

文章编号: 0254-5357(2005)02-0145-03

离子色谱法快速测定土壤中碘量

余小林

(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 优化了碘的离子色谱分离和测定条件, 仅使用保护柱 IonPacAG11 柱, 即可快速测定土壤中的碘。方法检测限 $0.04 \mu\text{g/g}$ (3 倍的标准偏差), 测定了 8 个国家一级标准物质中的痕量碘, 验证方法可行性, 并且结果与标准值相符, 相对标准偏差 (RSD) 小于 10% ($n=12$)。该方法适用于大批量化探样品中碘量的分析。

关键词: 离子色谱; 保护柱 IonPacAG11; 碘; 土壤

中图分类号: O657.7; O613.44

文献标识码: B

土壤成分中碘的含量一般在 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 数量级, 是地壳中痕量元素之一, 其测定方法多采用催化比色法^[1]和离子色谱法^[2]。离子色谱法有较高的灵敏度。目前, 离子色谱法测碘主要采用 IonPacAS5 分离柱与 IonPacAG5 保护柱联用^[3], 或 IonPacAS11 分离柱加 IonPacAG11 保护柱联用^[4], 单独用 IonPacAG11 保护柱快速测碘的方法尚未见报道。

本文在早先工作^[3]的基础上, 对不同的分离柱和不同浓度的淋洗液作了保留时间的比较, 确定采用 IonPacAG11 保护柱, 以 0.028 mL/min 的 NaNO_3 作淋洗液, 使得亚硫酸根移到碘离子峰后, 不影响碘的测定, 并缩短了测定时间, 获得较低的检测限、较高的准确度和精密度。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

仪器: DIONEX-2020i 离子色谱仪, IonPacAS5 分离柱, IonPacAS11 分离柱, IonPacAG5 保护柱, IonPacAG11 保护柱, 电化学检测器, 安培检测器 (直流安培检测方式)。

试剂: 所有溶液均用重蒸去离子水配制, 碘离子标准溶液用高纯碘化钾配制成 1000 mg/L 的储

备溶液后再逐级稀释成不同质量浓度的工作溶液。艾斯卡试剂: 将优级纯 Na_2CO_3 和 ZnO 按 3:2 的质量比例充分混匀备用。732 型阳离子交换树脂: 先用水浸泡, 然后装入柱, 用 1 mol/L H_2SO_4 溶液再生, 并用去离子水洗至无 SO_4^{2-} , 真空抽滤至干, 保存备用。

1.2 色谱条件

采用等浓度淋洗方法, 淋洗液为 0.028 mol/L NaNO_3 , 流速 1.2 mL/min , 直流安培检测器工作电极为银电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 工作电压 0.26 V 。每次进样间隔 2 min , 进样量 $50 \mu\text{L}$, 以保留时间定性, 峰高定量。

1.3 样品处理

称取 0.5000 g 试料, 置于瓷坩埚中, 与 2.0 g 艾斯卡熔剂搅匀并覆盖一层熔剂, 再置于马弗炉中升温至 750°C , 保温 0.5 h , 取出, 冷却, 热水提取, 定容 50 mL , 摇匀静置过夜。吸取上层清液 5 mL , 加 10 g/L 抗坏血酸溶液 0.1 mL , 树脂 5 g , 摇动, 静态交换 2 h 左右, 吸取 2 mL 清液, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液调至中性, 即可进样测定。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液的选择

收稿日期: 2004-10-13; 修订日期: 2005-01-24

作者简介: 余小林 (1959-), 女, 安徽合肥市人, 高级工程师, 主要从事离子色谱分析测试工作。

在已见报道的离子色谱测定碘的方法中,使用的淋洗液主要有 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3^{[2]}$ 、 $\text{HNO}_3^{[4]}$ 、 $\text{NaOH}^{[4]}$ 、 $\text{NaNO}_3^{[3]}$ 溶液,通过比较,结果是 NaNO_3 具有较高的灵敏度。虽然其它的淋洗液加入有机改进剂后,对碘离子淋洗效果有所改善,但有机改进剂的引入将损耗电化学池半透膜,使其膨胀而变形。故本方法选用 NaNO_3 为淋洗液。淋洗液的浓度和流速直接影响碘离子的保留时间和峰高。随着淋洗液浓度和流速的增加,碘离子的保留时间缩短,色谱峰的峰高(h_p)增加(见表1和表2)。为了消除基质离子对碘离子的干扰,确定淋洗液的流速为 1.2 mL/min ,浓度为 0.028 mol/L 。

