

离子色谱-双波长紫外检测法同时测定水中 碘酸盐和碘离子的含量

李锦^{1*}, 秦晓娟¹, 付志斌¹, 刘玉欣¹, 杨凤艳², 燕阔¹

(1. 河北省疾病预防控制中心, 石家庄 050021; 2. 沧州市疾病预防控制中心, 沧州 061000)

摘要: 目的 建立离子色谱-双波长紫外检测法同时测定水中碘酸盐和碘离子的分析方法。**方法** 水样过0.22 μm 滤膜后直接进样测定, 水中碘酸根和碘离子通过离子色谱柱分离, 紫外检测器分别在200 nm 和226 nm 处检测。**结果** 碘酸根和碘离子在0.01~1.00 mg/L 浓度范围内线性良好, 相关系数 r 分别为0.99953和0.99950, 检出限为0.004 和0.005 mg/L, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为2.8%和2.7%($n=8$)。低(0.05 mg/L)、中(0.10 mg/L)、高(0.50 mg/L)3个浓度 IO_3^- 和 I^- 加标回收率范围为94%~106%和92%~102%, 精密度的1.04%~4.82%和0.75%~4.47%。**结论** 本方法操作简单、准确度高、精密性好、线性范围宽, 适用于水中碘酸盐和碘离子的测定。

关键词: 离子色谱-双波长紫外检测法; 水; 碘酸盐; 碘离子

Simultaneous determination of iodate and iodine ions in water by ion chromatography dual wavelength ultraviolet detection method

LI Jin^{1*}, QIN Xiao-Juan¹, FU Zhi-Bin¹, LIU Yu-Xin¹, YANG Feng-Yan², YAN Kuo¹

(1. Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China;
2. Cangzhou Center for Disease Control and Prevention, Cangzhou 061000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of iodate and iodine ions in water by ion chromatography-dual wavelength ultraviolet detection. **Methods** After filtered through 0.22 μm filter, the water sample was directly injected for determination. The iodate and iodine ions in water were separated by ion chromatography column and detected by ultraviolet detector at 200 nm and 226 nm. **Results** The iodate and iodide ions were linear in the concentration range of 0.01–1.00 mg/L. The correlation coefficients(r^2) were 0.99953 and 0.99950, limits of detection were 0.004 mg/L and 0.005 mg/L, relative standard deviations(RSDs) were 2.8% and 2.7%($n=8$). The recoveries of IO_3^- and I^- at low (0.05 mg/L), medium (0.10 mg/L) and high (0.50 mg/L) concentration levels were 94%–106% and 92%–102%, and the precisions were 1.04%–4.82% and 0.75%–4.47%. **Conclusion** This method has the advantages of simple operation, high accuracy, good precision and wide linear range, which is suitable for the determination of iodate and iodide ions in water.

KEY WORDS: ion chromatography-dual wavelength ultraviolet detection method; water; iodate; iodine ion

*通信作者: 李锦, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品与饮用水理化检测。E-mail: 270823929@qq.com

*Corresponding author: LI Jin, Master, Associate Chief Technician, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: 270823929@qq.com

0 引言

碘是人体必需的微量元素, 甲状腺功能的正常发挥需要适量碘的摄入, 碘缺乏与碘过量均会影响甲状腺^[1-4]。饮用水中碘的测定方法有硫酸铈催化分光光度法^[5-6]、气相色谱法^[5,7]、电感耦合等离子体质谱法^[8-10]和离子选择电极法等^[11-14]。这些方法或因其实验步骤烦琐, 或需要复杂的前处理过程, 并不适用于大量水样中碘的测定, 并且这些方法测定的是水样中碘总量, 无法同时测定碘酸盐和碘离子。本研究采用离子色谱柱对水中离子进行分离, 在紫外检测器不同波长下分别检测碘酸盐(IO_3^-)和碘离子(I^-), 实现了碘酸盐和碘离子的同时测定, 以为饮用水中碘酸盐和碘离子含量的准确测定提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

