

离子色谱法测定水中碘化物

李珍¹, 田耘², 宋冰冰², 刘松杨¹, 周明达¹

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083;

2. 湖南省环境监测中心站, 湖南长沙 410004)

摘要: 建立了以 AS19 阴离子交换分离柱, KOH 淋洗液自动发生器, 抑制型电导检测器测定水中碘离子的离子色谱方法, 优化了色谱条件, 结果表明方法不受 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 干扰, 检出限为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性范围在 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 $R^2=1$, 精密度高, 准确度高。

关键词: 离子色谱; 碘化物; 水

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)03-0061-04

DETERMINATION OF IODINE IN WATER BY ION CHROMATOGRAPHY

LI Zhen¹, TIAN Yun², SONG Bing-bing², LIU Song-yang¹, ZHOU Ming-da¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University Changsha 410083, China; 2. The Hunan Environmental Monitoring Center Station, Changsha 410004, China)

Abstract: The establishment of an AS19 anion exchange column, KOH eluent generator, and suppressed conductivity detector for the determination of iodine in water by ion chromatographic method, optimization of chromatographic conditions. The results show that the method is not subject to F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} interference, The detection limit is $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the Linear range from $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the correlation coefficient $R^2=1$. The precision and accuracy was excellent.

Keywords: Ion chromatography; iodine; water

碘化物有不同的分析测试方法^[1-2]。目前比较常用的有催化还原比色法^[3]、极谱法、原子吸收法^[4]、电感耦合等离子体质谱仪法^[5]、气相色谱法^[6-7]、离子色谱法^[8-11]等。其中催化比色分光光度法显色条件难掌握, 极谱法灵敏度较低, 气相色谱法需要转化处理。离子色谱法能同时测定多种阴离子组分, 用于水中微量碘化物测定已有报道^[12]。本文建立的离子色谱法不受水质中其他阴离子的干扰, 检测限低, 线性范围宽, 重现性好, 回收率高。

1 仪器与试剂

DX-900 离子色谱仪(美国 Dionex), 电导检测器, 自动进样器, Chromeleon 工作站, Dionex Ionpac AS19 - HC (4 mm × 250 mm) 色谱分离柱, AG19-HC (50 mm × 2 mm) 色谱保护柱, RFC-30 淋洗液控制器, ASRS 300-4mm 抑制器(装有 0.45 μm 微孔滤膜的微孔滤膜过滤器), 碘化钾(优质纯), 无碘纯水, 高纯氮气(99.999%)。

2 实验方法

在淋洗液 KOH 浓度为 40 mmol/L, 流速为 1.0 mL/min, 进样体积为 250 μL 等条件下, 测定 I 色谱峰面积, 通过标准曲线计算出水样中碘含量。

3 结果与讨论

3.1 淋洗液浓度

在碘化钾浓度为 0.800mg/L, 淋洗液流速为 1.0mL/min, 进样体积为 250 μ L 时, 以不同淋洗液浓度进行试验, 得数据如表 1。

表 1 淋洗液浓度的选择

淋洗液浓度/mmoll	抑制电流/mA	保留时间/min	峰面积/ μ s \times min	峰高/ μ s	峰宽/ μ s	峰高/峰宽
20	50	18.38	0.29	0.54	0.87	0.62
25	62	15.33	0.30	0.66	0.71	0.93
30	75	13.30	0.31	0.78	0.62	1.26
35	7	11.78	0.31	0.87	0.56	1.55
40	99	10.70	0.31	0.96	0.51	1.88
45	112	9.87	0.31	1.05	0.47	2.23

由表 1 可知, 随着淋洗液浓度从 20 mmol/L 增大至 45 mmol/L, 抑制电流不断增加, 保留时间缩短, 峰面积基本不变, 但峰高增大, 峰宽减少, 峰高与峰宽的比值不断增加, 在淋洗液浓度为 45mmol 时, 峰高最大, 峰宽最窄, 但此时的抑制电流较高, 长久使用大的抑制电流对抑制器损伤较大, 且对色谱泵及管路等部件有一定的腐蚀性, 综合考虑, 选择淋洗液 KOH 的浓度为 40mmol/L。

3.2 淋洗液流速

淋洗液的流速对离子的保留时间、分离度和灵敏度都有一定的影响。在淋洗液浓度为 40mmol/L, 碘化物浓度为 0.5mmol/L, 进样体积为 250 μ L 时, 以不同淋洗液流速进行检测的数据如表 2。

