

试验与研究

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法 测定饮用水中碘酸根和碘离子

侯艳霞^{1,2}, 刘丽萍^{2*}, 杜振霞¹

(1. 北京化工大学 化学系, 北京 100029; 2. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

摘要: 提出了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中碘酸根和碘离子的方法。饮用水样品通过 Dionex IonPac AS14 阴离子交换柱及 AG14 保护柱分离碘酸根和碘离子, 用 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液(用氨水调至 pH 9.9)作流动相进行淋洗。于洗脱液中用电感耦合等离子体质谱法分别测定碘酸根和碘离子的含量, 两者的线性范围均为 $0.20 \sim 300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限 ($3S/N$) 依次为 $0.09 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.13 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以饮用水为基体加入两个不同浓度水平的标准溶液按方法分析后, 求得方法的回收率及精密度的① 碘酸根回收率在 $100.5\% \sim 113.0\%$, 相对标准偏差 ($n=8$) 在 $1.2\% \sim 2.8\%$ 之间; ② 碘离子回收率在 $101.9\% \sim 110.7\%$, 相对标准偏差 ($n=8$) 在 $1.3\% \sim 2.0\%$ 之间。

关键词: 高效液相色谱; 电感耦合等离子体质谱法; 饮用水; 碘酸根; 碘离子

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)11-1262-04

HPLC-ICP-MS Determination of Iodate and Iodide in Drinking Water

HOU Yan-xia^{1,2}, LIU Li-ping^{2*}, DU Zhen-xia¹

(1. Department of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Municipal Center for Control and Prevention of Diseases, Beijing 100013, China)

Abstract: A method of HPLC-ICP-MS for the determination of iodate and iodide in drinking water was proposed. Dionex IonPac AS14 anion chromatographic column and AG14 guard column and $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ammonium carbonate (adjusted to pH 9.9 with aq. ammonia) as mobile phase were used for separation of iodate and iodide. The eluates were used for ICP-MS determination, with linearity ranges between 0.20 to $300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for both iodate and iodide. Values of detection limit ($3S/N$) found were $0.09 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for iodate and $0.13 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for iodide. Tests for recovery and precision were made by standard addition method at 2 different concentration levels, the results obtained were as follows: ① for iodate, recovery: $100.5\% \sim 113.0\%$, RSD's ($n=8$): $1.2\% \sim 2.8\%$; ② for iodide, recovery: $101.9\% \sim 110.7\%$, RSD's ($n=8$): $1.3\% \sim 2.0\%$.

Keywords: HPLC; ICP-MS; Drinking water; Iodate; Iodide

碘是人体每日必需的微量元素, 在体内被用于合成甲状腺激素。饮用水是人体摄入碘的主要来源之一, 水中碘主要以碘酸根(IO_3^-)和碘离子(I^-)形态存在, 也含有少量甲基碘^[1]。通过动物试验发现,

摄入高剂量的碘会损伤机体, 损伤程度不仅与摄入量有关, 还与碘存在形态有关, 高剂量的碘酸钾对机体有损伤, 高剂量的碘化钾则无损害或损伤较小^[2]。研究饮用水中碘的存在形态, 对进一步探讨碘对人类健康的影响及在体内的作用机理有着重要意义。

目前用于碘形态分析的方法主要有离子色谱法(IC)^[3]、高效液相色谱法(HPLC)^[4]、离子色谱-电感耦合等离子体质谱法(IC-ICP-MS)^[5-6]和高效液

收稿日期: 2011-01-19

作者简介: 侯艳霞(1985-), 女, 内蒙古包头人, 硕士研究生, 研究方向为元素分析及形态研究。

* 联系人

相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)^[7]等。HPLC-ICP-MS 联用技术以其灵敏度高、选择性好等优点已成为元素形态分析的重要手段。本工作采用 HPLC-ICP-MS 测定了饮用水中碘离子和磷酸根的含量,并将此方法用于了实际水样的分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪, Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪。

碘离子标准储备溶液:1 000 mg · L⁻¹。

磷酸钾标准储备溶液:将磷酸钾(纯度大于 99.96%)在 105 °C 下干燥 2 h,冷却后,称取 0.168 5 g 于 100 mL 容量瓶中,用 20 g · L⁻¹四甲基氢氧化铵溶液稀至刻度,溶液含碘 1 000 mg · L⁻¹。