Na_2CO_3 、 NaHCO_3 (分析纯, 美国 Sigma 公司); 碘酸钾标准物质(GBW06110e, 中国计量科学研究院); 碘化钾(优级纯, 含量 $\geq 99.0\%$, 天津光复精细化工研究所); 实验所用水样为沧州市沿海地区地下水。

940 型离子色谱仪(配 889 自动进样器、994 多波长紫外检测器、电导检测器, 瑞士万通有限公司); Mettler Toledo AL204-IC 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准储备液的配制

碘酸根(IO_3^-)标准储备液: 准确称取 105 °C 干燥 2 h 的碘酸钾标准物质 0.1685 g 于 250 mL 烧杯中, 用纯水(电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)溶解并转移到 100 mL 容量瓶中定容, 摇匀, 静置备用。

碘离子(I^-)标准储备液: 准确称取经硅胶干燥器干燥 24 h 的碘化钾(KI)0.1308 g 于 250 mL 烧杯中, 用纯水(电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)溶解并转移到 100 mL 容量瓶中定容, 摇匀, 静置备用。

1.2.2 标准曲线的制备

吸取碘酸根和碘离子标准储备液各 1 mL 至 100 mL 容量瓶, 纯水定容, 得到离子浓度为 10 mg/L 的标准使用液。吸取此标准使用液 0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中, 用纯水稀释至刻度, 配成浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L 的系列标准溶液。将配制好的标准系列经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进样测定, 在紫外检测器 200 nm 和 226 nm 下双波长同时检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。以浓度(mg/L)为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.3 色谱条件

离子色谱柱: Metrosep A Supp 5-250/4.0; 淋洗液:

3.2 mmol Na_2CO_3 /1.0 mmol NaHCO_3 ; 临用前配制并抽滤。流速: 0.7 mL/min; 进样量: 250 μL ; 柱温: 30 °C; 紫外检测波长: 碘酸根 200 nm, 碘离子 226 nm。

2 结果与分析

2.1 双波长的确定

将 IO_3^- 和 I^- 的标准品溶液倒入石英比色杯中用紫外分光光度计测量紫外吸收光谱, 测量范围为 190~300 nm, 见图 1。从紫外吸收光谱得到 I^- 的最大吸收波长为 226 nm, IO_3^- 在 190~300 nm 波长范围内无明显最大吸收峰, 但随着波长增长吸收逐渐减小。根据紫外扫描结果, 并结合参考文献^[15-17], 实验设置了 200、210、220、226 和 230 nm 几个不同波长, 同时检测水中 IO_3^- 和 I^- 。对比各种波长的实验结果可知, IO_3^- 和 I^- 在这几个波长下均有紫外吸收, 但是 IO_3^- 在 200 nm 有最强吸收, 同时浓度吸收峰面积大, 峰形较好, 所以选择波长 200 nm 检测 IO_3^- ; I^- 随着波长增长紫外吸收逐渐增强, 在 226 nm 有最强吸收, 同样浓度下峰面积最大, 虽然 300 nm 吸收也很强但是基线稳定性稍差, 所以选择波长 226 nm 检测 I^- 。