表 2 淋洗液流速的选择

流速/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	泵压/psi	保留时间/min	峰面积/ μ s \times min	峰高/ μ s	峰宽/ μ s	峰高/峰宽
0.6	1292	18.06	0.11	0.23	0.76	0.30
0.8	1728	13.59	0.08	0.22	0.59	0.37
1.0	2137	10.91	0.07	0.22	0.48	0.46
1.1	2347	9.92	0.06	0.22	0.44	0.50
1.2	2545	9.90	0.06	0.21	0.41	0.51

由表 2 可知, 随着淋洗液流速的增加, 保留时间逐渐缩短, 系统压力逐渐增加, 峰面积变化不大, 但峰高与峰宽比逐渐增加。流速从 0.6 mL/min 增加到 1.0 mL/min 时, 峰高与峰宽比及保留时间变化较大, 而 1.0 mL/min 到 1.2 mL/min 时, 峰高与峰宽比及保留时间变化不大。流速超过 1.0mL/min 后, 系统压力过大, 因此, 从既要使峰型好, 保留时间尽量缩短, 又要系统压力不过大考虑, 选择流速为 1.0mL/min。

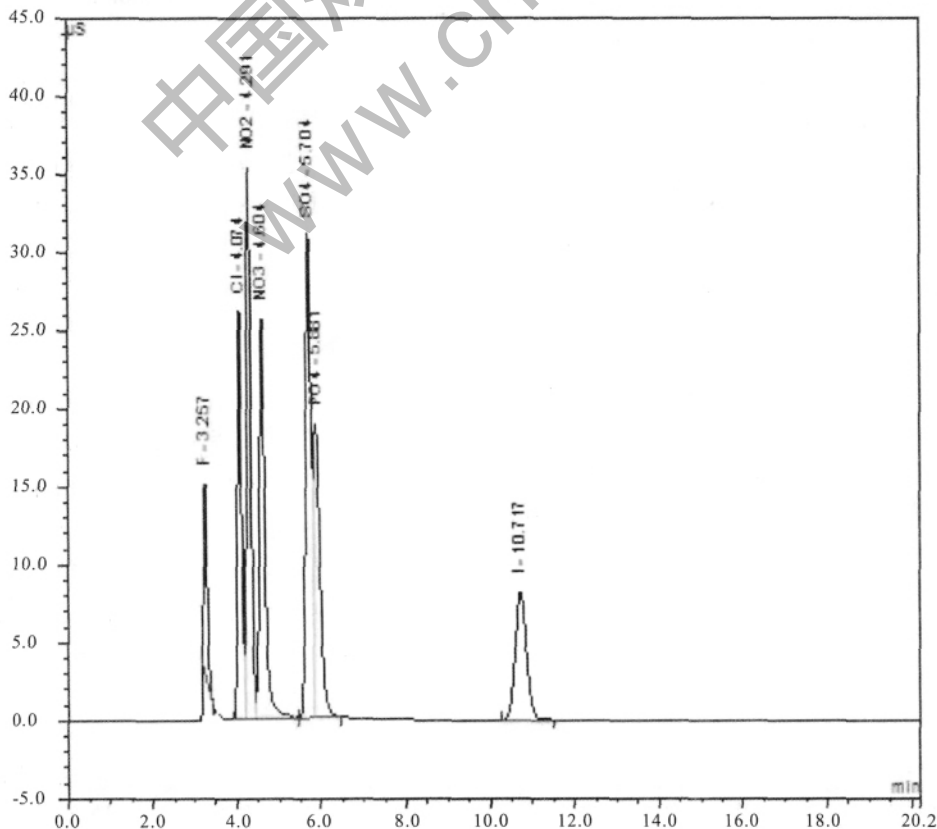


图 1 七种阴离子混标的色谱谱

3.3 进样体积

以不同的进样体积进行实验,得数据如表 3。

表 3 进样体积的选择

碘化钾浓度/mg·L ⁻¹	进样体积/μL	峰高/μs	峰面积/μs
0.005	50	0.04	0.01
0.005	100	0.09	0.03
0.005	250	0.17	0.16
0.005	500	0.50	0.14
0.005	500	4.61	1.46

