离子色谱法测定饱和卤水中痕量碘离子

韩 静[1,2] 梁立娜[1] 牟世芬[1] 蔡亚岐*[1] 鲁毅强[2]
[1] (中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)
[2] (北京科技大学化学系, 北京 100083)

摘 要 建立了一种在线样品预处理、脉冲安培检测饱和卤水中痕量 I^-的离子色谱新方法。进样体积为 50 μL,选用 Cryptand C1浓缩柱富集 I^-,并用 10 mmol/L NaOH洗脱样品中的基体 Cl^-。用 0.5 mmol/L NaOH将 I^-从浓缩柱转移到保护柱柱端。用 IonPac AS20阴离子交换柱, 25 mmol/L NaOH淋洗分离,结合脉冲安培银工作电极检测。I^-检出限为 0.07 μg/L (3倍基线噪音); I^-在 5～1000 μg/L范围内具有良好的线性关系 (r=0.9995)。50 μg/L的 I^-溶液连续进样 9次,峰高相对标准偏差 (RSD)为 1.0%。

关键词 饱和卤水, I^-, 离子色谱, 脉冲安培

1 引 言

氯碱工业采用电解饱和 NaCl溶液的方法来制取 NaOH、Cl_2和 H_2,并以它们为原料生产一系列化工产品。氯碱工业的产品除应用于化学工业本身外,还广泛应用于轻工业、纺织工业、冶金工业、石油化学工业。目前氯碱工艺主要有离子膜法、隔膜法及水银法,另有少量苛化法。其中离子膜法能耗低,产品纯度高,污染小,操作成本低,是氯碱工业的发展方向。离子膜法一般要求原料卤水中 I^-浓度低于 0.1 mg/L,因为卤水中的 I^-会损害离子膜,缩短膜的使用寿命。因此对饱和卤水中痕量 I^-的准确及时定量具有重要的现实意义。

测定 I^-的常用方法有分光光度法[1～3]、示差脉冲溶出伏安法[4]、离子选择电极法和气相色谱法等。这些方法操作复杂,检出限高且易受样品基体的干扰。近年来,高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测器 (HPAEC-PAD)联用测定 I^-的方法被广泛应用[5～7]。该方法具有选择性好、灵敏度高等优点,但是却不能直接应用于饱和卤水中痕量 I^-的测定。饱和卤水中 Cl^-的浓度约为 160 g/L,而 I^-的浓度仅为 μg/L数量级。将饱和卤水稀释后进样会降低 I^-的浓度使其分析成为不可能。而直接进样,大量存在的 Cl^-既可能导致色谱柱过载,也会使 Ag工作电极中毒,严重影响 I^-的测定。

本研究首次采用 Cryptand C1浓缩柱在线去除卤水基体中大量存在的 Cl^-,而后将痕量 I^-转移至 IonPac AS20分析柱分离,脉冲安培银工作电极检测。方法成功用于分析饱和卤水中 μg/L数量级的 I^-。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ICS-2500型离子色谱仪 (美国 Dionex公司),包括 GS50四元梯度泵, LC30柱温箱,以及配备有 Ag工作电极、复合 pH-Ag-AgCl参比电极和作为检测池体的钛对电极的 ED50A电化学检测器; AS自动进样器 (具备 Sample Prep功能,用于进样的注射器体积为 250 μL;用于转移 10 mmol/L NaOH溶液的注射器体积为 5 mL);色谱数据采集和处理采用 Chromeleon 6.8色谱工作站。

所有实验用水均为电阻率 18.2 MΩ·cm的去离子水 (Milli-Q)。优级纯 KI和 NaCl均购自北京化学试剂公司。

2.2 实验条件及实验流程

实验选用 Cryptand C1浓缩柱结合 AS自动进样器富集 I^-,并洗脱高浓度样品基体 Cl^-,而后用 IonPac AS20阴离子交换柱分离,脉冲安培银工作电极检测。IonPac AS20阴离子交换柱包括 IonPac