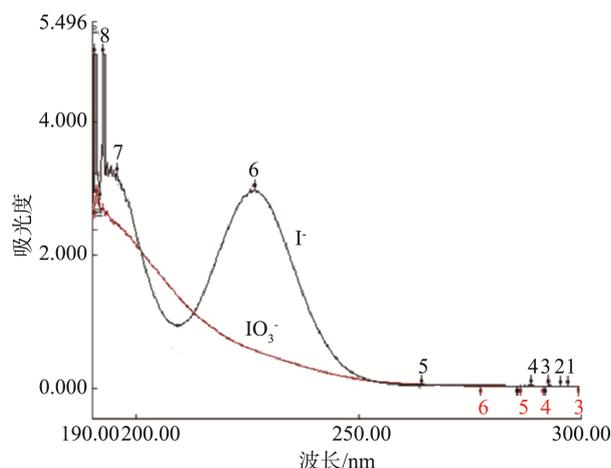


图 1 IO_3^- 和 I^- 紫外吸收光谱

Fig.1 UV absorption spectra of IO_3^- and I^-

2.2 紫外检测器选择

实验时采用电导检测器和紫外检测器串接同时检测 IO_3^- 和 I^- , 2 种检测器都可以用于 IO_3^- 和 I^- 的测定, 选择紫外检测器是因为: (1) 水中的氟离子(F^-)和 IO_3^- 保留时间都在 6.5 min 附近, 水中 F^- 的色谱峰会严重干扰 IO_3^- 的检测, 而在紫外检测时 F^- 没有吸收峰, 因此不会干扰 IO_3^- 的检测, 如图 2 和图 3 所示, 同一水样电导检测时在 6.38 min 有 F^- 吸收峰, 而 220 nm 波长紫外检测时无 F^- 吸收峰。(2) 电导检测器对于 I^- 的检测灵敏度低, 检出限仅为 0.02 mg/L, 且自来加水加标回收率较低。因此, 选用紫外检测器不仅可以实