混合标准溶液:取磷酸钾和碘离子标准储备溶液用 20 g · L⁻¹四甲基氢氧化铵溶液逐级稀释,配制成 1.00 mg · L⁻¹混合标准溶液。

试验所用试剂级别均为分析纯以上。

1.2 仪器工作条件

HPLC 条件:Dionex IonPac AS14 阴离子交换柱(4 mm×250 mm,9 μm),AG14 保护柱(4 mm×50 mm),流动相为 50 mmol · L⁻¹碳酸铵溶液(用氨水调 pH 至 9.9),流量 1.1 mL · min⁻¹,进样量 60 μL,柱温为室温,以聚醚醚酮(PEEK)管连接色谱柱与 ICP-MS 仪器。

ICP-MS 条件:射频功率 1 380 W,采样深度 7.5 mm,载气流量 0.6 mL · min⁻¹,辅助气流量 0.4 mL · min⁻¹,同心雾化器,采样时间 800 s,采集时间 0.3 s。

1.3 试验方法

移取一定量的 1.00 mg · L⁻¹混合标准溶液,用 20 g · L⁻¹四甲基氢氧化铵溶液配成 0.5,1.0,5.0,10.0,20.0,50.0,100,150,200 μg · L⁻¹混合标准溶液系列。

移取水样 1.00 mL,过 0.45 μm 水系滤膜后,按仪器工作条件对混合标准溶液系列、水样进行测定。

2 结果与讨论

2.1 液相分离条件的选择

2.1.1 流动相及用量

选用 Dionex IonPac AS14 阴离子交换柱分离

磷酸根和碘离子,色谱柱的分离能力取决于离子亲和力的大小,碘离子对固定相亲和力较磷酸根强,因此在柱上保留时间长。根据流动相中阴离子与待分离离子对固定相亲和力的差异,分别考察了 50 mmol · L⁻¹硝酸铵溶液^[8](pH 5.0)、50 mmol · L⁻¹乙酸铵溶液(pH 7.0)和 50 mmol · L⁻¹碳酸铵^[9]溶液(pH 8.1)作为流动相进行分离的效果。结果表明:3 种流动相在短时间内都可以将磷酸根洗脱下来,但是硝酸铵溶液和乙酸铵溶液对碘离子洗脱能力较弱,峰形展宽,灵敏度下降不利于定量分析。以碳酸铵溶液洗脱,两种离子可以完全分离且分离时间适宜。试验选择碳酸铵溶液作为流动相。

考察了流动相用量对分离结果的影响。结果表明:随流动相用量增大,碘离子保留时间逐渐减小,分析时间缩短。采用 70 mmol · L⁻¹碳酸铵溶液作为流动相时,在 ICP-MS 的采样锥口处产生较多的沉积物,对后续测定有一定的干扰,采用 50 mmol · L⁻¹碳酸铵溶液为流动相时,磷酸根和碘离子的保留时间分别为 2.65 min 和 13.5 min,分离完全且分析时间较短。试验选择 50 mmol · L⁻¹碳酸铵溶液作为流动相。

2.1.2 流动相 pH 值

阴离子交换过程中,流动相的 pH 值会影响待分离离子的分配系数,随 pH 值增大,离子的保留时间明显缩短。用氨水调节 50 mmol · L⁻¹碳酸铵溶液的 pH 值。结果表明:改变 pH 值时,磷酸根的保留时间变化很小,但碘离子保留时间随 pH 值变化较大。当流动相的 pH 值在 9.9~11 之间时,两离子不仅能分离完全,且碘离子保留时间明显缩短。但当 pH 值为 11 时,流动相碱性较强,对色谱柱的使用寿命有影响。采用 pH 9.9 的 50 mmol · L⁻¹碳酸铵溶液做流动相。

2.1.3 流动相流量

以 pH 9.9 的 50 mmol · L⁻¹碳酸铵溶液做流动相,改变流动相流量,考察其对两种离子分离效果的影响。结果表明:随着流动相流量增大,两种离子的分离时间逐渐缩短;流量为 1.1 mL · min⁻¹时,两种离子的保留时间明显缩短;流动相流量继续增大到 1.2 mL · min⁻¹时,分离效果没有明显变化,且流量太大会影响柱子的使用寿命。试验选择流动相流量为 1.1 mL · min⁻¹。