2007-07-25收稿; 2007-09-13接受
本文系国家重点基础研究计划 (973) (No. 2003CB415001)和中国科学院重要方向性项目 (No. KZCX3-S-SW-432)
* E-mail: caiyaqi@rcees.ac.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

AS20分离柱 (250 mm ×2 mm i.d.)和 IonPac AG20保护柱 (50 mm ×2 mm i.d.)。以 NaOH为淋洗液,流速为 0.25 mL/min。检测池置于柱温箱内,温度控制为 30 ℃。进样体积为 50 μL。以峰高定量。电化学检测器的检测波形条件: 0.00 s, - 0.10 V; 0.20 s, - 0.10 V,积分开始; 0.90 s, - 0.10 V,积分结束; 0.91 s, - 0.60 V; 0.93 s, - 0.30 V; 1.00 s, - 0.30 V。

实验装置和流程如图 1所示。(1)AS自动进样器进样 (速度设为 3), I^-和基体离子进入 Cryptand C1柱,而后 AS自动进样器转移 0.4 mL 10 mmol/L NaOH 冲洗该浓缩柱 (速度设为 1),降低 Cryptand C1浓缩柱的容量,将保留比较弱的 Cl^-去除,达到基体分离的目的。在进样和去除 Cl^-的过程中,六通阀均处于 Load状态。(2)六通阀切换到 Inject状态, GS50泵泵入 0.5 mmol/L NaOH淋洗液冲洗浓缩柱 10 min, I^-从 Cryptand C1柱上洗脱下来,被富集在 AG20保护柱上,完成了 I^-的转移过程。(3)将淋洗液浓度提高到 25 mmol/L,使 I^-在 20 min内完成在 AS20柱上的分离。(4)将淋洗液浓度提高到 100 mmol/L并保持 2 min,冲洗 AS20色谱柱中的强保留组分并使 Cryptand C1柱容量增大,为下次进样准备条件。

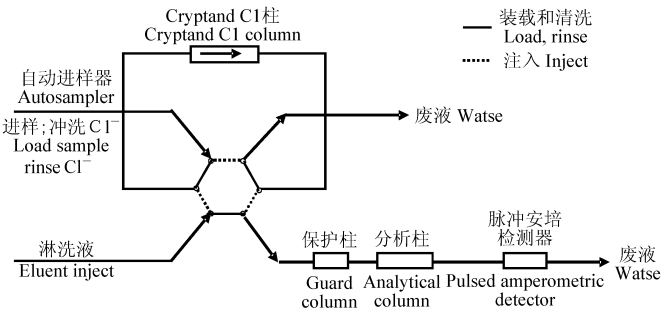

图 1 I^-预富集和分离装置图

Fig. 1 Diagram of preconcentration and separation of iodide

3 结果与讨论

3.1 Cryptand C1浓缩柱的工作原理及条件选择

Cryptand C1浓缩柱的填料为带有螯合物大环配合基的树脂,柱容量随淋洗液浓度和阳离子种类而变化。淋洗液中阳离子的浓度越高,该浓缩柱的容量越大;对于 Li, Na和 K 3种大小不同的离子,在相同浓度下,浓缩柱的容量随离子半径的增大而增大[8]。基于 Cryptand C1浓缩柱的这种特点,可以用高浓度的淋洗液冲洗浓缩柱,使其容量达到最大,而后装载样品,此时,样品中的所有离子均应保留在浓缩柱上。而后用较低浓度的淋洗液冲洗浓缩柱,降低浓缩柱的容量,使样品中的弱保留离子被洗脱,而强保留离子仍然保留在浓缩柱上。进一步用更低浓度的淋洗液冲洗浓缩柱,使浓缩柱的容量基本为 0,此时,样品中的强保留离子也被洗脱,实现样品基体中弱保留干扰离子和强保留待测离子的分离,达到基体消除的目的。文献[9]报道了用 Cryptand C1浓缩柱富集饮用水中痕量 $HClO_4$的方法。基于 I^-与 $HClO_4$在疏水性和保留行为方面的相似性,研究了利用 Cryptand C1浓缩柱富集饱和卤水中痕量 I^-并将消除基体 Cl^-的方法。

