

国产离子色谱安培检测器快速测定废水中碘离子含量

施超欧^{1*}, 赵晓含¹, 李泳谊¹, 李晓¹, 张业平²

(1.华东理工大学 化学与分子工程学院 分析测试中心, 上海 200237; 2.通用(深圳)仪器有限公司, 广东 深圳 518038)

摘要: 目前国内利用离子色谱法测定水中碘离子含量的多数报道是利用进口仪器如 Thermo 和 Metrohm, 鲜有利用全套国产仪器进行水中碘离子含量的测定, 特别是国产脉冲安培检测器并没有相关报道。将在 Thermo ICS5000+ 离子色谱仪上开发的快速测定水中碘离子色谱条件应用到全套国产离子色谱仪-安培检测器上进行方法学验证实验。结果表明: I⁻ 在 5 μg/L~100 μg/L 的浓度范围内线性关系良好, 相关系数达到 0.9998 以上, 进样量 100 μL 时检出限为 1.03 μg/L, 定量限为 3.42 μg/L (3S/N), 进样重复性良好, 加标回收率在 93 %~99.4 %之间。检出限和测定下限仅为国标抑制-电导法的 1/5 左右, 符合国家标准, 能够满足 I⁻ 的低浓度检测, 为国产仪器的推广应用提供一个可行的方案。

关键词: 国产离子色谱仪;脉冲安培检测;碘离子;快速柱

A domestic ion chromatography with amperometric detector for rapid determination of iodide ion content in wastewater

Shi Chaoou¹, Zhao Xiaohan¹, Li Yongyi¹, Li Xiao¹, Zhang Yeping²

(1. Analysis and Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237; 2. General Instrument (ShenZhen) co.,ltd, Shenzhen 518038)

Abstract: At present, most domestic reports on the use of ion chromatography to determine the content of iodide in water are the use of imported instruments such as Thermo and Metrohm. There are few domestic instruments used to determine the content of iodide in water, especially domestic pulsed amperometric detectors, and there is no relevant report. The chromatographic conditions for the rapid determination of iodide ion in water developed on the Thermo ICS5000+ ion chromatograph were applied to a full set of domestic ion chromatograph-ampere detectors for methodological verification experiments. The results show that the iodide ion has a good linear relationship in the concentration range of 5 μg/L~100 μg/L, the correlation coefficient is above 0.9998, the LOD is 1.03 μg/L when the injection volume is 100 μL, and the

LOQ is 3.42 $\mu\text{g/L}$ (3S/N), the sample injection repeatability is good, and the recovery rate of standard addition is between 93 % and 99.4 %. The LOD and the LOQ are only about 1/5 of the national standard suppression-conductivity method, which meets the national standards and can meet the low concentration detection of iodide ions, providing a feasible solution for the popularization and application of domestic instruments.

Keywords: domestic ion chromatograph; pulsed amperometric detectors; iodide ion; fast column

离子色谱是液相色谱的一个分支,因其前处理简单,检测灵敏度高,已成为分析无机阴离子的首选方法^[1]。碘离子在天然水体中含量很低,而离子色谱法对低含量的无机阴离子检测灵敏度极高,常见阴离子在电导检测器中检出限 $\leq 10 \mu\text{g/L}$,安培检测器基于电活性物质在给定电位下发生氧化或还原反应产生的相应电流为响应,检出限相比电导检测器更低。因此近年来应用离子色谱法安培法测定水中碘离子含量愈加广泛。