表1 淋洗液浓度对碘的峰高和保留时间的影响

Table 1 The effects of eluent concentration on peak height and retention time

$c(\text{NaNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	h_p/nA	$t_{\text{保留}}/\text{s}$
0.020	5.4	80
0.024	7.6	72
0.028	9.0	60
0.032	11.2	48

表2 淋洗液流量对碘的峰高和保留时间的影响

Table 2 The effects of eluent flux on peak height and retention time

$Q(\text{NaNO}_3)/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	h_p/nA	$t_{\text{保留}}/\text{s}$
1.0	7.1	74
1.2	9.0	60
1.4	10.6	48
1.6	12.4	39

2.2 分离柱的选择

亲水性的 IonPacAS5 和 IonPacAS11 阴离子分离柱,对疏水性碘离子具有较好的选择性,碘离子的标准溶液[$\rho(\text{I}^-)=25\text{ }\mu\text{g/L}$]在 IonPacAS5 柱、IonPacAS11 柱和 IonPacAG11 柱上的色谱图如图1所示。在所选择的淋洗条件下,IonPacAS5、IonPacAS11、IonPacAG11 均适合碘离子的分析,但 IonPacAG11 约在 1 min 完成碘离子的分离,并且有较高灵敏度。所以,选用 IonPacAG11 柱可大大缩短

测定时间,提高工作效率。

2.3 干扰离子实验

试液经 H^+ 型阳离子交换树脂静态交换分离,熔剂引入的大量 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 与 H^+ 作用形成 CO_2 逸尽。对剩余阴离子按常规量试验。

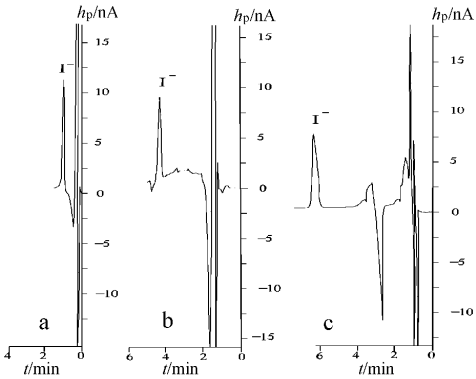


图1 不同的分离柱的色谱图

Fig. 1 Chromatography of different separation columns
a—IonPacAG11; b—IonPacAG5 + IonPacAS5; c—IonPacAS11

在 50 mL 测量溶液中,分别加入以下离子与碘($1250\text{ }\mu\text{g}$)共存,各离子存在量(mg): CNS^- 、 F^- 15, Br^- 2.5, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 5, NO_2^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 10 等。在上述最佳色谱条件下进行试验,结果表明,实验溶液的 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 的色谱峰均出现在色谱图的 30 s 以前(I^- 保留时间为 1 min)。而 SO_4^{2-} 不出峰, CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 均未检出,只是 SO_3^{2-} 的色谱峰紧接着 I^- 峰之后,但与 I^- 峰是基线分离,不干扰 I^- 的测量(色谱图见图2)。

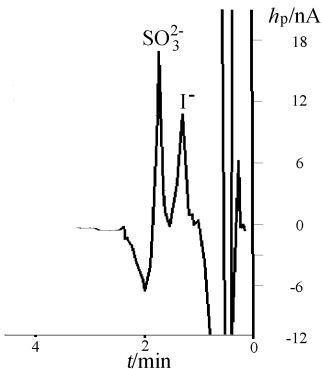


图2 实验溶液色谱图

Fig. 2 Chromatography of the test liquid

2.4 工作曲线

用逐级稀释法配制 $0.25\sim10\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $10\sim80\text{ }\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液,在选定的色谱条件下,用不

同的灵敏挡测量相对应的峰高,以峰高(h)为纵坐标,质量浓度($\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)为横坐标进行回归分析,其线性回归方程分别为 $h = 2.386 \rho - 0.2808$ 和 $h = 0.3058\rho - 0.5526$, 线性相关系数分别为 0.9995 和 0.9992。

