

薛智凤, 王高红, 尚卫, 等. 抑制型电导-离子色谱法测定地下水中碘化物[J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 338-345. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202240033.

XUE Zhifeng, WANG Gaohong, SHANG Wei, et al. Determination of Iodide in Groundwater by Suppressed Conductance-Ion Chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 338-345. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202240033.

抑制型电导-离子色谱法测定地下水中碘化物

薛智凤^{1,2,3}, 王高红^{1,2*}, 尚卫^{1,2}, 杨春^{1,2}, 李华^{1,2,3}, 冯娟^{1,2,3}, 艾昊^{1,2,3}, 成星^{1,2}

- (1. 陕西省地质调查院, 陕西 西安 710000;
2. 陕西省地质调查院实验中心, 陕西 西安 710000;
3. 生态环境损害鉴定评估中心, 陕西 西安 710000)

摘要: 在无外来碘食物的环境下, 水中碘含量是衡量人体碘摄入量的重要指标, 因此准确测定饮用水中碘化物的含量对人类健康有着至关重要的作用。具有烷醇基季铵功能团的 IonPac AS23 色谱柱, 具有较强亲水性, 可在很宽的 pH 范围内(0~14)保持高容量, 适于氢氧根淋洗液体系和碳酸根淋洗液体系, 基于此, 本文建立了一种抑制型电导-离子色谱法检测地下水中碘化物的方法。采用 IonPac AS23 型阴离子分析柱和 IonPac AS23 阴离子保护柱, 50mmol/L 的 KOH 淋洗液, 其流速为 1.2 mL/min, 抑制型电导检测器电流为 125mA, 对地下水中碘化物进行检测。该方法在 8.980min 出峰, 方法检测限为 0.5 μg/L, 方法标准曲线的相关性 $r=0.9998$, 线性范围较广(0.01~2mg/L)。该方法检测限更低、出峰时间更短, 且不受水中 7 种无机阴离子的测定干扰, 提高了氢氧根淋洗液体系下, 烷醇基季铵功能团色谱柱 AS23 测定地下水中碘化物的准确度。

关键词: 离子色谱法; AS23 型阴离子分析柱; 烷醇基季铵功能团; 氢氧化钾淋洗液

要点:

- (1) 烷醇基季铵功能团色谱柱, 在 pH 0~14 范围内能保持高容量, 对氢氧根和碳酸根淋洗液体系同时适用。
(2) 采用高容量 IonPac AS23 色谱柱和氢氧根淋洗液, 建立了一种准确度更高的测定地下水中碘化物的抑制型电导-离子色谱法。

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** B

碘是维持人体新陈代谢不可或缺的微量元素之一, 碘的摄入量过低或过高都会对人的身体产生影响^[1]。美国规定成人每日碘摄入量为 150 μg, 而过量摄入的耐受限度为 2200 μg^[2]。健康成人体内的碘总量为 30mg(范围 20~50mg), 中国规定在食盐中添加碘的标准为 20~30mg/kg。《水源性高碘地区和地方性高碘甲状腺肿病区的划定》(GB/T 19380—2003)规定居民饮用水碘含量限值为: 饮用水中碘化

物含量小于 10 μg/L(低碘), 饮用水碘含量超过 150 μg/L(高碘)^[3]。地下水环境质量标准(GB/T 14848—2007)规定Ⅲ类水碘含量限值为 ≤0.08mg/L。中国曾是全球碘缺乏病严重流行的国家之一, 大部分地区外环境缺碘, 部分省份存在水源性高碘地区。在无外来碘食物的环境下, 水碘含量是衡量人体碘摄入量的重要指标, 因此准确地测定饮用水中碘化物的含量对人类的健康具有至关重要的意义。

收稿日期: 2022-02-24; **修回日期:** 2022-06-14; **接受日期:** 2022-08-20
基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划-青年项目(2023-JC-QN-0298); 陕西省地质调查院公益性地质调查项目“秦巴地区中药材生产基地生态环境影响评价(202115)”, “地下水监测 97 项指标检测能力建设与应用(202029)”, “秦巴地区岩溶石漠化防治研究(202008)”
第一作者: 薛智凤, 硕士, 工程师, 主要从事土壤、水质样品检测分析以及生态环境损害鉴定评估。
E-mail: 973038218@qq.com。
通信作者: 王高红, 博士, 工程师, 主要从事土壤、水质中污染物分离分析以及天然药物有效成分分离分析研究。
E-mail: wghonghong@163.com。