螯合树脂的动力学性能一般较常规树脂差,由此导致的低效通常会和它们的高选择性相互抵消。为了达到最佳的柱效和捕获能力,通常需要对一系列参数进行考察。本实验中为达到基体分离的最优效果,对洗脱液的体积和浓度进行优化;同时优化转移 I^-所需的洗脱液浓度和时间,以实现 I^-的快速有效浓缩和洗脱。

3.1.1 基体消除所需洗脱液的体积和浓度的选择 洗脱液是稀 NaOH溶液,用来将强亲水性的基体 Cl^-洗脱至废液。疏水性的 I^-则继续保留在 Cryptand C1柱上,达到与基体分离的效果。

研究了洗脱液 NaOH溶液浓度的影响。洗脱液浓度太低,则可能会使 I^-同时洗脱,造成 I^-测定灵敏度下降;洗脱液浓度太高,则 Cl^-难以从浓缩柱上洗脱下来,影响下一步 I^-的分离和测定。实验分别考察了 5～20 mmol/L NaOH溶液做洗脱液对 Cl^-的冲洗效果和对 I^-保留的影响,结果如图 2所示。当 NaOH洗脱液浓度为 10 mmol/L时,峰形最好,灵敏度最高。当 NaOH洗脱液浓度降低到 5 mmol/L时,由于较低的 NaOH使浓缩柱柱容量降低,在洗脱 Cl^-的过程中导致部分 I^-的同时洗脱,灵敏度降低。15和 20 mmol/L NaOH洗脱液得到的谱图峰形较差,而且灵敏度低,可能的原因是较高浓度的 NaOH使浓缩柱的容量增大,在下一步 I^-的洗脱转移过程中, I^-难以迅速完全转移至 AG20保护柱上。故本实验

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

将 NaOH洗脱液浓度选为 10 mmol/L。

实验还考察了洗脱液体积对 I^-峰高的影响。如图 3所示,随冲洗体积的增大,I^-峰高下降,灵敏度降低。其原因在于冲洗体积增加,部分 I^-被从浓缩柱上冲洗下来。但是当冲洗体积太小时,Cl^-难以全部从浓缩柱上洗脱,影响 I^-的色谱峰形。本实验选择冲洗体积 0.4 mL。

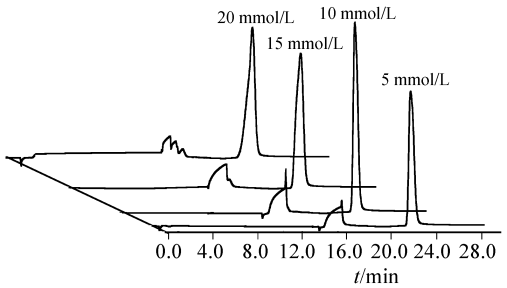

图 2　以不同浓度 NaOH洗脱 I^-(1 mg/L)的色谱图

Fig 2　Chromatograms of iodide (1 mg/L) with NaOH of different concentration as rinse solution

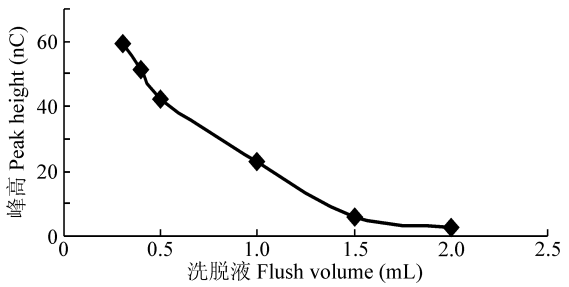

图 3　洗脱液体积对 I^-(1 mg/L)峰高的影响

Fig 3　Effect of the rinse volume on peak height of iodide (1 mg/L)