离子色谱法测定水中碘离子的检测方法主要有抑制-电导法、紫外和安培法,淋洗液通常选用碳酸盐体系或氢氧根体系,碳酸盐体系洗脱能力强且 pH 较低,氢氧根体系洗脱能力弱于碳酸盐体系,但在抑制-电导法中检测背景较碳酸盐体系小。张俊华^[2]和李叙柏^[3]利用抑制-电导法在氢氧根体系检测水中碘化物,两篇报道的方法检出限小于 $0.35 \mu\text{g/L}$ (进样量 $500 \mu\text{L}$),碘离子保留时间为 10 min 左右;宋冰冰等人^[4]利用抑制-电导法在碳酸盐体系快速检测水中碘离子,方法检出限为 $2 \mu\text{g/L}$ (进样量 $250 \mu\text{L}$),碘离子在 12 min 内出峰;刘克纳等人^[5]在氢氧根体系分别使用电导、直流安培和紫外检测器建立痕量碘离子的快速检测方法,碘离子保留时间分别为 5.97、4.43 和 4.46 min, $50 \mu\text{L}$ 进样量检出限分别为 30、1 和 $25 \mu\text{g/L}$ 。蒋园园等人^[6]在碳酸盐体系分别用电导和直流安培检测器测定清洁水样中碘离子含量,进样量 $250 \mu\text{L}$ 时电导检测器检出限为 $2 \mu\text{g/L}$,直流安培检测器检出限为 $0.03 \mu\text{g/L}$,碘离子在 22.5 min 出峰。在氢氧根体系使用脉冲安培检测器测定高浓度氯离子存在下的痕量碘离子,余小林等人^[7]建立的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$,碘离子在 7 min 内出峰;而韩静等人^[8]使用浓缩柱对饱和卤水中的痕量碘离子进行富集,进样量 $50 \mu\text{L}$ 时检出限低至 $0.07 \mu\text{g/L}$ 。

可以看出,抑制-电导法灵敏度较安培法低,因此需要大体积进样才能获得较低的检出限,直流安培法是在固定电位下检测,银工作电极表面容易中毒导致检测重复性和灵敏度稍差,而脉冲安培法具备清洗电位,检测灵敏度和稳定性较直流安培法更优,另

外在实际操作中发现, 高 pH 条件下 Ag 电极稳定性较差, 不超过 2 天就要抛光打磨, 而碳酸盐体系下 Ag 电极稳定性较好, 可以连续使用一个星期以上。

目前国内利用离子色谱法测定水中碘离子含量的多数报道是利用进口仪器如 Thermo 和 Metrohm, 少有利用全套国产仪器进行水中碘离子含量的测定, 郭芳芳等人^[9]用青岛盛瀚的 CIC300 离子色谱仪, 抑制-电导法检测水中碘离子含量, 方法检出限为 2 $\mu\text{g/L}$, 但利用国产安培检测器测定碘离子并没有报道。本实验基于针对定制尺寸的碘离子快速分析柱在 Thermo ICS5000+离子色谱仪上开发的快速测定水中碘离子方法, 基于碳酸盐体系下, 安培检测器的稳定性和重复性优于氢氧根体系, 选定了碳酸钠作为淋洗液, 脉冲安培法具备更优的检测灵敏度和稳定性。将最佳色谱条件应用到自行研制的全套国产离子色谱仪上, 包括自动进样器、四元梯度泵、安培检测器(脉冲电位)、安培检测池、参比电极、Ag 工作电极(1 mm)和膜片, 进行方法学验证实验, 由此评价国产离子色谱仪器整机的性能。

1 仪器和材料

国产 GI 5000 离子色谱仪, 包括自动进样器, 四元梯度泵, Eclipse 色谱工作站, 国产安培检测器 GI-5250, 含国产安培检测池、国产参比电极、国产自制银电极(1 mm)、自制膜片(25 μm); 色谱柱为 I⁻ 快速分析柱(3*150 mm), 自主定制; Millipore-QA10 超纯水机。

无水 Na_2CO_3 , 优级纯, 纯度 $\geq 99.8\%$; 水中碘, 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

2 溶液的配制

2.1 淋洗液的配制

精确称取 4.24 g 无水 Na_2CO_3 于淋洗液瓶中, 使用超纯水溶解并超声, 定容至 2 L, 得到 20 mmol/L 的 Na_2CO_3 溶液作为淋洗液 B 路。

2.2 标准溶液的配制

移取上述碘标准溶液 1 mL, 使用超纯水逐级稀释得到 1 mg/L 的 I⁻ 标准溶液, 现配现用。

2.3 样品溶液的配制

采集华东理工大学不同河道排污废水样, 使用 0.45 μm 水系微孔滤膜进行过滤, 弃去初滤液 3 mL 后, 将后续废水滤液收集至离心管中, 作为待测废水样, 冷藏待用。