碘化物检测常用的化学方法有硫酸铈催化比色法^[4-6]、高浓度碘化物比色法^[4]、淀粉比色法^[4]、容量法^[4],大型仪器检测法有气相色谱法^[7-8]、电感耦合等离子体质谱法^[9]和离子色谱法^[10-12]。张艳等^[13]和张克梅等^[14]对催化比色法的显色过程进行改进,适用于水中痕量碘化物的测定;但实验中剧毒亚砷酸依然不能被代替,容易污染环境。气相色谱法^[7-8]通过分析衍生化产物碘丁酮,测定水中微量碘化物,实验过程快速方便、灵敏度高,但是样品前处理过程繁琐。此外,胥彦琪^[15]和姜翠凤等^[16]发明了金纳米粒子(PEI-AuNP)新型比色探针,通过金纳米颜色的改变实现对碘离子的可视化检测,但成本较高且处于研究试验阶段,实际应用难以普及。

离子色谱法可用于同时测定水中多种无机阴离子,所需样品量少,不需要前处理过程,灵敏度较高,分析浓度量级为 $\mu\text{g/L} \sim \text{mg/L}$,最低可达 10^{-12}g/L ,所用试剂简单且成本低,因此特别适用于实验室大批量样品的检测。离子色谱-安培检测法的检测限一般比电导检测法低,灵敏度高,适用于水中微量碘化物的测定,但出峰时间明显比电导法推迟^[12,17-20]。相同测试条件,离子色谱-氢氧根淋洗液检测法测定水中碘化物^[21],出峰时间明显优于碳酸盐体系淋洗液检测法^[20]。宋冰冰等^[22]采用 IonPac AS22 色谱柱,碳酸盐淋洗液-电导检测法测定水中碘化物,不受水中常见阴离子的干扰,同时实现了 F^- 等 7 种阴离子的完全分离;但使用碳酸盐淋洗液分析碘化物,需添加有毒有机改进剂^[22],分析时间长、检测限较高且灵敏度低。AS22 和 AS23 阴离子色谱柱,均为具有烷醇基季铵功能团的碳酸根淋洗液体系色谱柱^[11,22],具有较强亲水性,可在很宽的 pH 范围(0~14)保持高容量,适于氢氧根淋洗液体系和碳酸根淋洗液体系。本文应用大容量 IonPac AS23 阴离子色谱柱,以 KOH 溶液为淋洗液,建立了一种抑制型电导-离子色谱法检测地下水中碘化物的方法,同时不受水中 7 种无机阴离子的测定干扰。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AQUION 离子色谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。离子色谱条件:Chromleon7 操作软件及所需附件组成的分析系统;RFIC™ IonPac AS23 (4mm ×250mm) Analytical 阴离子分离柱和阴离子保护柱; Dionex

AERS 500(4mm)阴离子抑制型电导检测器;淋洗液: 50mmol/L KOH 溶液;淋洗液流速 1.20mL/min;抑制型电导检测器电流 125mA,进样量 250 μL 。

抽气过滤装置:配有孔径 $\leq 0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维或聚乙烯滤膜;一次性水系微孔滤膜针筒过滤器:孔径 0.45 μm ;一次性注射器(1mL);超纯水机(美国 Molecular 公司)。

1.2 材料和主要试剂

无碘化物超纯水(电阻率 $17.8\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$),电导率小于 $1.0\mu\text{S/cm}$,并经 $0.45\mu\text{m}$ 水系微孔滤膜过滤;KOH(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);碘标准溶液浓度为 100mg/L (国家有色金属,唯一标识号 21D3053)。

7 种无机阴离子混合标准质控溶液: F^- 浓度 $0.764 \pm 0.039\text{mg/L}$; Cl^- 浓度 $1.53 \pm 0.08\text{mg/L}$; NO_2^- 浓度 $1.36 \pm 0.08\text{mg/L}$; NO_3^- 浓度 $1.18 \pm 0.06\text{mg/L}$; Br^- 浓度 $0.997 \pm 0.046\text{mg/L}$; PO_4^{3-} 浓度 $1.28 \pm 0.07\text{mg/L}$; SO_4^{2-} 浓度 $2.29 \pm 0.14\text{mg/L}$ (坛墨质检,唯一标识号 1908054)。