由表 3 可知,碘化钾浓度为 0.005 mg/L 的情况下,随着进样体积的逐渐增大,峰高及峰面积都明显增加,进样体积为 50μL 及 100μL 时,峰高及峰面积都太低,不能准确进行定量分析,此时进样体积应选择 250μL 和 500μL,而碘化钾浓度增大到 0.050 mg/L,进样体积为 500μL 时,峰高达 4.61μs,若碘化钾含量再增大,进样体积为 500μL,则会出现平头峰和肩峰,污染色谱柱,色谱较难平衡,影响重复测定,故综合考虑,选择进样体积为 250μL。

3.4 常见阴离子的干扰

在选定的条件下,测定碘离子时,易被水样中其它阴离子干扰,故考察水质中六种常见阴离子对碘离子的干扰,色谱图如图 1 所示。

由图 1 可知,在选定的条件下,F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、I⁻的保留时间依次为 3.267、4.074、4.291、4.604、5.704、5.881、10.717min,这六中常见阴离子对碘离子的测定无干扰,但是它们的色谱峰不能完全分开。如果其它色谱条件不变,在 KOH 浓度为 15.0mmol·L⁻¹ 时,七种离子的色谱峰能完全分离,可以测定各离子。

3.5 方法检出限及测定下线

配制系列浓度的碘化钾标准溶液,用所确定的条件测定,作标准曲线如图 2 所示。碘离子浓度在 0.001mg/L~1.000 mg/L 之间与峰面积呈良好线性,回归方程 Y=0.7109X-0.003,线性相关系数 r²=1.0000。

以 0.0100mg/L 碘化钾标准溶液平行测定 7 次,得 S=0.0004mg/L,根据公式 MDL=t(n-1)×S 计算出方法检出限 MDL=0.001mg/L, t(6,0.99)=3.143。测定下限为四倍检出限即为 0.004 mg/L。对 0.0100 mg/L、0.1000 mg/L、1.000mg/L 三种浓度的碘标准溶液分别平行测定 6 次,得相对标准偏差分别为 2.0%,0.35%,0.31%,说明该方法的精密度好。

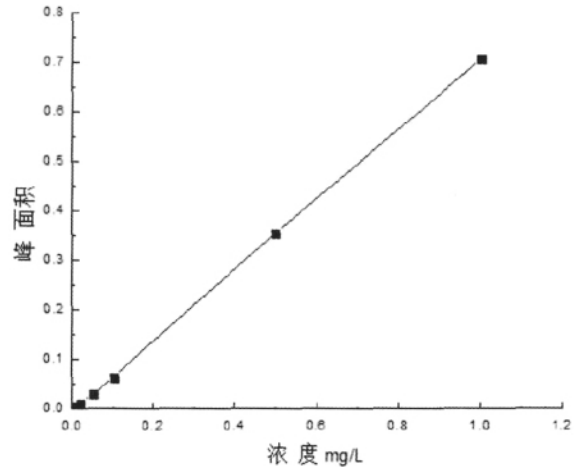


图 2 标准曲线图

3.6 回收试验

对自来水,地表水,地下水进行低、中、高三种浓度的加标回收试验,每种加标浓度平行测定 6 次,结果如表 4。

表 4 回收率试验结果

样品名称	自来水			地表水			地下水		
样品含量/mg·L ⁻¹	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
加标量/mg·L ⁻¹	0.0500	0.1000	1.0000	0.0500	0.1000	1.0000	0.0500	0.1000	1.0000
回收量/mg·L ⁻¹	0.0486	0.0964	0.9748	0.0498	0.9723	0.9617	0.0492	0.0981	0.9897
标准偏差 S	0.0002	0.0015	0.0022	0.0003	0.0039	0.0014	0.0002	0.0009	0.0022
相对标准偏差%	0.44	1.54	0.23	0.65	0.41	0.15	0.36	0.87	0.23
回收率/%	97.12	96.41	97.48	99.54	97.23	96.17	98.42	98.13	98.97

3.7 模拟样品的测定

因为自来水,地表水,地下水中都未检出碘化物,故自制一个模拟样品,约取 13mL 5.00 mg/L 碘标准溶液,至 250mL 容量瓶中,用地表水定容,制成一个含有碘化物的水样,再进行加标回收,样品含量和每种加标浓度平行测定 6 次,数据记录如表 5。

表 5 模拟样品测定结果

样品名称	模拟样 1	模拟样 2
样品含量平均值/mg/L	0.2799	0.2799
加标量/mg/L	0.0500	0.1000
测定量平均值/mg/L	0.3274	.3716
回收量	0.0475	0.0917
标准偏差 S/mg/L	0.0010	0.0007
相对标准偏差 RSD/%	0.32	0.19
回收率/%	98.42	91.76

