

脉冲安培检测 – 离子色谱法测定牛奶中的微量碘离子

钟乃飞¹ 曾雪灵² 叶明立² 朱岩^{*,3}⁽¹⁾ 桂林理工大学化学与生物工程学院 桂林 541004;² 戴安中国有限公司杭州实验室 杭州 310028; ³ 浙江大学化学系 杭州 310028)

摘 要 以硝酸作淋洗液, 选用亲水性较强的 AS11 分离柱, 脉冲安培检测的方式测定了日常食用的鲜牛奶中的微量碘离子。在 0.005 ~ 1.0 mg/L 范围内, 碘离子的浓度 X 与对应的色谱峰面积 Y 呈良好的线性关系, 碘离子的线性方程为: $Y=0.1112X-0.2490$; $r=0.9993$; 峰面积和保留时间的 RSD 值分别为 0.971% 和 0.145%。检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$, 选用脉冲安培检测法测定了牛奶中低于 100 $\mu\text{g/L}$ 的微量碘, 回收率大于 89.08 %。

关键词 离子色谱; 脉冲安培检测; 牛奶; 碘

中图分类号 O657

Determination of Micro Amounts of Iodide in Dairy by Ion Chromatography with Pulsed Amperometric Detector

Zhong Naifei¹, Zeng Xueling², Ye Mingli², Zhu Yan^{*,3}⁽¹⁾ College of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, 541004, China;² Dionex China Research and Application Center Hangzhou Lab, Hangzhou 310028, China;³ Zhejiang University Chemistry Department, Hangzhou 310028, China)

Abstract A method is developed for the determination of micro amounts of iodide in dairy products by ion chromatography with pulsed amperometric detector. The dilute HNO_3 solution was used as eluent and hydroxide column IonPac AS11 was selected. In the range of 0.005~0.1 mg/L, the concentration of iodide was linear with its peak area, and the regression equation was $Y=0.1112X-0.2490$; $r=0.9993$. The RSDs of peak area and retention time were 0.971% and 0.145%. The detection limit of iodide was 0.02 $\mu\text{g/L}$. The pulsed amperometric detector was used in the determination of micro amounts of iodide ($< 100\mu\text{g/L}$) in dairy samples, and a recovery of 89.08 % is achieved.

Key words Ion chromatography; Pulsed amperometric detection; Dairy iodide

碘离子是人的身体和智力发展必需的微量元素之一。碘的缺乏或过量摄入都会使人的甲状腺功能紊乱, 影响身体和智力发展。I⁻ 在甲状腺激素的合成中是很重要的, 这种激素能控制人体新陈代谢过程的速度, 防止甲状腺肿, 必要时需要在饮食中增加碘的含量^[1]。因此环境和食品中碘含量的测定引起了人们的广泛关注。

目前测定碘离子的常用方法有分光光度法^[2,3]、化学发光法^[4]、示差脉冲溶出伏安法^[5]、催化荧光法^[6]、离子选择电极法^[7-10]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法^[11]、间接原子吸收法^[12,13]、气相色谱法^[14]和反相离子对色谱法^[15]等^[16,17]。但是这些方法操作复杂, 检出限高且易受样品基体的干扰。离子色谱脉冲安培检测法测定牛奶中痕量碘化物具有快速、灵敏度高、精密度好的特点, 检测

时只需将牛奶样品沉淀蛋白、脱去脂肪即可直接进样, 减少了碘化物的损失, 使检测结果准确可靠。

我们以硝酸作淋洗液, 用离子色谱法(电化学检测器: 脉冲安培检测方式)分离测定了牛奶中的碘, 获得了 0.02 $\mu\text{g/L}$ 的低检测限。测定了日常食用的鲜牛奶中的微量碘离子, 在样品中加入 3.0% 醋酸溶液去除蛋白质, 离心分离后取上清液过 0.22 μm 滤膜和 OnGuard II RP 柱后进样, 获得了较高的回收率。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: ICS-1500 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司), IonPac AS11 分离柱, IonPac AG11 保护

收稿日期: 2010-11-01

基金资助: 本文系国家自然科学基金(No.20775070); 浙江省自然科学基金(R4080124, Y4090104); 浙江省钱江人才计划(No.2008R10028)资助项目

作者简介: 钟乃飞(1987-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事离子色谱方法开发

柱, ED40 电化学检测器(脉冲安培检测方式), 用 Chromeleon 6.8 色谱工作站记录并分析数据。

试剂: 试剂均为优级纯或分析纯, 实验用水全部为 Milli-Q 水 ($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), 过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜以除去颗粒物。100 mg/L 的 I^- 标准储备溶液: 称取 0.1308g KI(分析纯), 溶于 Milli-Q 水中稀释至 1.0 L。其他浓度的 I^- 标准溶液用储备溶液稀释成相应的 I^- 标准溶液。当天使用, 当天稀释配制。