1.3 实验样品

本研究中实际水样样品来源于陕西省地质调查院公益性项目《地下水监测 97 项指标检测能力建设与应用》,依据《地下水环境监测规范》(HJ 164—2004)对陕西渭南市临渭区东厂水源 16 号井地下水、华阴市华西镇地下水进行采样,样品编号分别为:DXS01-16、DXS01-20,两个点位样品均呈现无色、无味、清澈状态。

1.4 实验方法

1.4.1 样品前处理

样品经 $0.45\mu\text{m}$ 水系微孔滤膜过滤,弃去初滤液 10mL,收集后续滤液约 10mL 待测。

1.4.2 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.000、0.010、0.020、0.050、0.100、0.250、0.500、0.75、1.00、2.00mL 碘化物标准溶液于 10 支 100mL 容量瓶中,制得浓度分别为 0.000、0.010、0.020、0.050、0.100、0.250、0.500、0.750、1.00、2.00mg/L 的工作曲线溶液,由进样器按程序依次从低浓度到高浓度取样、测定。以峰面积为纵坐标,以碘化物浓度(以 I^- 计,mg/L)为横坐标,绘制标准曲线。按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤,将试样注入离子色谱仪测定碘离子的浓度,以保留时间定性,峰面积定量。其线性回归方程为 $y=0.0736x+0.0007$,线性相关系数为 0.9998。

2 结果与讨论

2.1 离子色谱分离和检测方式的选择

离子色谱分离和检测方式的选择(无机阴离子)见表 1。选择合适的分离和检测方式是确定具体色谱条件的前提。离子色谱技术的核心部分为分离柱,不同性质填料的分离柱决定了不同的分离方式:高效离子交换色谱(HPIC)、高效离子排斥色谱(HPICE)和离子对色谱(MPIC)等。HPIC 以离子交换机理为主,以电导为主要检测器,其主要采用苯乙烯-二乙烯苯共聚(PS-DVB)的离子交换树脂,特点是交换迅速,在宽 pH 范围内稳定,有较好的机械强度。HPIC 可用于检测无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Br^-)^[23]和无机阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^+)^[24]等大部分离子型化合物。电导检测有抑制型与非抑制型,抑制型电导检测器主要起两个作用:一是降低淋洗液的背景电导;二是增加被测离子的电导值,改善信噪比,而离子色谱-电导检测法出峰时间一般比离子色谱-安培检测法明显要快^[20]。

因此本研究中采用 HPIC 分离方式,抑制型电导检测法进行目标物检测, I^- 在 8.980min 出峰,方法检测限为 0.5 $\mu\text{g/L}$,实验结果比杜韶娴等^[11-12,20,22]方法检测限较低,出峰时间更快。

2.2 色谱柱的选择

Dionex 离子色谱分析柱主要有 IonPac CS、CarboPac PA、AminoPac PA、IonPac AS 四类,其中 IonPac AS 系列主要用于分析常规无机阴离子。已报道的测定碘化物的离子色谱柱有 IonPac AS11^[25]、IonPac AS5^[25]、IonPac AS19^[19,26-27]、IonPac AS22^[17,22]、IonPac AS23^[11]。

IonPac AS23 型离子色谱柱主要用于水质中氟、氯、硝酸盐、溴酸盐等^[28]无机阴离子的测定,其填料制作过程中采用了独特的聚合物粘贴技术,固定相

为全新的接枝型缩聚物,通过静电作用将此缩聚物富聚到大孔聚合物基体的表面。在这种阴离子交换树脂的制备过程中,会在树脂基体表面用环氧单体和胺进行交互涂层处理,树脂的容量由交互涂层的次数来决定。AS23 色谱柱采用了高容量的树脂,因此其柱容量达到了前所未有的 320 μmol ^[29]。 I^- 是典型的强极性阴离子,需用亲水性色谱柱分离,AS23 色谱柱具有烷醇基季铵盐功能团,极大地改善了色谱柱的亲水性,使 I^- 在 12min 内即可被洗脱。同时 AS23 可在很宽的 pH 范围内(0~14)保持高容量,能兼容氢氧根淋洗液体系和碳酸盐体系淋洗液。