由上表数据可知,加标回收率都在 90%~100% 之间,准确度好。

4 结论

(1)在 KOH淋洗液浓度为 40mmol/L,流速为 1.0ml·min⁻¹,进样体积为 250ul 时,碘离子能被离子色谱分离检测出来,不受 F⁻,Cl⁻,NO₂⁻,NO₃⁻,PO₄³⁻,SO₄²⁻的干扰;

(2)该方法灵敏度高,检出限低(0.001mg/L);精密度好,浓度为 0.010 mg/L,0.100 mg/L 和 1.000 mg/L 的水样标准偏差分别为 2.02%,0.35% 和 0.31%;准确度高,加标回收率在 90%~100%,能用于自来水,地下水,地表水等水质中微量碘化物的测定。

参考文献

[1] 王楼明,林燕奎,王丙涛等.离子色谱法测定婴幼儿营养米粉中的碘含量[J].分析测试学报,2011,30(1):99-102.

[2] 钟乃飞,曾雪灵,叶明立等.脉冲安培检测-离子色谱法测定牛奶中的微量碘离子[J].现代科学仪器,2011,(1):86-95.

[3] 裴翠锦,姚国光.离子色谱法同时测定地下水中 5 中阴离子的

研究[J].湖北农业科学,2011,50(4):831-833

[4]刘英杰,周庆娟.石墨炉原子吸收法间接测定水中碘[J].理化检验,1998,(34):273-274.

[5] 赵秋香,汪模辉,刘赛红.电感耦合等离子体质谱仪同时测定地下水中的溴和碘[J].光谱实验室,2009,29(6):1519-1522.

[6]王福军,雷军,董宝琴等.顶空毛细管气相色谱法测定水中碘化物[J].色谱,2005,(23):326

[7]张爱霞,刘楠,武和平.衍生化法测定尿中碘化物[J].实用预防医学,2009,(16):550-551

[8] 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):1331-1333

[9] Babulal Rebarry ,Parimal Paul,Pushpito K.Ghosh,Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection [J].Food Chemistry,2010,123 (2):529-534

[10] 李静,王雨,梁立娜.离子色谱法同时分析奶粉中碘离子和硫酸根[J].分析实验室,2010,29(5):17-20

[11] 王维.抑制型电导-离子色谱法快速测定矿泉水中碘离子[J].预防医学情报杂志,2010,(26):486-488

[12]张晓荆,龙际银,张奕等.催化比色法测定水中微量碘化物[J].环境科学与技术,1995,(4):13-15.

煤炭工业技术委员会矿区环境保护专家委员会 中国煤炭学会环境保护专业委员会 2013 年学术研讨会征文通知

党的十八大对保护和改善生态环境提出了很多的要求。节约资源是保护生态环境的根本之策,良好生态环境是人和社 会持续发展的根本基础。建设生态文明,是关系人民福祉、关于民族未来的长远大计。煤炭是我国的主要能源,在国民经济发展中起着重要作用。而煤炭开采产生“三废”(废水、废气、废渣),严重影响矿区生态环境,危害职工身心健康。“十二五”规划的基本要求中提出:“坚持把建设资源节约型、环境友好型社会作为加快转变经济发展方式的重要着力点。绿色开采,建设生态型矿区,符合党的十八大精神和“十二五”规划要求。

2013 年学术研讨会主题是:绿色开采,建设生态型矿区。

一、征文内容:

- 1、煤炭清洁生产与绿色开采技术;
- 2、矿井水井下直接处理技术;
- 3、矿井水处理及资源化技术;

- 4、煤矿各种废水处理与利用技术;
- 5、煤矸石安全堆放及综合利用技术;
- 6、自燃煤矸石山防灭火技术;
- 7、矸石山绿化技术;
- 8、采煤塌陷地复垦技术;
- 9、矿区生态安全与矿区环境建设;
- 10、煤矿循环经济与可持续发展;
- 11、煤矿环境影响评价;
- 12、煤矿节能与洁净煤技术;
- 13、煤矿环境规划与环境管理经验。

二、征文要求:

- 1、征集与主题相关的学术报告、防治技术、问题探讨和调研成果,主题明确、技术创新。
- 2、每篇论文数不超过 5000 字,文件格式为 word 文档。论文发至:E-mail:hxsyxr@163.com。
- 3、征集论文将在《能源环境保护》刊物上公开发表。