现水中 IO_3^- 和 I^- 的同时测定, 并且灵敏度和回收率都优于电导检测器。

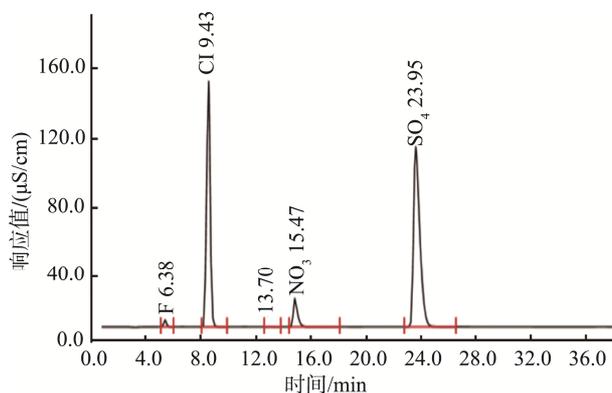


图 2 水样电导检测色谱图

Fig.2 Conductivity detection chromatogram of water sample

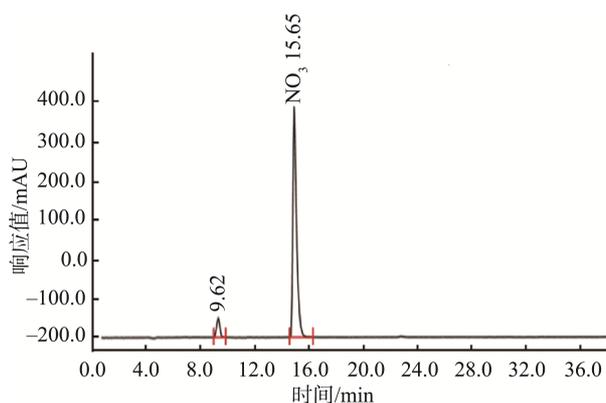


图 3 水样 200 nm 波长紫外检测色谱图

Fig.3 UV detection chromatogram of water sample at 200 nm wavelength

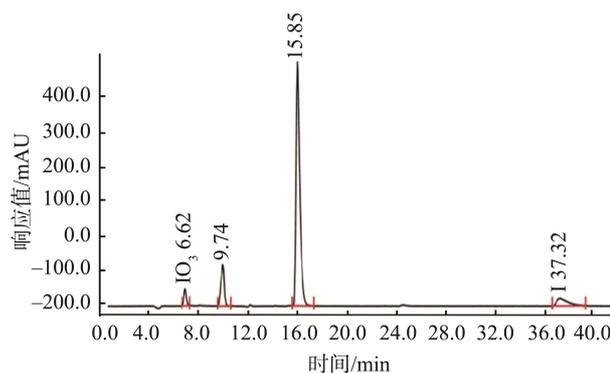
2.3 线性关系和检出限

将 1.2.2 中制备的标准系列溶液采用 1.2.3 的色谱条件进行进样测试, 结果显示, 碘酸根和碘离子在 0.01~1.00 mg/L 浓度范围内, 其峰面积(Y)与样品质量浓度(X)呈现良好的线性关系, 线性回归方程为 $Y=0.0858578+0.0574522X$ 和 $Y=-0.151252+0.121514X$, 相关系数 r 分别为 0.99953 和 0.99950, 按信噪比 $S/N=3$ 计算 IO_3^- 和 I^- 检出限(limits of detection, LODs)分别为 0.004 mg/L 和 0.005 mg/L, 方法灵敏度较高。将浓度为 0.10 mg/L IO_3^- 和 I^- 的标准溶液重复进

样 8 次, 计算测定结果的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)分别为 2.8% 和 2.7%, 符合方法学要求。

2.4 方法学验证

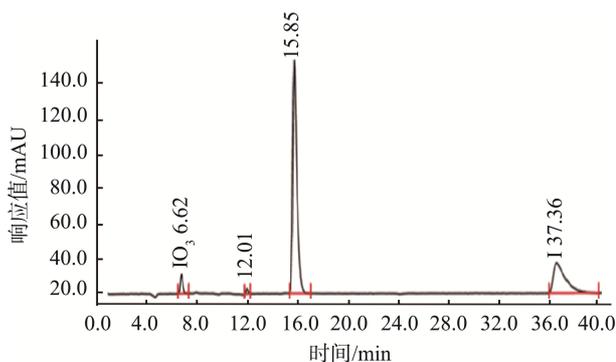
取市政自来水用 0.22 μm 滤膜过滤后进样测定, 结果显示 IO_3^- 和 I^- 含量都低于检出限。向该自来水中加入 IO_3^- 和 I^- 标准溶液制成浓度为低(0.05 mg/L)、中(0.10 mg/L)、高(0.50 mg/L)3 个浓度水平的加标水样, 用 0.22 μm 滤膜过滤后进样测定, 色谱图见图 4、图 5。其测定结果和加标回收率及精密度数据见表 1, 3 个浓度的 IO_3^- 和 I^- 回收率范围为 94%~106% 和 92%~102%, 精密度范围为 1.04%~4.82% 和 0.75%~4.47%。结果表明, 本方法具有良好的准确度和精密度, 能够满足实际样品的定量分析要求。



注: IO_3^- : 6.62 min; I^- : 37.32 min。

图 4 200 nm 波长检测自来水加标(0.5 mg/L)样品色谱图

Fig.4 Chromatogram of a sample spiked with tap water at 200 nm (0.5 mg/L)



注: IO_3^- : 6.62 min; I^- : 37.36 min。

图 5 226 nm 波长检测自来水加标(0.5 mg/L)样品色谱图

Fig.5 Chromatogram of a sample spiked with tap water at 226 nm (0.5 mg/L)

表 1 IO_3^- 和 I^- 回收率测定结果($n=8$)

Table 1 Recovery results of IO_3^- and I^- ($n=8$)

	加标量/ (mg/L)	平均回收率 /%	RSD /%	加标量 (mg/L)	平均回收率 /%	RSD/%	加标量/ (mg/L)	平均回收率 /%	RSD/%
IO_3^-	0.05	100.25	4.82	0.10	100.87	2.83	0.50	100.37	1.04
I^-	0.05	97.50	4.47	0.10	98.87	2.73	0.50	98.32	0.75

2.5 实际水样测定

采集河北省沧州市沿海地区地下水 24 份, 采用本方法测定, 结果共检出 15 份水样中含有碘离子, 碘酸盐含量均低于检出限, 未检出。碘离子含量最低值为 0.013 mg/L, 最高值为 1.196 mg/L, 见表 2。