因此,本实验采用 IonPac AS23 型离子色谱柱,50mmol/L KOH 淋洗液,流速为 1.2mL/min 测定地下水中碘化物,同时进行 7 种无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Br^-)对碘化物的干扰性实验。结果表明, I^- 色谱峰分离度好、峰形对称、无拖尾前伸,保留时间为 8.980min 出峰,实验结果比王新旺等^[11-12,20,22-23]出峰时间更快。水中 F^- 等 7 种无机阴离子出峰时间均在 8.980min 以前,对碘化物的测定无干扰(图 1),说明本方法具有较强的抗干扰能力,由于增大淋洗液浓度和流速使分析时间缩短,导致水中常见 7 种阴离子分离度下降,其色谱峰不能完全分开^[23,26],本文研究结果与前人结果相符。

2.3 淋洗液浓度和流速的选择

在已报道的离子色谱测定碘的方法中主要使用的淋洗液有 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ ^[12,17,20,22]、 NaNO_3 ^[26]、 HNO_3 ^[26]、 NaOH ^[26]、 KOH ^[19,23]。 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 淋洗液是离子色谱中常用的淋洗液,但是电导抑制后形成的碳酸易于部分电离,导致背景电导略偏高。氢氧根淋洗液,电导抑制后产物为零电导的水,提供了理想的电导基线,同时选用氢氧根淋洗液可以增大进样量,进而提高检测灵敏度,故本文采用 KOH 作为淋洗液。

表 1 离子色谱分离和检测方式的选择(无机阴离子)

Table 1 Selection of separation and detection methods of ion chromatography (inorganic anions)

检测方式	分离方式	测定离子
电导,UV	高效离子交换色谱(HPIC)	无机阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 等,低分子量有机酸
安培	高效离子排斥色谱(HPICE)	SO_3^{2-} 、亚砷酸
电导	高效离子交换色谱(HPIC)	砷酸盐、硒酸盐、亚硒酸盐
电导	高效离子排斥色谱(HPICE)	BO_3^- 、 CO_3^{2-}
电导/安培	高效离子交换色谱(HPIC),离子对色谱(MPIC)	I^- 、 BF_4^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
电导/安培	高效离子排斥色谱(HPICE)	CN^- 、 HS^- 、高离子强度基体
电导	高效离子交换色谱(HPIC),离子对色谱(MPIC)	金属络合物
电导,柱后衍生 VIS	高效离子交换色谱(HPIC)	缩合磷酸盐多价螯合剂

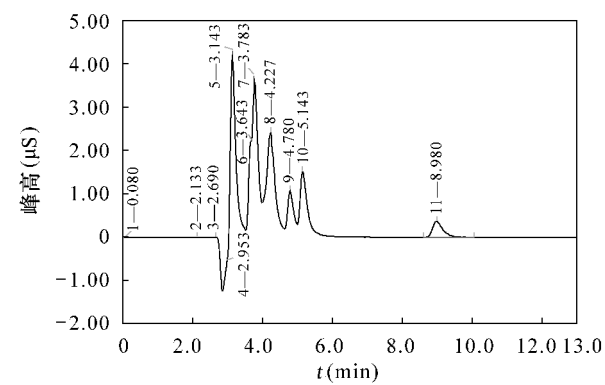


图 1 7 种无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Br^-)对碘离子的分离干扰影响

Fig. 1 Effect of seven inorganic anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^-) on the separation of iodide ions.

淋洗液浓度是影响滞留率的重要参数之一,洗脱液的 pH 值对固定相官能团及阴离子的洗脱特性有重要的影响^[30]。因此,淋洗液的浓度和流速会直接影响被测离子的灵敏度与保留时间,淋洗液浓度太高,会导致单位时间内过柱离子太多,柱压、柱温高,容易出现超信号。淋洗液浓度太低会出现拖尾、峰形前倾,甚至不出峰^[28]。而淋洗液浓度固定时淋洗液流速的大小直接影响各离子的保留时间^[31]。

在控制唯一变量条件下,分析同一浓度的标准样品,最终在 50mmol/L KOH 淋洗液体系下,抑制器

电流为 125mA,流速为 1.2mL/min,其他色谱条件同等条件下, I^- 在 8.980min 出峰,碘化物可达到理想的分离效果,线性范围为 0.01~2mg/L。选用 KOH 淋洗液增大了进样量,电导检测抑制器电流提高,仪器检测灵敏度提高,同时淋洗液浓度和流速增大,缩短了保留时间,因此本实验结果比前人报道结果的线性范围更广^[12,17-18,21,23],出峰时间更短^[12,20,22,23]。