2.5 方法质量水平

2.5.1 检出限

同时分别称取 12 份 GBW 07112[$w(\text{I}) = 0.08 \mu\text{g/g}$]各 0.5 g,按样品处理方法和色谱条件进行

分析,测定碘离子的峰高值,并在同时测量的工作曲线查得碘的浓度,以 3 倍标准偏差,计算碘的检出限为 0.04 $\mu\text{g/g}$ 。

2.5.2 精密度与准确度

用土壤国家一级标准物质 GBW 07401 ~ GBW 07408(GSS - 1 ~ GSS - 8),于不同时间分别按样品分析程序进行 12 次测定,分别统计计算本方法的精密度(RSD)及准确度(RE)列于表 3。

表 3 不同批次碘测定值统计精密度及准确度
Table 3 Precision and accuracy of different batch of measurement results of iodine

试样	$w(\text{I}^-)/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$															RSD/%	RE/% ^①
	标准值(x_0)					分次测定值(x_i)											
GBW 07401	2.0	1.8	1.8	1.8	1.9	1.7	1.9	1.7	1.8	1.9	2.0	1.8	1.9	1.8	0.089	4.9	-10.0
GBW 07402	1.8	1.6	1.9	1.9	1.8	1.6	1.9	1.7	1.8	1.9	1.6	1.8	1.7	1.8	0.12	6.7	0
GBW 07403	1.3	1.3	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3	1.2	1.3	0.079	6.1	0
GBW 07404	9.4	10.0	10.3	9.6	9.4	9.3	9.1	9.0	9.4	9.0	9.0	9.0	10.5	9.5	0.53	5.6	1.1
GBW 07405	3.8	3.6	3.9	3.7	3.8	3.9	3.7	3.6	3.8	3.7	3.6	3.7	3.8	3.7	0.11	2.9	-2.6
GBW 07406	19.4	20.1	18.6	19.6	17.7	19.6	19.1	18.6	20.0	19.4	20.1	19.6	19.1	19.3	0.72	3.7	-0.5
GBW 07407	19	18.9	19.0	19.5	18.6	18.7	19.0	18.7	19.1	19.2	18.8	19.0	19.0	19.0	0.25	1.3	0
GBW 07408	1.6	1.7	1.8	1.6	1.7	1.6	1.8	1.7	1.6	1.8	1.7	1.7	1.8	1.7	0.079	4.6	6.3

① $RE = (\bar{x} - x_0)/x_0 \times 100\%$ 。

3 结语

本文选用 IonPacAG11 型色谱柱,对碘的离子色谱法分离和测定进行了研究,其样品检出限可达 0.04 $\mu\text{g/g}$ 。该方法快速简便,对大批量化探样品中痕量碘的测定分析有较大的应用价值。

4 参考文献

[1] 刘棕,肖艳玲. 催化比色法测定化探样品中微量碘

[J]. 岩矿测试. 1988, 5(3):193—195.
[2] 牟世芬,刘开录. 离子色谱[M]. 北京:科学出版社, 1986. 245—249.
[3] 方容,余小林,钟展环. 离子色谱法测定岩石土壤中的痕量碘[J]. 地质实验室. 1988,4(1):16—18.
[4] 柴成文,刘克纳,牟世芬. 安培检测-离子色谱法测定乳品中的微量碘[J]. 色谱. 2001,19(1):94—96.

Rapid Measurement of Iodine in Soil by Ion Chromatography

SHE Xiao-lin

(Anhui Institute of Geological Experiment, Hefei Anhui 230001 , China)

Abstract: The chromatographic separation and measurement conditions of iodine are optimized. Rapid measurement of iodine in soil is thus achieved with protective column IonPacAG11. The detection limit of the method is up to 0.04 $\mu\text{g/g}$ (3 times of standard deviation). Trace iodine in 8 certified reference materials was measured with this method, which gives results in conformity with the standard values, with relative standard deviation (RSD) less than 10% ($n = 12$). The method is proved feasible and applicable to measurement of iodine for large batches of geochemical samples.

Key words: ion chromatography; protective column IonPacAG11; iodine; soil

All rights reserved. <http://www.ykcs.ac.cn>

— 147 —