表 2 15 份水样中碘离子(I⁻)含量
Table 2 I⁻ content of 15 water samples

水样	I ⁻ 含量 (mg/L)	水样	I ⁻ 含量 (mg/L)	水样	I ⁻ 含量 (mg/L)
1	0.840	6	0.415	11	0.013
2	0.562	7	0.014	12	0.018
3	1.196	8	0.072	13	0.095
4	0.530	9	0.028	14	0.019
5	1.054	10	0.069	15	0.315

3 结 论

本研究建立了离子色谱-紫外检测法同时测定水中碘酸根、碘离子的方法。该法操作简单, 结果准确、可靠, 适用于水中碘酸根和碘离子同时测定。紫外检测器同电导检测器串接检测, 还可以同时测定水中的一些其他常规阴离子, 适合水体的多指标同时测定, 能够拓展检测范围, 节约时间, 减轻检测人员负担。

参考文献

- [1] 朱韩武, 陈贤柏, 邱彬, 等. 2017 年郴州市生活饮用水水碘含量调查结果分析[J]. 实用预防医学, 2019, 26(6): 679-682.
ZHU HW, CHEN XB, QIU B, *et al.* Survey results of iodine content in drinking water in Chenzhou city, 2017 [J]. Pract Prev Med, 2019, 26(6): 679-682.
- [2] 洪月玲, 齐斌, 钱云霞. 2017 年郑州市生活饮用水水碘含量监测结果分析[J]. 中国地方病防治杂志, 2018, 33(6): 636-637.
HONG YL, QI B, QIAN YX. Monitoring results of iodine content in drinking water in Zhengzhou city, 2017 [J]. Chin J Infect Control, 2018, 33(6): 636-637.
- [3] 温小芳, 曾楠, 区婷婷, 等. 广州成人碘营养与甲状腺结节疾病临床特征分析[J]. 岭南现代临床外科, 2019, 19(4): 383-386.
WEN XF, ZENG N, QU TT, *et al.* Analysis of iodine nutrition and clinical characteristics of thyroid nodule disease in adult population of Guangzhou [J]. Lingnan Mod Clin Surgery, 2019, 19(4): 383-386.
- [4] SINGALAVANIJA A, RUANGVARAVATE N, DULAYAJINDA D. Potassium iodate toxic retinopathy-A report of five cases [J]. Retina, 2000, 20(4): 378-383.