2.4 方法检测限

用逐级稀释法配制 0.01~2mg/L 的标准系列溶液,对浓度为 0.010mg/L 的碘离子溶液进行 7 次平行测定,以保留时间定性,仪器响应值定量,进行线性拟合,并计算 7 次平行样品的标准偏差,其方法检测限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。现有测定水中碘化物标准方法检出限及测定范围见表 2,可见本方法检出限低于各方法检出限,检测范围优于现有离子色谱法测定范围。此外,由于淋洗液浓度的增大,仪器检测灵敏度提高,电导检测抑制器电流提高,被测离子的电导值灵敏度提高,本方法检出限同样较前人报道结果^[11,20,22]更低。

2.5 方法精密度和回收率

对取自渭南市临渭区东厂水源 16 号井、华阴市华西镇的地下水水样,进行碘化物含量检测,水样中碘离子浓度均为未检出。分别对两个点位的地下水水样进行精密度实验,根据实验结果计算精密度及加标回收率,具体实验结果见表 3。

表 2 现有水中碘化物标准检测方法检出限、测定范围及适用范围汇总

Table 2 Summary of detection limits, determination ranges and applicable ranges of existing standard methods for iodide detection in water

标准名称	检测方法	检测限	测定范围	样品适用范围
《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5—2006), 《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)	硫酸铈催化比色法	1 $\mu\text{g/L}$	低浓度: 1~10 $\mu\text{g/L}$	生活饮用水及其水源水, 饮用天然矿泉水
	高浓度碘化物比色法	0.05mg/L	高浓度: 10~100 $\mu\text{g/L}$	
	气相色谱法	1 $\mu\text{g/L}$	0.05~0.1mg/L 1~10 $\mu\text{g/L}$, 10~100 $\mu\text{g/L}$	
《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5—2006)	高浓度碘化物容量法	0.025mg/L	/	生活饮用水及其水源水
《地下水水质分析方法 第 56 部分 碘化物的测定 淀粉分光光度法》 (DZ/T 0064.56—2021)	淀粉比色法	25 $\mu\text{g/L}$	25~500 $\mu\text{g/L}$	地下水
《地下水水质分析方法 第 55 部分 碘化物的测定 催化还原分光光度法》 (DZ/T 0064.55—2021)	催化还原法	1 $\mu\text{g/L}$	1~16 $\mu\text{g/L}$	地下水
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022)	离子色谱法	10.25 $\mu\text{g/L}$	0.25~100 $\mu\text{g/L}$	饮用天然矿泉水
《水质 碘化物的测定 离子色谱法》 (HJ 778—2017)	离子色谱法	0.002mg/L	0.01~1mg/L	地表水和地下水

表 3 方法精密度和回收率

Table 3 Precision and recovery results of the method

DXS01-16 样品	I ⁻ 测定值 (μg/L)	加标低测定 结果 (0.050mg/L)	加标中测定 结果 (0.100mg/L)	加标高测定 结果 (1.00mg/L)	DXS01-20 样品	I ⁻ 测定值 (μg/L)	加标低测定 结果 (0.050mg/L)	加标中测定 结果 (0.100mg/L)	加标高测定 结果 (1.00mg/L)
平行测定值 (mg/L)	ND	0.0435	0.1090	1.046	平行测定值 (mg/L)	ND	0.0455	0.1040	1.042
	ND	0.0444	0.1030	1.049		ND	0.0464	0.1040	1.043
	ND	0.0442	0.1019	1.044		ND	0.0432	0.1039	1.046
	ND	0.0466	0.1043	1.042		ND	0.0476	0.1043	1.046
	ND	0.0454	0.1015	1.043		ND	0.0434	0.1055	1.044
	ND	0.0477	0.0995	1.049		ND	0.0467	0.1059	1.044
平均值 (mg/L)	ND	0.045	0.103	1.04	平均值 (mg/L)	ND	0.045	0.105	1.04
标准偏差 (mg/L)	-	0.0016	0.0033	0.0030	标准偏差 (mg/L)	-	0.0018	0.0008	0.0016
RSD(%)	-	3.50	3.15	0.29	RSD(%)	-	3.97	0.83	0.15
加标量 (μg)	-	1.0	2.0	20.0	加标量 (μg)	-	1.0	2.0	20.0
平均加标 回收率(%)	-	90.0	103.0	104.0	平均加标 回收率(%)	-	90.0	105.0	104.0

