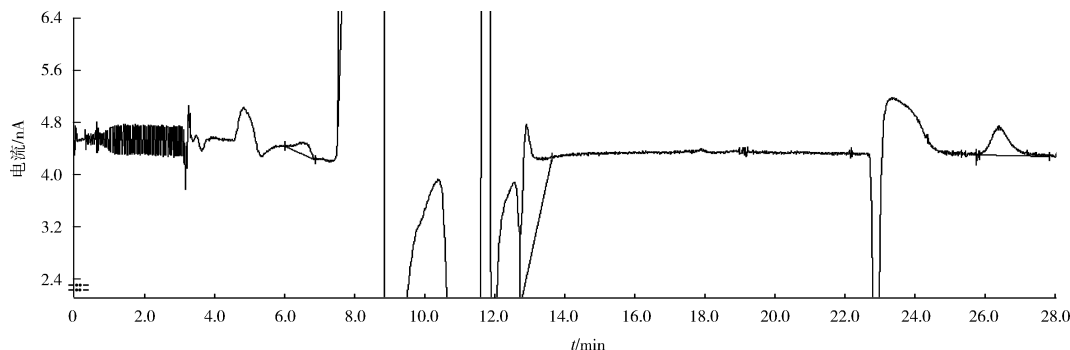


图1 直流安培检测器离子色谱

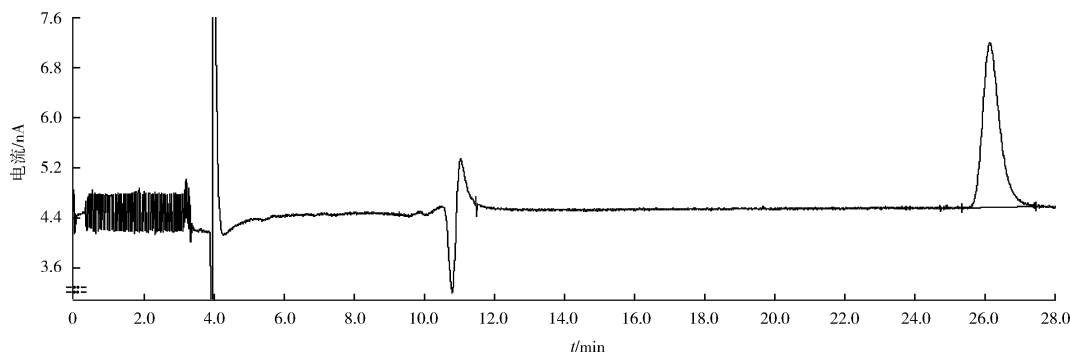


图2 直流安培检测器离子色谱

图1和图2直流安培检测器测定的碘化物保留时间约为26.3 min。图3为电导检测器测定 1×10^{-9} 地下水样品的色谱图(图3水样为徐州市某点位生活饮用水水源地地下水),由图3可见,电导检测器测定的碘化物保留时间约为22.5 min,峰形出现拖尾,2种检测器测定碘化物的保留时间基本一致。碘离子最终出峰时间和峰形取决于碘离子在色谱柱中的保留能力。当碘化物样品进入色谱柱后,首先和淋洗液中的碳酸根竞争性地吸附色谱柱填料上的活性电位,同时由于碘离子的离子半径相对较大,被色谱柱吸附作用较强,进而被淋洗液冲洗出色谱柱的时间较长,表现为出峰周期较长,因此峰形有拖尾现象。2种检测器测定碘化物时,

直流安培检测器测定不会出现拖尾峰,电导检测器会出现拖尾峰,因此直流安培检测器测定碘化物可以有效提高碘离子的灵敏度。

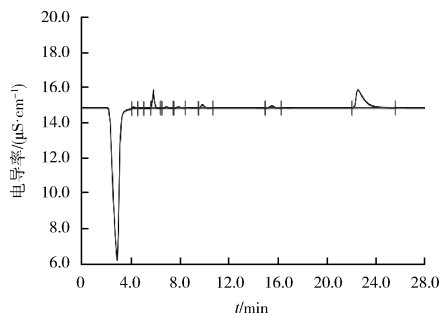


图3 电导检测器离子色谱

1.6 抗干扰实验

按照《生活饮用水卫生规范》(GB/T 5750—2001)水质卫生规范常规项目检验要求加入碘化物 3 倍量的干扰离子,因 3 倍量干扰离子浓度难以配制,现配制碘化物 4 倍量的干扰离子溶液,用电导检测器测定,结果见图 4。

