

紫外检测离子色谱法测定海水中的碘离子

杨 贤 王 斌

(核工业二〇三研究所, 陕西 咸阳 712000)

摘 要 建立了紫外检测离子色谱法测定海水中碘离子的分析方法。样品采用滤膜净化处理, 选用 TSKgel guard column SuperIC-A HR 保护柱(4 mm×50 mm)和 TSKgel SuperIC-HR 高性能分析柱(4 mm×250 mm), Na_2CO_3 (3.2 mmol/L)- NaHCO_3 (1.0 mmol/L) 为淋洗液。碘离子使用紫外法检测, 以消除氯离子干扰。在优化条件下, 整个分析过程 8 min 内完成。碘离子的方法检出限 3.6 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差($n=8$)为 2.0%~8.9%。加标回收率为 94.9%~106%。方法操作简便、快速, 适合批量样品分析检测。

关键词 紫外检测; 离子色谱法; 海水; 碘离子

中图分类号: O657.7⁺5; TH833 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2016)04-0038-03

Determination of Iodine Ion in Seawater by Ion Chromatography with Ultraviolet Detection

YANG Xian, WANG Bin

(No. 203 Research Institute of Nuclear Industry, Xianyang, Shaanxi 712000, China)

Abstract An analytical method for the determination of iodine ion in seawater by ion chromatography with ultraviolet detection was established. The samples were pretreated by membrane filtration. Chromatographic conditions were selected as following: TSKgel Super IC-A HR protect column(4 mm×50 mm), TSKgel Super IC-HR analytical column (4 mm×250 mm), and Na_2CO_3 (3.2 mmol/L)- NaHCO_3 (1.0 mmol/L) elution solvent. The contents of iodine ion were determined using ultraviolet detection method so as to eliminate the interference of chloride ion. Under the optimized conditions, the whole analysis process was completed within 8 min. The detection limit of the method was 3.6 $\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviation (RSD, $n=8$) was 2.0%—8.9%. The recovery was between 94.9% and 106%. The simple operation and rapid analytical speed of the method made it is suitable for batch analysis and detection.

Keywords ultraviolet detection; ion chromatography; seawater; iodide ion

前言

碘(I)在自然界中分布广泛, 但含量较少, 其在地壳中含量为 0.003%, 均以化合物形式存在^[1]。碘是生命体中非常重要的元素。碘摄入量过低, 会引起碘缺乏病; 碘摄入量过高, 会引起高碘性甲亢和

智力下降^[2]。海水中碘含量能够反映某一区域内海水中基础碘营养水平, 为海洋农业、环境和地质调查提供重要信息。碘离子的分析方法有分光光度法^[3-4]、高效液相色谱法^[5]、气质联用法^[6]、电感耦合等离子体质谱法^[7]、离子色谱法^[8-10]等。其中离子色谱法近年来应用较为广泛, 其具有前处理简

收稿日期: 2016-03-15 修回日期: 2016-05-30

作者简介: 杨贤, 男, 工程师, 主要从事分析测试研究。E-mail: yx5854@163.com

单、选择性好、测定准确度和灵敏度高、测定离子浓度线性范围宽、分析速度快等优点^[11]。目前淡水中碘离子测定方法较为成熟,报道最多,但海水中碘离子测定方法报道较少,主要由于海水中盐类含量很高,对含量较低碘离子的测定影响较大。本文采用萃取柱和滤膜净化处理样品,选用高通量分析柱和保护柱,建立了紫外检测离子色谱法测定海水中碘离子的方法,通过海水样品分析验证,本方法的分析速度快、精密度和准确度较好、操作简单方便,适合批量海水样品的快速分析和海洋监测样品分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IC-2010 型离子色谱仪(日本东曹公司);自动进样器;在线脱气机;并联双柱塞泵;六通阀;柱温箱;抑制电导检测器;紫外检测器;TSKgel guard column Super IC-A HR 保护柱;TSKgel Super IC-HR 高性能分析柱;离子色谱工作站;萃取柱。