1.2 色谱条件

采用等度淋洗方法。淋洗液为 50.0mmol/L HNO_3 , 流速 1.0mL/min 。脉冲安培检测器工作电极为 Ag 电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 进样量为 $50.0\mu\text{L}$, 以保留时间定性, 峰面积定量。电化学检测器的波形条件: $0.00\text{S}, 0.10\text{V}; 0.20\text{S}, 0.10\text{V}$, 积分开始; $0.90\text{S}, 0.10\text{V}$, 积分结束; $0.91\text{S}, -0.80\text{V}; 0.93\text{S}, -0.30\text{V}; 1.00\text{S}, -0.30\text{V}$ 。

1.3 样品前处理

牛奶样品购自本地超市, 称取 15g 牛奶于 25 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL 3.0% 醋酸沉淀蛋白, 超声 10 分钟后 80°C 水浴加热 20 分钟。将混合液转移至离心管中, 以 4000r/min 转速离心 20 min, 取上清液过 $0.22\mu\text{m}$ 的尼龙滤膜, 最后将清液过 RP 前处理小柱(美国 Dionex)后直接进样分析。加标样品的处理方法相同。

1.4 碘离子标准溶液配制

移取碘离子标准储备液 1.0 mL, 置于 100 mL 的容量瓶中, 用超纯水稀释到刻度, 该溶液中碘离子的浓度为 1.0mg/L 。

分别取上述溶液 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00mL 于 5 个 10 mL 容量瓶中定容至刻度, 获得碘离子标准溶液系列。

2 结果和讨论

2.1 色谱柱的选择

碘离子的离子半径较大, 疏水性强, 属于易极化的无机阴离子, 对阴离子交换固定相的亲合力较强, 用一般的分离柱测定, 峰宽而且易拖尾, 并且难以洗脱, 需在淋洗液中加入有机溶剂以缩短保留时间和改善峰形。而选用亲水性较强的 AS11 分离柱, 淋洗液中勿需加入有机溶剂, 可在 11min 内完成一次测定。AS11 分离柱是适宜于氢氧化钠淋洗液的分离

柱, 因此, 在测定前需要用去离子水清洗分离柱至中性, 然后用硝酸淋洗液平衡后, 进样分析。如果分离柱的柱效开始下降, 可以用浓度较大的硝酸进行清洗。分离柱使用后用去离子水洗至中性, 用氢氧化钠淋洗液保存。

2.2 检测方式的选择

由于银工作电极在检测碘离子时, 样品中的碘离子与电极表面的银形成碘化银沉淀, 因此, 用直流安培检测时, 工作电极容易中毒, 需要经常清洗工作电极。采用脉冲安培检测可提高检测的重复性, 增加工作电极的使用次数, 并且脉冲安培检测器还可使 I^- 峰之后的负峰变得很小, 但是用脉冲安培检测器需要用超滤或 Onguard-RP 前处理柱处理以除去分子量大于 1 万的成分。

2.3 方法的线性范围、相关系数、检出限

在该色谱条件下, 碘离子浓度(X)在 $0.005\sim 0.1\text{mg/L}$ 范围内与峰面积(Y)有良好的线性关系, 线性方程为: $Y=0.1112X-0.2490$, $r=0.9993$ 。图 1 为标准样品色谱图。

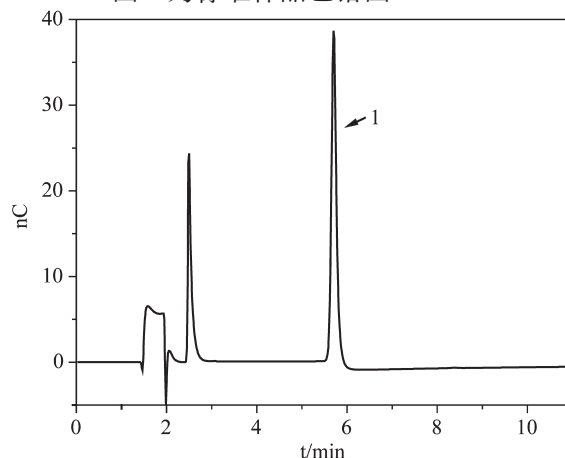


图 1 0.05mg/L 碘离子标准样品色谱图(1-碘离子)