3.1.2　转移 I^-所需洗脱液浓度和时间的选择　将 I^-从 Cryptand C1浓缩柱转移到 AS20分析柱所需洗脱液为浓度较低的 NaOH溶液,既要保证 I^-从 Cryptand C1柱上洗脱下来,又要保证 I^-在保护柱的柱端形成一个很窄的环带,不会拓展。

因较低浓度的 NaOH在手工配制过程中容易引入碳酸盐的污染,本实验配制了 10 mmol/L NaOH溶液与水按一定比例混合成为转移 I^-所用的 NaOH溶液。转移 I^-的 NaOH浓度为 0.5 mmol/L。Cryptand C1柱容量随淋洗液中 Na^+浓度的降低而减小。当 NaOH浓度为 0.5 mmol/L时,该浓缩柱的柱容量近乎为 0,所以 I^-可以从 Cryptand C1柱上迅速洗脱下来,被转移到 AG20保护柱上。由于 NaOH淋洗液浓度比较低,在 AS20浓缩柱上对 I^-几乎没有洗脱作用。所以,I^-被富集在 AG20保护柱柱端,完成了 I^-从 Cryptand C1到 IonPac AG20的转移过程。

本实验考察了不同转移时间对 I^-保留行为的影响。如图 4所示,转移时间为 8 min时,I^-峰形差,灵敏度低;转移时间为 10 min和 12 min时,峰形类似,峰高相同,证明在大于 10 min时 I^-能够完全转移。故选择 10 min作为转移 I^-时间。

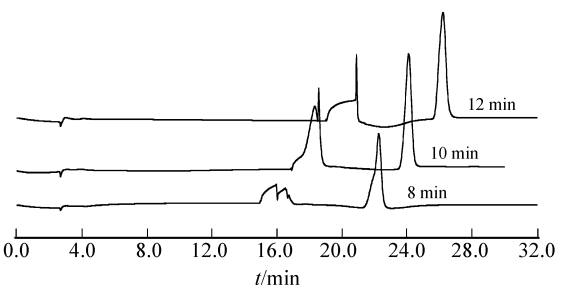

图 4　转移时间对 I^-色谱峰 (1 mg/L)的影响

Fig 4　Effect of transfer time on the chromatogram of iodide (1 mg/L)

3.1.3　I^-最佳捕获效能　为了使痕量的 I^-能完全捕获在 Cryptand C1浓缩柱上,需要在进样之前使浓缩柱有较高的柱容量。Cryptand C1柱容量由阳离子的种类和浓度决定,所以 NaOH淋洗液浓度越高,含有的 Na^+浓度越高,浓缩柱的柱容量就越大。在实验的最后将淋洗液 NaOH浓度提高,既可以使 AS20分析柱上可能存在的强保留组分洗脱,又可以增大浓缩柱柱容量,为下次进样准备条件。

实验分别研究了 50～200 mmol/L NaOH淋洗液对浓缩柱效能的影响。随淋洗液浓度的增加,峰高略有增加;但是当淋洗液浓度大于 100 mmol/L时,峰高几乎不变,故本实验选择 100 mmol/L NaOH。此时 Cryptand C1柱已基本具有最佳捕获效能,可以将 I^-完全捕获。

3.2　色谱条件的选择

分离 I^-常用的方法为液相色谱法和离子色谱法,这两种方法或者在淋洗液中加入两性离子改性使 I^-得到很好的分离,或者使用离子色谱直接分离 I^-。为缩短 I^-的柱上保留时间,可采用 $NaClO_4$[10]和 Na_2CO_3或 Na_3PO_4缓冲溶液并辅以有机改性剂[11]为淋洗液。但上述淋洗液的试剂纯度对电化学检测基线噪音的影响较大,而且排放出有毒废液污染环境。HNO_3也是常用的离子色谱法分离 I^-的淋洗液[12]。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

本实验采用 Cryptand C1浓缩柱,以 NaOH为洗脱液。考虑到该基体消除浓缩系统与分离系统的兼容性,实验最好采用能兼容 OH^-淋洗液的色谱柱来分离 I^-。此外,I^-为强疏水性离子,为使其尽快洗脱,必须要采用强亲水性的阴离子交换柱。本实验选择了 IonPac AS20色谱柱为分离柱,采用适当浓度的 NaOH溶液淋洗,可使具有较强疏水性的 I^-在 20 min内实现分离。