2.4 色谱条件

色谱柱：定制尺寸的碘离子快速分析柱 3*150 mm；流速：0.4 mL/min。

淋洗液：A 路 超纯水；B 路 20 mmol/L Na₂CO₃=60:40；

柱温：30 °C；进样量：100 μL；检测器：安培检测器（脉冲电位）。

脉冲电位如表 1。

表 1 脉冲安培检测电位

时间 (s)	电位 (V)
0.00	-0.10
0.20	-0.10
0.90	-0.10
0.91	-1.00
0.93	-0.30
1.00	-0.30

3 实验结果与讨论

3.1 色谱条件的选择

基于定制柱的尺寸（直径 3 mm）选定流速为 0.4 mL/min；选取 303.13 K（30 °C）保证方法普适性与检测灵敏度；Ag 工作电极在高 pH 环境下稳定性较差，使检测背景逐渐升高，而碳酸钠体系，pH 较低，Ag 电极稳定性较好，同时考虑可兼容电导，因此最终选择 8.0 mmol/L 的 Na₂CO₃。

3.2 干扰实验

为验证该体系下其他阴离子对于 I⁻ 的测定无影响，以在安培检测器上有响应的 Br⁻、CN⁻、S²⁻、SCN⁻ 共 4 种常见阴离子进行干扰实验，在安培检测器上 Br⁻、CN⁻、S²⁻、SCN⁻ 均不会对 I⁻ 在该定制柱上的保留时间和相应峰高、峰面积产生影响，该体系适用于实际样品中 I⁻ 的测定。

3.3 线性关系和检出限

在最佳色谱条件下，对配制好的一系列的线性标准溶液在国产离子色谱仪器上进行测定，采用 100 μL 定量环。每个浓度的 I⁻ 标准溶液平行测定 3 次，检测结果如表 2。

表 2 不同浓度的 I⁻ 标准样品的安培检测结果

浓度 (μg/L)	峰面积 (nC*s)	RSD% (n=3)	峰高 (nC)	RSD% (n=3)	噪音 (nC)	背景 (nC)
5	3.970	2.4	0.2267	2.5	0.014	2.850
10	8.640	1.9	0.4533	1.3	0.016	2.860
25	20.04	0.32	1.083	0.53	0.013	2.860
50	40.44	0.38	2.117	0.98	0.016	2.870
100	81.22	1.4	4.100	0.98	0.012	2.860
线性关系	$y = 0.8105x + 0.062$		$y = 0.0407x + 0.0498$			
R ²	0.9999		0.9998			

如表 2 所示，在国产离子色谱仪器上进行 I⁻ 测定时，每个浓度的 I⁻ 标准溶液平行测定的 RSD 值≤2.5%，说明国产离子色谱仪器状态较为稳定。工作电极打磨后，背景值较低，稳定在 2.860 nC 附近，噪音则≤0.016 nC。

使用国产离子色谱仪测定 I⁻ 时，在 5 μg/L~100 μg/L 的浓度范围内线性关系良好，峰面积相关系数达到 0.9999 以上。经计算可得，检出限为 1.03 μg/L，定量限为 3.42 μg/L（3 倍信噪比）。

3.4 重复性

为考察该国产离子色谱仪-安培检测器是否符合实际检测应用需求，需进一步考察其稳定性。分别取高中低浓度的标准样品溶液：10 μg/L、50 μg/L、250 μg/L 的 I⁻ 标准溶液连续进样，每个标准浓度重复测定 8 次，结果如表 3。

表 3 国产离子色谱仪上不同浓度的 I⁻ 标准样品的重复性考察结果 (n=8)

序号	10 μg/L			50 μg/L			250 μg/L		
	t _R (min)	峰面积 (nC*s)	峰高 (nC)	t _R (min)	峰面积 (nC*s)	峰高 (nC)	t _R (min)	峰面积 (nC*s)	峰高 (nC)
1	5.36	8.340	0.46	5.34	41.02	2.16	5.29	190.9	9.38
2	5.36	8.240	0.48	5.33	41.06	2.18	5.29	188.4	9.31
3	5.36	8.680	0.46	5.33	42.25	2.20	5.30	187.0	9.23
4	5.36	8.530	0.46	5.33	41.11	2.16	5.30	187.0	9.33