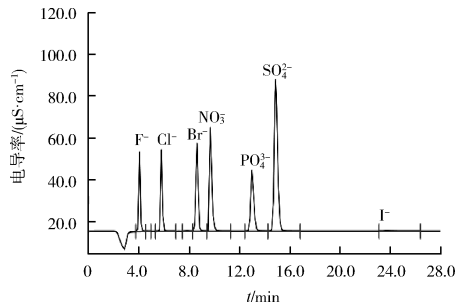


图 4 电导检测器干扰离子色谱

由图 4 可见, F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 6 种离子均不干扰碘化物的测定,说明本方法有较强的抗干扰能力。用同样的方法采用直流安培检测器测定水中碘化物时也具有其他离子抗干扰能力。

2 结果与讨论

2.1 方法线性及方法检出限

按照《国家环境污染物监测方法标准制修订

技术导则》(HJ 168—2010)中方法检出限的确定方法,配制质量浓度为 0.100 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 碘化物的标准样品,分别注入带有直流安培检测器和电导检测器的离子色谱仪中,计算 7 次平行测定的标准偏差(S),检出限计算公式为 $MDL = 3.143 \times S$,4 倍检出限计为方法的测定下限。配有 2 种类型检测器的离子色谱仪测定结果见表 1。由表 1 可见,2 种检测器测定结果都具有很好的线性关系,相关系数(r) > 0.999 0,符合《GB/T 5750.4—2006》中相关要求。2 台离子色谱仪均使用 250 μL 定量环,配有直流安培检测器的离子色谱方法检出限为 0.030 $\mu\text{g/L}$,明显低于配有电导检测器离子色谱仪的方法检出限(2.00 $\mu\text{g/L}$),说明在测定低浓度碘化物样品时,直流安培检测器的灵敏度高于电导检测器。

2.2 准确度和精密度实验

分别运用直流安培检测器和电导检测器对质量浓度为 1.00 和 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的碘化物标准溶液平行测定 7 次,计算其相对误差分别为 -4.0% 和 0.2%,相对标准偏差(RSD)分别为 0.95% 和 0.06%,测试结果见表 2。由表 2 可见,配备有直流安培检测器和电导检测器的离子色谱仪测定碘化物的方法准确度和精密度都较高,符合《GB/T 5750.4—2006》标准。

表 1 2 种类型检测器的离子色谱仪测定结果

检测器类型	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定下限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
直流安培检测器	0.100 ~ 20.0	$y = 0.305x - 0.008$	0.999 9	0.030	0.120
电导检测器	$20.0 \sim 2.00 \times 10^5$	$y = 0.869x - 0.029$	0.999 5	2.00	8.00

表 2 准确度和精密度测试结果($n = 7$)

检测器类型	测试结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$							平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	ρ (标准样品)/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差/ %	RSD/ %
	1	2	3	4	5	6	7				
直流安培检测器	0.97	0.96	0.97	0.96	0.96	0.95	0.97	0.96	1.00 ± 0.04	-4.0	0.95
电导检测器	1 002	1 002	1 001	1 001	1 001	1 002	1 003	1 002	$1 000 \pm 40$	0.2	0.06

2.3 实际样品的测定

对徐州市 10 个不同点位的地下水水样预处理之后进行加标回收测试,按上述实验方法重复测定 7 次,计算其相对标准偏差和回收率见表 3。由表

3 可见,此方法的平均回收率为 94.0% ~ 110%,相对标准偏差为 0.710% ~ 3.12%,表明此方法的精密度和准确度都较好,可以运用 2 种检测器开展对不同水样碘化物浓度的测定。

表3 样品加标回收率测试结果 ($n=7$)

样品名称	平均测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后平均测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/ %	平均回收率/ %
自来水1	—	1.00	0.950	1.24	95.0
自来水2	0.250	1.00	1.19	1.06	94.0
地下水1	24.0	10.0	34.5	1.31	105
地下水2	18.0	10.0	28.4	1.64	104
地表水1	145	100	239	1.25	94.0
地表水2	160	100	264	0.980	104
生活污水1	450	300	758	0.540	103
生活污水2	704	300	1 000	0.710	99.0
工业废水1	1 125	500	1 672	2.09	110
工业废水2	2 036	500	2 554	3.12	104