磷酸根和碘离子混合标准溶液色谱图见图 1。

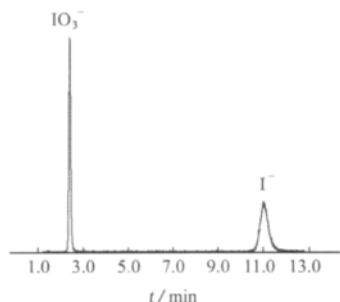


图1 碘酸根和碘离子标准溶液色谱图

Fig. 1 Chromatogram of mixed standards solution of iodate and iodide

2.2 碘标准溶液保存介质的选择

碘形态的稳定性与保存介质有关^[1],在碱性介质中,碘酸根和碘离子的色谱峰面积之比在一定范围内波动较小。分别用超纯水、50 mmol·L⁻¹碳酸铵溶液、5 g·L⁻¹四甲基氢氧化铵溶液、20 g·L⁻¹四甲基氢氧化铵溶液及 0.1 g·L⁻¹氢氧化钾溶液配制 50 μg·L⁻¹碘酸根和碘离子混合标准溶液,按仪器工作条件测定 5d 内碘酸根和碘离子峰面积之比。结果表明:5d 内,在不同的保存条件下,碘酸根和碘离子的峰面积比有一定的差异。而以 20 g·L⁻¹四甲基氢氧化铵溶液为保存介质,碘酸根和碘离子的峰面积之比差异最小,表明在此条件下短时间内碘形态比较稳定。试验选择 20 g·L⁻¹四甲基氢氧化铵溶液作为碘标准溶液的保存介质。

2.3 标准曲线及检出限

按试验方法对混合标准溶液系列进行测定,以碘酸根和碘离子质量浓度与所对应的峰面积绘制标准曲线,碘酸根和碘离子在 0.20~300 μg·L⁻¹ 范围内均呈线性,线性回归方程分别为 $y=142.28+7915.7x$ 和 $y=1499.8+8082.9x$,相关系数均大于 0.999。以空白溶液的 3 倍信噪比作为方法的检出限,碘酸根和碘离子的检出限分别为 0.09 μg·L⁻¹ 和 0.13 μg·L⁻¹

2.4 方法的精密度

按试验方法对水样中碘离子和碘酸根进行测定,平行测定 8 次,计算相对标准偏差,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果(n=8)

Tab. 1 Results of test for precision

样品	测定值 ρ/(μg·L ⁻¹)		RSD/%	
	IO ₃ ⁻	I ⁻	IO ₃ ⁻	I ⁻
1	18.7	36.7	2.8	2.0
2	59.3	77.7	2.0	1.3
3	111.6	130.6	1.2	1.4

2.5 方法的回收率

向水样中分别加入两个浓度水平的混合标准溶液进行加标回收试验,回收率结果见表 2。

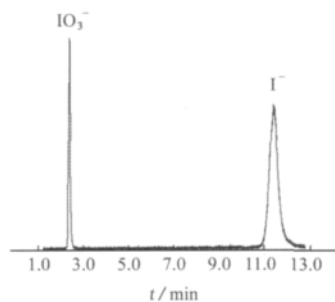
表 2 回收试验结果

Tab. 2 Results of test for recovery

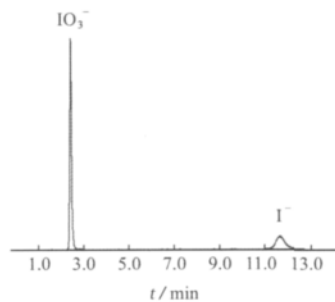
碘形态	样品本底值 ρ/(μg·L ⁻¹)	加标量 ρ/(μg·L ⁻¹)	测定总量 ρ/(μg·L ⁻¹)	回收率 /%
IO ₃ ⁻	7.0	10.0	18.3	113.0
		50.0	57.2	100.5
I ⁻	24.3	10.0	35.4	110.7
		50.0	75.2	101.9

2.6 水样分析

按试验方法测定井水、地下水、地表水等 10 种饮用水中碘酸根和碘离子,1 号和 6 号水样的色谱图见图 2。并用 ICP-MS 测定样品中总碘量,结果见表 3。



(a) 1号水样



(b) 6号水样

图 2 1 号和 6 号水样色谱图

Fig. 2 Chromatograms of water samples 1# and 6#

结果表明:ICP-MS 测定饮用水中总碘量略高于 HPLC-ICP-MS 测定的总碘值,推测水中可能存在部分有机碘;不同地区水中碘形态的含量有一定的差异,可能与所处地理环境有关。