注：ND 表示检测结果低于方法检测限(0.5μg/L)，未检出。

由表 3 可见,碘离子的相对标准偏差为 0.15%~3.97%,加标回收率为 90.0%~105.0%,检测结果表明碘化物的精密度较好,回收率良好。

3 结论

本文应用大容量 IonPac AS23 阴离子分析色谱柱,KOH 溶液为淋洗液,建立了一种抑制型电导-离子色谱法检测地下水中碘化物的方法。该方法检出限低于现行水中碘化物标准检测方法检出限,检测范围优于现有标准离子色谱法测定范围。相比前人

研究成果^[11,23],本方法检测限更低、出峰时间更快,且不受水中 7 种无机阴离子的干扰,适用于地下水中碘化物的测定。同时提高了氢氧根淋洗液体系下,烷醇基季铵功能团色谱柱 AS23 测定地下水中碘化物的准确度。

实验中,由于增大淋洗液浓度和流速使出峰时间缩短,导致水中常见 7 种阴离子分离度下降,其色谱峰不能完全分开,因此在氢氧根淋洗液体系下,采用 IonPac AS23 型离子色谱柱实现同时测定地下水中碘化物与无机阴离子还有待进一步研究。

Determination of Iodide in Groundwater by Suppressed Conductance-Ion Chromatography

XUE Zhifeng^{1,2,3}, WANG Gaohong^{1,2*}, SHANG Wei^{1,2}, YANG Chun^{1,2}, LI Hua^{1,2,3}, FENG Juan^{1,2,3}, AI Hao^{1,2,3}, CHENG Xing^{1,2}

- (1. Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710000, China;
2. Experimental Center, Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710000, China;
3. Ecological Environmental Damage Identification and Assessment Center, Xi'an 710000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Alkanol-based quaternary ammonium functional group column, which can maintain high capacity in the pH range of 0–14, is suitable for both hydroxide and carbonate eluents.
- (2) Using high capacity IonPac AS23 column and hydroxide eluent, a new method for the determination of iodide in groundwater with higher accuracy was developed.

ABSTRACT

BACKGROUND: In an environment without foreign iodine food, the iodine content of water is an important index to measure the iodine intake of the human body, so the accurate determination of iodide content in drinking water has a crucial role in human health. The detection limit of ion chromatography–amperometric detection method is generally lower than that of conductance detection method, and the sensitivity is higher. This method is suitable for the determination of trace iodide in water, but the apparent peak time is later than that of the conductance detection method. Under the same test conditions, for the ion chromatography–hydroxide eluent detection method for the determination of iodide in water, the peak time is obviously better than that of the carbonate body eluent detection method. Using carbonate eluent to analyze iodide requires adding toxic organic improvers, which is complicated, difficult to elute, has a long analysis time, high detection limit and low sensitivity.

OBJECTIVES: IonPac AS23 column with alkanol –based quaternary ammonium functional group has strong hydrophilicity and can maintain high capacity in a wide pH range (0–14), which is suitable for hydroxide and carbonate leaching systems. Based on this, a method for the determination of iodide in groundwater by suppressed conduction–ion chromatography was developed.

METHODS: IonPac AS23 (4mm×250mm) anion analysis column and IonPac AS23 anion protection column, Dionex AERS 500(4mm) anion inhibited conductivity detector, HPIC separation method, were used to detect iodide in groundwater with 50mmol/L KOH eluent (hydroxide eluent, the product after conductivity inhibition is zero conductivity water, providing an ideal conductivity baseline) at a flow rate of 1.2mL/min (the concentration and flow rate of the eluent increased, and the retention time was shortened) and a suppressive conductance detector current of 125mA (the current increased, the instrument detection sensitivity increased). The sample volume was 250μL, and the samples were filtered through a 0.45μm water microporous filter membrane. 10mL of initial filtrate was discarded, and about 10mL of subsequent filtrate was collected. After that the iodide in the groundwater samples was detected.