5	5.36	8.260	0.45	5.33	40.58	2.16	5.29	190.3	9.34
6	5.35	8.370	0.46	5.32	40.55	2.16	5.30	186.2	9.27
7	5.35	8.480	0.46	5.33	42.52	2.20	5.29	188.2	9.44
8	5.36	8.040	0.45	5.33	41.43	2.20	5.29	192.0	9.34
RSD%	0.086	2.4	2.0	0.10	1.7	0.91	0.10	1.1	0.69

从表 3 可知，保留时间的重复性最佳，RSD 值均 $\leq 0.10\%$ ，峰高的 RSD 值 $\leq 2.0\%$ ，峰面积的 RSD 值在 2.4%以下，以上结果表明该国产离子色谱仪-安培检测器的检测重复性良好，可满足检测需求。

3.5 实际样品的测定和加标回收率

I⁻ 标样色谱图如图 1，使用相同的色谱条件，将待测废水样品在国产离子色谱仪器上直接进样进行分析，未检测出碘离子。加标废水样品色谱图如图 2。

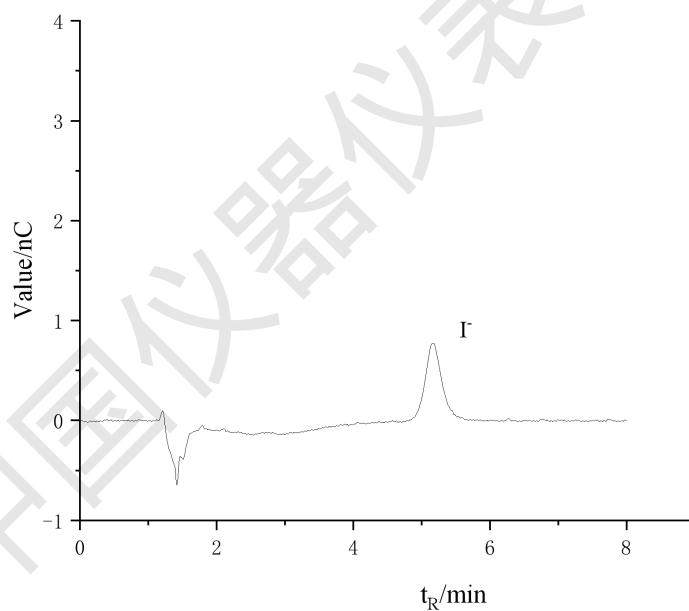


图 1 I⁻ 标样色谱图

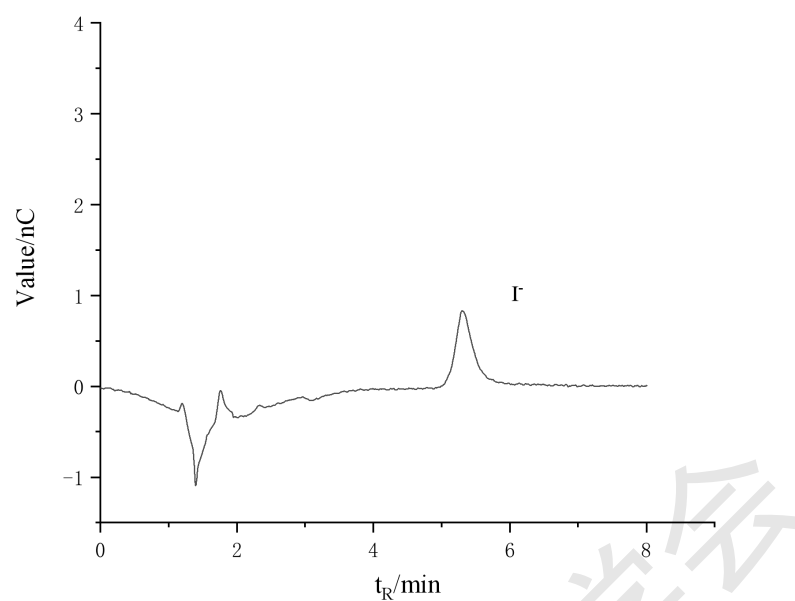


图2 加标废水样品的检测图谱

进行高低两个水平的加标回收测定，平行测定6次。检测结果如表4所示。

表4 废水样品检测结果、加标量以及回收率测定

测定次数	加标量 1	加标量 2	加标回收率 1	加标回收率 2
	(15 $\mu\text{g/L}$)	(25 $\mu\text{g/L}$)		
	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	(%)	(%)
1	14.34	23.25	95.6	93.0
2	14.62	23.40	97.5	93.6
3	14.62	24.21	97.5	96.8
4	14.65	24.24	97.7	97.0
5	14.73	24.60	98.2	98.4
6	14.77	24.85	98.5	99.4