0.45 μm 微孔滤膜。碳酸钠、碳酸氢钠、碘酸钾均为优级纯。实验用水为高纯水。

1.2 色谱条件

淋洗液: Na_2CO_3 (3.5 mmol/L)- NaHCO_3 (1.0 mmol/L) 溶液;洗脱方式:梯度淋洗;流速:1.5 mL/min;再生模式:外加水电解抑制模式;进样量:30 μL ;柱温:40 $^\circ\text{C}$;峰面积定量。

1.3 样品预处理

海水中盐分含量很高,如果直接进样,样品中的大量阴阳离子会缩短阴离子分析柱的使用寿命,降低柱效,并干扰碘离子的测定。首先将样品用高纯水稀释 10~50 倍,然后用萃取柱进行预处理,去除杂质,经预处理的样品再经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后用离子色谱法测定。样品的色谱图见图 1(最后一个峰即为碘离子)。

2 结果与讨论

2.1 检测器的选择

常规的阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 等)用电导检测器均可测定,但 I^- 的检出限约为 100 $\mu\text{g/L}$,海水中 I^- 的平均浓度约为 50 $\mu\text{g/L}$,因此使用电导检测器很难检出海水中的碘。使用紫外检测器, I^- 在 226 nm 处有特征吸收峰,可大大提高灵敏度,检出限可达 10 $\mu\text{g/L}$ 以下,完全满足海水中 I^- 的检出需要,因此,选用紫外检测器测定 I^- 的含量。

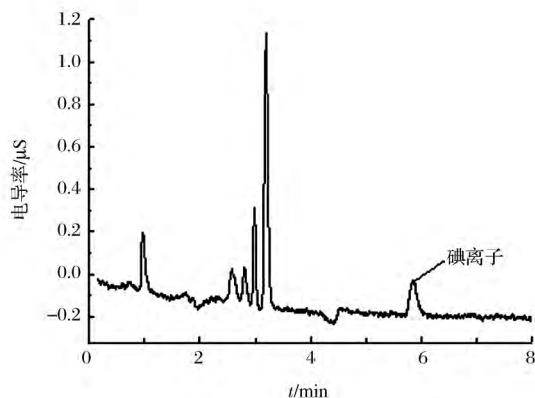


图1 海水样品的离子色谱图

Figure 1 A ion chromatogram of iodide ion in a seawater sample

2.2 色谱柱的选择

I^- 在碱性条件下以阴离子形式存在,可以采用高性能的阴离子分析柱进行分离测定。由于海水中 Cl^- 和 Na^+ 浓度高,而被测的 I^- 浓度低,即使溶液稀释后,仍需要高柱容量色谱柱。实验选择 TSKgel Super IC-HR 高容量阴离子分析柱。

2.3 淋洗液流速的选择

因流速和保留时间成反比,因此在不明显降低分离效率的前提下,适当增加流速来缩短保留时间。但是流速的增加受分析柱最大操作压力的限制,在其它色谱条件不变的情况下,分别采用流速为 1.0、1.2、1.5、1.8、2.0 mL/min 进行实验,综合考虑分离效率和灵敏度的相互影响,选择淋洗液流速为 1.5 mL/min,流速对峰面积影响的关系见图 2。

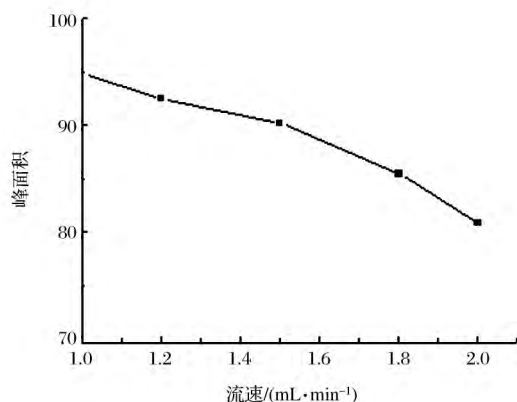


图2 流速对峰面积的影响

Figure 2 The effect of flow rate on peak area

2.4 线性关系、线性范围及检出限

配制系列浓度的标准溶液,每个浓度测定 3 次,取其峰面积的平均值,以峰面积为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标,建立标准工作曲线,线性关系、线性