2.4 方法优势

该方法与《生活饮用水标准检验方法无机非金属指标》(GB/T 5750.5—2006)和《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538—2008)相比具有以下几点优势^[9-10]:

(1) 无有毒试剂。化学法使用的化学试剂种类繁多,三氧化二砷有剧毒,浓硫酸有强腐蚀性,均对实验室人员的身体健康构成一定的危害。

(2) 温度和时间等条件对结果影响不大。化学法对显色时间和温度要求比较苛刻,对技术人员的实践经验要求比较高,稍有失误就会造成很大的实验误差。

(3) 样品前处理简单,分析速度快。

(4) 方法线性范围宽,检出限低,灵敏度和精密度高,准确度好。该方法采用双检测器分析样品中的碘化物含量,成功克服了电导检测器离子色谱法分析碘化物线性范围窄的局限性。ICP-MS法测定水中碘化物的线性范围为0~100 $\mu\text{g}/\text{L}$,检出限为0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$,与该方法线性范围(0.100~2.00 $\times 10^5 \mu\text{g}/\text{L}$)和检出限(0.030 $\mu\text{g}/\text{L}$)相比,略有差别,而且ICP-MS仪器价格昂贵,不利于普及推广^[4]。

(5) 适用于分析含不同浓度碘化物的水样,包括自来水、地下水等较清洁水样。

3 结论

建立了配备2种检测器的离子色谱仪快速测定水中碘化物的方法。从以上实验结果比对可以

得出以下结论:

(1) 清洁水样中碘化物质量浓度 $\leq 20 \mu\text{g}/\text{L}$ 时,可选用配备直流安培检测器的离子色谱仪进行分析;清洁水样中碘化物质量浓度 $\geq 20 \mu\text{g}/\text{L}$ 时,可选用配备电导检测器的离子色谱仪进行分析。

(2) 该方法与高浓度碘化物比色法、容量法、ICP-MS法测定水中碘化物的方法作比较,在方法线性范围、检出限、灵敏度等方面有一定优势,且操作简易、无毒试剂、无污染,适用于大规模样品的分析。

(3) 直流安培检测器电极的状态对本实验测定结果影响较大,要定期维护电极并在使用电极前排除电极池中的气泡,使用完毕后要及时清洗电极,以降低仪器基线的噪声,提高仪器灵敏度。

[参考文献]

- [1] 杨瑞丰. 地表水中碘化物含量测定方法研究[J]. 水资源开发与管理, 2019(7): 29-32.
- [2] MU H, ZHONG P, JUN W L, et al. Huang Iodide analysis by ion chromatography on a new stationary phase of polystyrene-divinylbenzene agglomerated with polymerized-epichlorohydrin-dimethylamine[J]. Chinese Chemical Letters, 2015(7): 1026-1030.
- [3] 王新旺. 离子色谱-安培检测器法测定尿中碘含量[J]. 河南预防医学杂志, 2016, 27(7): 518-520.
- [4] 莫曦明, 凉旭霞. 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定饮用水中碘化物[J]. 中国卫生检测杂志, 2006, 10(16): 1179-1180.
- [5] 张会娟, 谢雅兰, 王朝亚. 测定饮用水中碘化物的含量-离子色谱法和化学法的比较[J]. 城镇供水, 2017(6): 35-38.
- [6] 古丽娜尔·艾合坦木, 施玉格. 离子色谱法测定地表水中碘化物[J]. 干旱环境监测, 2019, 33(2): 72-74.
- [7] 张琰. 两种型号的离子色谱仪测定饮用水中多种阴离子的实验[J]. 城市公用事业, 2011, 25(5): 37-41.
- [8] 王斌, 薛志伟, 邵文亮. 电导-紫外检测器联用离子色谱法测定水样中的7种阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 25-28.
- [9] 徐荣, 孙娟, 胡晓乐. 铁和铝离子对土壤水溶性氟化物检测的干扰研究[J]. 环境监控与预警, 2018, 10(3): 21-24.
- [10] 孙海涛, 张颖. 艾士卡-离子色谱法测定植物叶片中含硫量[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(4): 35-36.