试验结果表明:所建方法简单、快速、灵敏、准确,适用于饮用水中碘形态分析测定,对进一步研究碘形态对人体健康的影响提供技术支持。

表 3 样品分析结果

样品	测定结果			ICP-MS 测定
	IO ₃ ⁻	I ⁻	总碘量	总碘量
1	7.4	23.4	30.8	43.2
2	9.2	1.5	10.6	11.7
3	7.8	1.3	9.1	11.5
4	49.3	35.1	84.4	108.4
5	17.5	1.4	18.9	20.6
6	78.5	24.7	103.2	115.8
7	0.3	10.9	11.2	14.6
8	9.3	1.0	10.3	14.6
9	17.2	3.2	20.4	21.5
10	8.0	1.5	9.5	10.0

参考文献:

[1] 刘葳,杨红霞,李冰,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定地下水中碘形态稳定性[J]. 分析化学, 2007,35(4):571-574.

[2] BURGI H, SCHAFFNER T H, SEILER J P. The toxicology of iodate: A review of the literature[J]. Thyroid, 2001,11(5):449-456.

[3] GILFEDDER B S, PETRI M, WESSELS M, et al. An iodine mass-balance for Lake constance, germany: insights into iodine speciation changes and fluxes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 3090-3111.

[4] SCHWEHR K A, SANTSCCHI P H. Sensitive determination of iodine species, including organic-iodine for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection[J]. Anal Chim Acta, 2003,482:59-71.

[5] HONGLAN S, CRAIG A. Rapid IC-ICP-MS method for simultaneous analysis of iodoacetic acids, bromoacetic acids, bromate, and other related halogenated compounds in water[J]. Talanta, 2009,79:523-527.

[6] 张翼,徐子刚,姚琪,等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定不同形态碘元素[J]. 浙江大学学报, 2009,36(4):439-441.

[7] SHAH M, WUILLUID R G, KANNAMKUMARATH S S, et al. Iodine speciation studies in commercially available seaweed by coupling different chromatographic techniques with UV and ICP-MS detection[J]. JAAS, 2005, 20:176-182.

[8] CHEN Zu-liang, MEGHARAJ M, NAILDU R. Sepciation of iodate and iodide in seawater by non-suppressed ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2007, 72: 1842-1846.

[9] YAMANAKA M, SAKAI T, KUMAGAI H, et al. Specific determination of bromate and iodate in ozonized water by ion chromatography with postcolumn derivatization and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 789:259-265.

2012 年《化学分析计量》杂志征订启事

《化学分析计量》是中国兵器工业集团第五三研究所(国防科技工业应用化学一级计量站)主办的全国性分析测试、化学计量专业技术刊物。主要报道分析测试、化学计量行业的技术、学术论文;标准物质的研制与应用;分析、计量仪器的研制、开发、检定、维修经验;相关专业的法规、政策、标准,管理经验,技术发展动态,综述和技术经济信息等。主要栏目有分析测试、仪器设备、标准物质、计量管理、不确定度、经验交流、综述、讲座、企业风采、市场动态、简讯、广告等。

《化学分析计量》是中国科技核心期刊,美国《化学文摘》(CA)千种表收录期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国石油和化工行业优秀期刊,中国兵器工业优秀期刊,山东省优秀期刊,被众多期刊和数据库收录,荣获 6 项省部级优秀期刊奖。

《化学分析计量》为双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版,2012 年全年定价共 90 元。公开发行人,国内邮局发行代号 24-

138,中国国际图书贸易总公司办理国外订阅,国外发行代号 4794 BM,同时杂志社自办发行业务。

本刊自创刊号以来至 2011 年共计 20 卷 83 期的合订本光盘已公开发售,利用该合订本光盘,既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,方便、实用。该合订本光盘优惠价 200 元。

欢迎广大读者到当地邮政局(所)办理订阅手续,漏订或订阅合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社订阅。

邮局汇款地址:济南市 108 信箱杂志社,邮编:250031,电话:0531-85878132, 85878223, 85878278, 传真:0531-85947355,85878057,电子信箱:analyzer@126.com, cam@cam1992.com。银行汇款户名:中国兵器工业集团第五三研究所,开户银行:济南市工商银行经十一路支行,帐号:1602001229014425546,网址:www.cam1992.com。