RESULTS: The chromatographic peak separation was good, peak shape was symmetrical, and no trailing extension. The iodide peak emerged in 8.980min, the detection limit of the method was 0.5μg/L, the correlation coefficient of the calibration curve was 0.9998, and the linear range was wide (0.01–2mg/L).

CONCLUSIONS: This method has a lower detection limit than that of the existing standard method for the determination of iodide in water, shorter peak time, and the detection range is better than that of the existing ion chromatography method. The experimental results show that the peak time is faster than that reported by its predecessors. This method is used to determine iodide in groundwater and is not disturbed by seven inorganic anions (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Br⁻) in water. This method improves the accuracy of the determination of iodide in groundwater by alkanol –based quaternary ammonium functional group column AS23 under the hydroxide eluent system.

KEY WORDS: ion chromatography; AS23 anion analysis column; alkanol quaternary ammonium functional group; potassium hydroxide eluent

参考文献

[1] 张媛静,张玉玺,向小平,等. 沧州地区地下水碘分布特征及其成因浅析[J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 59-65.
Zhang Y J, Zhang Y X, Xiang X P, et al. Analysis on the distribution characteristics and genesis of iodine of Cangzhou groundwater [J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(4): 59-65.

[2] Shinoda T, Miyamoto N, Kuromoto T, et al. Pyrohydrolysis coupled to ion chromatography for sensitive determination of iodine in food-related materials [J]. Analytical Letters, 2012, 45(8): 862-871.

[3] 宫霞,蓝倩云,黄玲. 上海市饮用水中微量元素碘含量的检测与分析[J]. 环境工程, 2015, 33(S1): 989-991.
Gong X, Lan Q Y, Huang L. Detection and analysis of iodine content in drinking water of Shanghai [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(S1): 989-991.

[4] 杨瑞丰. 地表水中碘化物含量测定方法研究[J]. 水资源开发与管理, 2019(7): 29-32.
Yang R F. Determination of iodide content in surface water [J]. Water Resources Development and Management, 2019(7): 29-32.

[5] 寇志华,刘克克,任增辉. 生活饮用水中碘化物检测方法的探讨[J]. 河南预防医学杂志, 2020, 31(12): 910-911, 933.
Kou Z H, Liu K K, Ren Z H. Discussion on the determination method of iodide in drinking water [J]. Henan Journal of Preventive Medicine, 2020, 31(12): 910-911, 933.

[6] 贾亮亮,尹云. 催化分光光度法测定水中微量碘的方法优化[J]. 化学试剂, 2020, 42(11): 1341-1344.
Jia L L, Yin Y. Optimization of catalytic spectrophotometric method for determination of trace iodine in water [J]. Chemical Reagents, 2020, 42(11): 1341-1344.

[7] 杨瑞丰. 离子色谱法和气相色谱法测定水质中碘化物对比研究[J]. 水资源开发与管理, 2019(9): 16-20.
Yang R F. Comparative study on determination of iodide in water quality by ion chromatography and gas chromatography [J]. Water Resources Development and Management, 2019(9): 16-20.

[8] 朱红霞,杨艳娥,许秀艳. 气相色谱法测定水中碘化物前处理方法的比较[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2142-2145.
Zhu H X, Yang Y E, Xu X Y. Comparison of pretreatment methods for determination of iodide in water by gas chromatography [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(11): 2142-2145.

[9] 张钦龙,高舸. 带八极杆碰撞/反应池的电感耦合等离子体质谱法测定尿中碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(9): 2023-2024, 2027.
Zhang Q L, Gao G. Determination of iodine in urine by ORS-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22(9): 2023-2024, 2027.

[10] Wang M H, Huang Z P, Liu J W, et al. Iodide analysis by ion chromatography on a new stationary phase of polystyrene-divinylbenzene agglomerated with polymerized-epichlorohydrin-dimethylamine [J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(8): 1026-1030.

[11] 杜韶娴,李用倩,刘胜玉. 电导检测离子色谱法同时测定饮用水中溴化物和碘化物[J]. 化学试剂, 2016, 38(3): 242-244.
Du S X, Li Y Q, Liu S Y. Simultaneous determination of bromide and iodide in drinking water by ion chromatography with conductivity detection [J]. Chemical Reagents, 2016, 38(3): 242-244.