实验分别考察了 25、27.5和 30 mmol/L 3种浓度 NaOH淋洗液对 I^-保留行为和分离效果的影响。随淋洗液浓度的增加,保留时间提前,灵敏度提高,但是受负峰影响。故本实验选择 NaOH淋洗液浓度为 25 mmol/L。

I^-的检测方法通常有紫外法和电导法。电导法测定 I^-的检出限通常较高;紫外检测器测定饱和卤水中痕量 I^-时,大量的残留 Cl^-干扰 I^-的分离,使 I^-峰形改变,不能准确定量。因此,电导和紫外检测器均不适合于测定饱和卤水中的痕量 I^-。安培检测器对 I^-的检测灵敏度高,选择性好。尤其随着检测电位的不断优化,其检测的重现性也不断提高,逐渐成为测定 I^-的重要检测器[13,14]。本实验选择脉冲安培检测器,I^-的检出限达 0.07 μg/L (50 μL进样,3倍基线噪音)。

3.3 检出限、线性范围和精密度

配制含有不同浓度 I^-的饱和卤水标准工作溶液,在选定的色谱条件和电位检测波形下考察了方法的检出限、精密度和线性范围。线性范围:5～1000 μg/L;线性方程:$y = 38.56x + 0.38$ (峰高定量);线性相关系数:r = 0.9995;检出限 ($S/N = 3$)为 0.07 μg/L。

配制含 I^- 50 μg/L的饱和卤水溶液连续进样9次,峰高相对标准偏差 (RSD)为 1.0%。

3.4 样品分析

图 5为含 50 μg/L I^-的饱和卤水溶液的分离谱图。从图中可以清楚的观察到 I^-的峰。虽然在样品中,Cl^-的含量大约为 I^-含量的 300万倍,但是并没有对 I^-的测定产生影响。I^-前面的峰应该为残留的基体 Cl^-的峰。

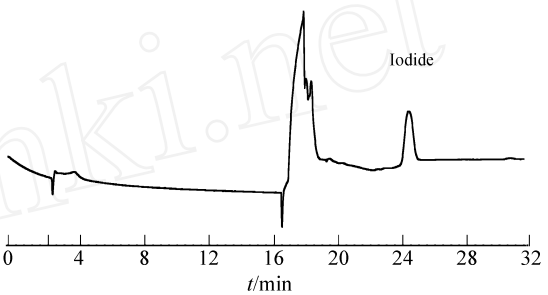

图 5 饱和卤水中 50 μg/L I^-色谱图

Fig 5 Chromatogram of 50 μg/L iodide in saturated brine

方法具有灵敏、快速,可操作性强的特点,克服了基体高浓度离子的干扰,具有较强的实际应用价值。

References

1 Walliams W J. *Handbook of Anionic Determination* (阴离子测定手册). Translated by Qu Chang-Ling (曲长菱), Qi Da-Yong (齐大勇), Chen Le-Tian (陈乐恬). Beijing (北京): Metallurgical Industry Press (冶金工业出版社), **1987**: 506

2 Editorial Board for Colorimetric Analysis in Inorganic Application. *Colorimetric Analysis in Inorganic Application*. Tokyo: Kyoritsu Press, **1974**: 50

3 Foster D S. *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis Nonmetals*. New York: John Wiley & Sons, **1981**: 290

4 Curtis A R, Hamming P. *J. Assoc off Anal Chem.*, **1982**, 65: 20～25

5 Mo Shu-Min (墨淑敏), Liang Li-Na (梁立娜), Cai Ya-Qi (蔡亚岐), Mou Shi-Fen (牟世芬), Wen Mei-Juan (温美娟). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), **2006**, 25(1): 105～108