总的来看，加标回收率集中在93.0%~99.4%之间，符合国家标准。以上数据表明，国产离子色谱仪-安培检测器的开发已经较为成熟，可满足实际样品的分析测定。

3.6 与国标方法对比

将采用全套国产离子色谱仪器（GI-5000）测定结果的检出限和定量限，与进口仪器测定结果和国标方法规定值进行对比，结果见表5。

表5 国产仪器检测灵敏度与国标方法对比

仪器设备	方法	进样量 (μL)	检出限(μg/L)	定量限(μg/L)
进口仪器	常规阴离子交换柱-抑制电导法 ^[10]	250	2.00	8.00
GI 5000	定制 I ⁻ 快速分析柱-安培检测器	100	1.03	3.42

如表 5 所示, 采用全套国产离子色谱仪器设备, 并采用定制柱开发的方法测定 I⁻, 灵敏度高, 检出限低, 仅为国标方法检出限和测定下限的 1/5 左右 (按照相同的进样量换算), 符合国家标准, 能够满足 I⁻ 的低浓度快速检测。根据众多用户的反馈, 在很多情况下即使根据国标法采用进口设备进行检测, 很多情况下也难以达到 2 μg/L 的检出限, 而采用本文的全套国产安培系统, 在常规的条件下, 检出限优于国标中的抑制电导法, 实际操作难度更低, 可为实验提供更为可靠简单的方案。

4 结论

利用全套国产离子色谱仪-安培检测器对已开发方法进行方法学验证实验, 结果表明: 国产离子色谱仪-安培检测器测定 I⁻ 时, 在 5 μg/L~100 μg/L 的浓度范围内线性关系及进样重复性良好, 加标回收率在 93%~99.4%之间, 在 250 μL (换算后) 进样量时检出限和定量限为国标方法的 1/5 左右, 能够实现 I⁻ 的低浓度快速检测, 这填补了国产离子色谱尤其是安培检测器应用的空白。

参考文献:

- [1] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 2 版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1.
- [2] 张俊华. 国产离子色谱安培检测器快速测定废水中碘离子含量[J]. 山西科技, 2020,35(2): 94-96.
- [3] 李叙柏, 张琰, 姜巍巍. 净水技术[J], 2017,36(4): 84-86.
- [4] 宋冰冰, 田耘, 李仁勇, 秦迪岚, 林海兰, 郭倩, 朱颖, 罗岳平. 微波消解-离子色谱法测定地表水中痕量总磷[J]. 环境监测管理与技术, 2017,29(4): 50-52,56.
- [5] 刘克纳, 牟世芬, 柴成文. 离子色谱法测定微量碘的检测器应用研究[J], 理化检验 (化

学分册),2001,37(8): 337-338,342.

- [6] 蒋园园, 程海, 徐蕾. 离子色谱法检测地表水中亚硝酸盐含量的研究[J]. 环境监控与预警, 2020,12(2): 31-35.
- [7] 余小林, 李仁勇, 陈园园, 胡兰. 电导和直流安培双检测器离子色谱法测定清洁水样中的碘化物[J]. 现代科学仪器, 2010(6): 139-140
- [8] 韩静, 梁立娜, 牟世芬, 蔡亚岐, 鲁毅强. 重氮偶合分光光度法测定水中亚硝酸盐含量的方法改进研究[J]. 分析化学, 2008,36(2): 187-191.
- [9] 郭芳芳, 戴超, 张书玉. 生活饮用水中碘化物检测方法的探讨[J]. 化工管理, 2017(35): 192.
- [10] 水质碘化物的测定 离子色谱法:HJ 778-2015[S]. 2015.

中国仪器仪表学会