- [5] GB/T 5750—2006 食品安全国家标准 生活饮用水标准检验方法[S].
GB/T 5750—2006 National food safety standards-Standard examination methods for drinking water [S].
- [6] 张克梅, 袁明珠. 改良砷铈催化分光光度法测定水中碘[J]. 安徽预防医学杂志, 2019, 25(1): 29-32.
ZHANG KM, YUAN MZ. Determination of iodine in water by modified arsenic cerium catalytic spectrophotometry [J]. Anhui J Prev Med, 2019, 25(1): 29-32.
- [7] 张辉. 水中碘化物的毛细管气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(1): 47-48.
ZHANG H. Method for determination of iodine in water by capillary GC [J]. J Environ Health, 2007, 24(1): 47-48.
- [8] 左书梅, 张晓燕, 杨立学, 等. ICP-MS测定生活饮用水中碘含量[J]. 医学动物防制, 2014, 30(12): 1374-1375, 1390.
ZUO SM, ZHANG XY, YANG LX, *et al.* The determination of iodine content in drinking water by ICP-MS [J]. J Med Pest Control, 2014, 30(12): 1374-1375, 1390.
- [9] 许冬云, 谢宏斌. 电感耦合等离子体质谱法测定水碘的方法研究探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(21): 3074-3076.
XU DY, XIE HB. Research on the detection of water iodine by inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 27(21): 3074-3076.
- [10] 赵庆武, 刘志新, 韩振杰, 等. 离子选择电极法测定生活饮用水中碘化物方法的研究[J]. 医学动物防制, 2018, 34(11): 1122-1124.
ZHAO QW, LIU ZX, HAN ZJ, *et al.* Ion selective electrode method for determination of iodide method in drinking water [J]. J Med Pest Control, 2018, 34(11): 1122-1124.
- [11] 王云, 张国平, 吴婷婷. 电感耦合等离子体质谱法与硫酸铈催化法测定水碘的方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(17): 2452-2453, 2467.
WANG Y, ZHANG GP, WU TT. Comparison of the detection methods for water iodine by inductively coupled plasma mass spectrometer and cerium sulfate catalytic spectrophotometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, 26(17): 2452-2453, 2467.
- [12] 陆秋艳, 张文婷, 张致远. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定碘酸根和碘离子[J]. 海峡药学, 2016, 28(9): 64-67.
LU QY, ZHANG WT, ZHANG ZY. Determination of iodate and iodine ion by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Strait Pharm J, 2016, 28(9): 64-67.
- [13] CHEN ZL, MEGHARAJ M, NAIDU R. Speciation of iodate and iodide in sea water by non-suppressed ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2007, (72): 1842-1846.
- [14] YOSHIDA S, MURAMATSU Y, KATO S, *et al.* Determination of the chemical forms of iodine with IC-ICP-MS and its application to environmental samples [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2007, 273(1): 211-214.
- [15] 李滕, 于泓, 郑秀荣. 离子色谱-紫外检测法同时分析碘酸根、碘离子、溴酸根和溴离子[J]. 色谱, 2014, 3(23): 299-303.
LI M, YU H, ZHENG XR. Simultaneous analysis of iodate, iodide, bromate and bromide [J]. 色谱, 2014, 3(23): 299-303.

bromate and bromide by ion chromatography with ultraviolet detection [J].

Chin J Chromatogr, 2014, 3(23): 299-303.

- [16] 李静, 王雨, 梁立娜. 混合模式色谱柱离子色谱法同时测定奶粉中的碘离子和硫氰酸根[J]. 色谱, 2010, 28(4): 422-425.

LI J, WANG Y, LIANG LN. Simultaneous determination of iodide and thiocyanate in powdered milk using ion chromatography with mixed-mode column [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(4): 422-425.

- [17] 寇志华, 刘克克, 任增辉. 离子色谱法测定生活饮用水中碘化物[J]. 河南预防医学杂志, 2020, 31(4): 264-265.

KOU ZH, LIU KK, REN ZH. Determination of iodide in drinking water

by ion chromatography [J]. Henan J Prev Med, 2020, 31(4): 264-265.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



李 锦, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品与饮用水理化检测。
E-mail: 270823929@qq.com



“天然产物综合利用与检测”专题征稿函

天然产物是指由动物、植物或昆虫、海洋生物和微生物体内分离出来的生物二次代谢产物及生物体内源性生理活性化合物。近年来随着养生理念逐渐深入人心,天然产物对健康促进作用的相关研究也获得了越来越多的关注。此外,茶多酚、香辛料、壳聚糖、细菌素等天然产物在食品的护色保鲜领域也起着重要的作用。我国是天然资源大国,也是应用天然产物历史最悠久的国家之一。如何充分发挥我国的资源优势,从而更好地利用我国丰富的自然资源,是亟待解决问题。

鉴于此,本刊特别策划了“天然产物综合利用与检测”专题。专题将围绕天然产物的作用机理、分离鉴定、分析提纯、活性评价以及天然产物综合利用与检测等,或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可,专题计划在 2021 年 4 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员与本专题主编吕兆林教授特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件,综述、研究论文和研究简报均可。请在 2021 年 4 月 1 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下,希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**天然产物综合利用与检测**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿栏目选择“2021 专题: **天然产物综合利用与检测**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: **天然产物综合利用与检测**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部