范围如表 1, 线性相关系数 r 在 0.999 8 以上, 以信噪比 $S/N=3$ 计算出检出限为 $3.6 \mu\text{g/L}$ 。

表 1 方法的线性关系

Table 1 Linear relationship for the method

被测物 Analyte	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficients	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) Linear range	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) Limit of detection
I^-	$Y=0.058x-0.026$	0.999 8	5~5 000	3.6

2.5 实际样品精密度实验

选择不同地域海水样品 6 份, 首先稀释 10 倍, 经过预处理后, 在选定的色谱条件下进行分析, 分析结果见表 2。碘离子测定结果的相对标准偏差 (RSD) 在 2.0%~8.9%, 说明该方法精密度良好, 满足分析测试要求。

表 2 海水样品中碘的测定结果

Table 2 Analytical results of I^- in seawater samples ($n=8$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品编号 No.	测定值 Found						平均值 Average	RSD/ %
1 [#]	55.6	59.2	60.3	54.9	56.8	58.2	57.2	2.0
2 [#]	72.5	78.1	79.2	70.6	73.5	72.9	74.7	3.1
3 [#]	40.2	36.8	43.1	41.2	39.6	38.8	40.4	2.0
4 [#]	66.5	69.3	72.9	73.5	65.8	68.9	69.8	2.8
5 [#]	369	352	361	348	375	361	359.9	8.9
6 [#]	159	146	162	152	148	160	154.8	5.7

2.6 准确度实验

为了考察方法的可靠性, 对不同地域海水同时进行标准加入回收实验, 其测定结果见表 3。碘离子的加标回收率在 94.9%~106%, 满足海水检测加标回收率 80.0%~120% 之间的质量要求。

表 3 海水样品的加标回收实验

Table 3 Recovery tests of the method / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品编号 No.	平均值 Average	加标量 Added	测定值 Found	回收率/% Recovery
1 [#]	57.2	50	103.9	96.9
2 [#]	74.7	50	130.2	104
3 [#]	40.4	50	86.8	96.0
4 [#]	69.8	50	113.7	94.9
5 [#]	359.9	500	912.2	106
6 [#]	154.8	200	348.0	98.1

3 结语

本文建立了离子色谱法测定海水中碘离子的方法。方法经实际样品分析检验, 操作简便, 分析速度快, 选择性好, 准确度和精密度较好, 适合海水的批量检测和日常分析检测。

参考文献

- [1] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析: 第四分册[M]. 第四版. 北京: 地质出版社, 2011: 2.
- [2] 叶明立, 胡忠阳, 潘广文. 毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦[J]. 分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2011, 39(11): 1762-1765.
- [3] 孙洋, 李占清, 魏海英. 酸性红褪色分光光度法测定食盐中碘的含量[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2016, 6(1): 65-68.
- [4] 张慧芳, 郭探, 李权, 等. 双波长分光光度法同时测定溶液中的硝酸根和碘离子[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2011, 1(4): 24-28.
- [5] Schwehr K A, Santschi P H. Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 482(1): 59-71.
- [6] Kishan R N, Archana J, Verma K K. Liquid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of bromate, iodate, bromide and iodide in high-chloride matrix[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1148(2): 145-151.
- [7] 沈璐佳. 电感耦合等离子体质谱法同时测定矿泉水中痕量溴和碘[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2012, 2(4): 31-34.
- [8] 林立, 王海波, 史亚利. 二维离子色谱法同时测定环境水样中的碘离子、硫氰酸根和高氯酸根[J]. 色谱 (Chinese Journal of Chromatography), 2013, 31(3): 281-285.
- [9] 钟志雄, 李攻科. 海产品中氟、溴、碘与硫的电导-紫外串联检测离子色谱法分析[J]. 分析测试学报 (Journal of Instrumental Analysis), 2009, 28(5): 572-575.
- [10] 陈晓青, 钟付金, 张树朝, 等. 离子色谱法测定拜尔法铝酸钠溶液中有有机酸和无机阴离子[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2007, 26(6): 1-5.
- [11] 张明星, 李华昌, 于力, 等. 离子色谱抑制电导法测定铜氨浸出液中氯离子[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2010, 30(12): 44-47.