以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算方法的检测限为 $0.02\mu\text{g/L}$, 低于一些文献报道中的碘离子的检测限 ($0.31\mu\text{g/L}$), 以 10 倍信噪比 ($S/N=10$) 为定量限, 碘离子的最小定量浓度为 $0.07\mu\text{g/L}$ 。

2.4 方法的精密度与回收率

取含 0.01mg/L 碘离子的标准溶液, 连续进样 7 次, 峰面积和保留时间的 RSD 值分别为 0.971% 和 0.145%。

对牛奶样品中碘离子进行加标回收试验, 碘离

(下转第 95 页)

参考文献

- [1] F. Calbiani, M. Careri, L. Elviri, A. Mangia, I. Zagnoni, J. Chromatogr. A 1058 (2004) 127
- [2] F. Calbiani, M. Careri, L. Elviri, A. Mangia, L. Pistara, I. Zagnoni, J. Chromatogr. A 1042 (2004) 123
- [3] V. Cornet, Y. Govaert, G. Moens, J. Van Loco, J.M. Degroodt, J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 639
- [4] L. Di Donna, L. Maiuolo, F. Mazzotti, D. De Luca, G. Sindona, Anal. Chem. 76 (2004) 5104
- [5] V. J. Barwick, L. R. Ellison, S. J. Laey, C. R. Mussell, C. L. Lucking, J. Sci. Food Agric. 79 (1999) 1190.
- [6] Luciana Bolzoni, Mirella Bandini, Industria conserve. 79 (2004)-319
- [7] Yan Zhang, Hai-Long Wu, A-Lin Xia, Qing-Juan Han, Hui Cui, Ru-Qin Yu, Talanta 72 (2007) 926

(上接第 87 页)

子的加标浓度为 0.01、0.04、0.10mg/L, 所得加标回收率为 92.46%、89.08%、98.27。图 2 为牛奶样品色谱图。

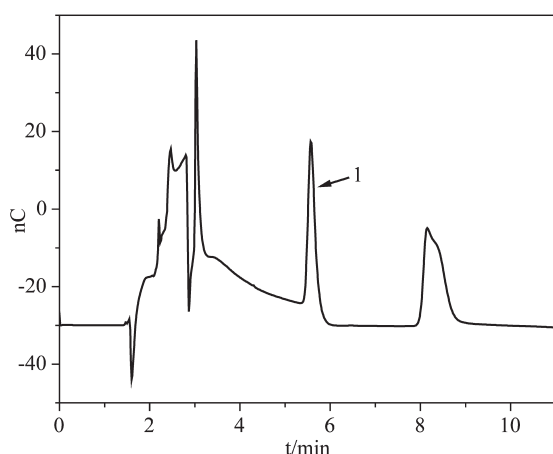


图 2 实际样品色谱图(1- 碘离子)

3 结论

经上述实验证明, 离子色谱脉冲安培检测法测

定牛奶中痕量碘离子的检出限、线性范围、精密度、准确度、回收率均符合要求, 可以用于检测工作。

参考文献

- [1] 李秋香. 中国热带医学, 2005, 5(2): 390-391
- [2] 吕明玉, 刘绍璞. 分析测试学报, 2001, 20(3): 35
- [3] 游新奎. 深圳大学学报(理工版), 1998, 15(4): 69
- [4] 韩鹤友, 何治柯. 分析科学学报, 1999, 15(4): 318
- [5] 方宾, 方惠群. 分析化学, 1997, 25(1): 59
- [6] 冯素玲, 陈红. 理化检验-化学分册, 1997, 33(8): 358
- [7] 袁兆岭. 临沂师范学院学报, 2001, 23(6): 34
- [8] 李吉学. 化学传感器, 1996, 16(2): 142
- [9] Tommaso R. I. Cataldi. Alessandra Rubino Rosanna Ciriello, Anal Bioanal Chem (2005) 382: 134-141
- [10] Trésor Kimbeni Malongo, St é phanie Patris, Pascale Macours, Talanta 76 (2008) 540-547
- [11] 范哲峰. 分析科学学报, 1999, 15(4): 309
- [12] 王光明, 陈斌. 理化检验-化学分册, 1994, 30(5): 270
- [13] 朱铿, 迟锡增. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(6): 105
- [14] 崔仙舟, 王中柱. 海洋与湖沼, 1995, 26(6): 673
- [15] 张晓彤, 云自厚. 色谱, 1997, 15(1): 57
- [16] 梁立娜, 蔡亚岐, 牟世芬. 分析试验室, 2005, (11)
- [17] K. Ito, J. Chromatogr. A 830 (1999) 211