6 Mo Shu-Min (墨淑敏), Liang Li-Na (梁立娜), Cai Ya-Qi (蔡亚岐), Mou Shi-Fen (牟世芬), Wen Mei-Juan (温美娟). *Rock and mineral analysis* (岩矿测试), **2006**, 25(2): 122～124

7 Liang Li-Na (梁立娜), Cai Ya-Qi (蔡亚岐), Mou Shi-Fen (牟世芬). *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析试室), **2005**, 24(11): 66～68

8 http://www.dionex.nl/en-us/columns_accessories/lcools/conc/cons9269.html

9 Wagner H P, Pepich B V, Pohl C, Later D, Joyce R, Srinivasan K, Thomas D, Woodruff A, DeBorba B, Munch D J. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1118: 85～93

10 Hu W Z, Yang P J, Hasebe K, Haddad P R, Tanaka K. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 956: 103～107

11 ITO K. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 830: 211～217

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

12 Dai J L, Zhu Y G, Zhang M. *Environ. Chem.*, **2004**, 23(3): 351～352
13 Rohrer J S. *Application Update* 122, Dionex Corporation, **1998**
14 Fang Rong(方　容), Yu Xiao-Lin(余小林), Zhong Zhan-Huan(钟展环). *Chinese J. Chromatogr* (色谱), **1994**, 12(2): 150～151

Determination of Trace Iodide in Saturated Brine Using Ion Chromatography

Han Jing[1,2], Liang Li-Na[1], Mou Shi-Fen[1], Cai Ya-Qi[*1], Lu Yi-Qiang[2]
[1] (*The State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100085)
[2] (*Department of Chemistry, Beijing University of Science and Technology, Beijing* 100083)

Abstract A new method was developed for the determination of iodide in saturated brine by ion chromatography with pulsed amperometric detection and in-line pretreatment. IonPac Cryptand C1 column was used to concentrate iodide from 50 μL sample volume, which was subsequently rinsed with 10 mmol/L NaOH to remove interfering chloride. The iodide was elute from the concentrator by 0.5 mmol/L NaOH and on the head of the AG20 guard column. The separation of iodide was achieved on an IonPac AS20 column with 25 mmol/L NaOH as eluent. The detection limit of iodide was 0.07 μg/L (50 μL injection, signal-to-noise ratio of 3) and the linear range of the calibration curve of peak height vs analyte concentration was from 5.0 μg/L to 1000 μg/L. Relative standard deviations (RSD) of the peak height for 0.05 mg/L iodide was 1.0% (n=9).

Keywords Saturated brine, iodide, ion chromatography, pulsed amperometric detection
(Received 25 July 2007; accepted 13 September 2007)

第十三届全国普通高等院校分析化学研究会(第一轮通知)

扬州大学化学化工学院筹办的第十三届全国高等院校(地方高校)分析化学研究会定于 2008年 7月下旬在风景秀丽的历史文化名城 -扬州召开。会议邀请部分著名专家学者做大会报告,将就我国分析化学教学改革和人才培养等方面的内容进行学术交流和讨论,热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

1 征文范围

凡属于分析化学及相关学科新理论与新技术在教学方面的应用、教学改革与研究、专业建设、课程建设和教育教学等领域中的研究论文(尚未公开发表)均为本次大会的征文范围。

2 征文要求

作者通过电子邮件或直接网上提交篇幅为两页的论文详细摘要(MS Word)。文稿纸型为 B5,在联系人的右上角标注星号,口头报告人的姓名标注下划线。全文不超过 2页(含图表)。送交论文摘要时,请同时用另一单独页面提供稿件联系人的电话、传真、详细通讯地址和 E-mail地址。

应征论文电子稿请发送至: fenxi@yzu.edu.cn或 xszhu@yzu.edu.cn或者直接上传到 http://ac.yzu.edu.cn。截稿日期为 2008年 6月 20日。

3 会议组委会联系人及地址:

联 系 人: 朱霞石、徐琴

联系地址: 江苏省扬州大学瘦西湖校区,邮编: 225002

Tel: 0514-87972034　　Fax: 0514-87975244

E-mail: fenxi@yzu.edu.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net