[12] 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 Z H, Liu K K, Ren Z H. Determination of iodide in drinking water by ion chromatography [J]. Henan Journal of Preventive Medicine, 2020, 31(4): 264-265.

[13] 张艳,田耕,毕军平,等. 分光光度法测定水体中痕量碘化物[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(9): 1171-1172.
Zhang Y, Tian G, Bi J P, et al. Determination of trace iodide in water by spectrophotometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(9): 1171-1172.

[14] 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 K M, Yuan M Z. Determination of iodine in water by improved arsenic-cerium catalytic spectrophotometry [J]. Anhui Journal of Preventive Medicine, 2019, 25(1): 29-32.

[15] 胥彦琪. 基于HRP催化诱导金纳米棒形貌改变的碘离子检测研究[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(1): 133-136.
Xu Y Q. Detection of iodide ion based on HRP catalyzed morphology change of gold nanorods [J]. Chemical Research and Application, 2018, 30(1): 133-136.

[16] 姜翠凤,李卓健,莫贵和,等. 基于聚乙烯亚胺-金纳米粒子聚集的碘离子检测[J]. 分析试验室, 2020, 39(6): 654-657.
Jiang C F, Li Z J, Mo G H, et al. Detection of iodide ion based on polyethylene imine gold nanoparticles aggregation [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,

- 2020,39(6):654-657.
- [17] 张建伟. 离子色谱-安培检测法检测饮用水中碘化物[J]. 城镇供水,2021(2):66-68.
Zhang J W. Determination of iodide in drinking water by ion chromatography - amperometric detection [J]. City and Town Water Supply,2021(2):66-68.
- [18] 郭晶晶,林冬,李旭冉. 积分安培检测-离子色谱法测定水中痕量碘离子[J]. 广州化工,2016,44(16):128-130,169.
Guo J J,Lin D,Li X R. Determination of trace iodide ion in water by integral Ampere detection - ion chromatography [J]. Guangzhou Chemical Industry,2016,44(16):128-130,169.
- [19] 杨晟,张巧,谢帮蜜,等. 华南某市地表水碘分布特征及其成因浅析[J]. 安全与环境学报,2019,19(4):1468-1472.
Yang S, Zhang Q, Xie B M, et al. Distribution characteristics and genesis of iodine in surface water of a city in South China [J]. Journal of Safety and Environment,2019,19(4):1468-1472.
- [20] 蒋园园,程海,徐蕾. 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]. 环境监测与预警,2020,12(2):31-35.
Jiang Y Y, Cheng H, Xu L. Determination of iodide in clean water by conductivity and DC amperometric double detector ion chromatography [J]. Environmental Monitoring and Forewarning,2020,12(2):31-35.
- [21] 王新旺. 离子色谱-安培检测器法测定尿中碘含量[J]. 河南预防医学杂志,2016,27(7):518-520.
Wang X W. Determination of iodine in urine by ion chromatography - amperometric detector [J]. Henan Journal of Preventive Medicine,2016,27(7):518-520.
- [22] 宋冰冰,田耘,李仁勇,等. 碳酸盐体系离子色谱法快速测定水体中碘化物[J]. 环境监测管理与技术,2017,29(4):50-52,56.
Song B B,Tian Y,Li R Y,et al. Rapid determination of iodide in water by ion chromatography with carbonate system [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring,2017,29(4):50-52,56.
- [23] 袁湘,范旭,冯丽娟,等. 离子色谱法检测芦荟胶化妆品中无机阴离子[J]. 应用化工,2022,51(5):1520-1522,1526.
Yuan X, Fan X, Feng L J, et al. Determination of inorganic anions in aloe gel cosmetics by ion chromatography [J]. Applied Chemical Industry,2022,51(5):1520-1522,1526.
- [24] 吴家钰,王勇,李泳宜,等. 基于离子转换色谱的紫外检测系统测定饮料中的无机阳离子含量[J]. 离子交换与吸附,2021,37(1):88-96.
Wu J Y, Wang Y, Li Y Y, et al. Determination of inorganic cation content in beverage by UV detection system based on ion conversion chromatography [J]. Ion Exchange and Adsorption,2021,37(1):88-96.
- [25] 余小林. 离子色谱法快速测定土壤中碘量[J]. 岩矿测试,2005,24(2):145-147.
She X L. Rapid determination of iodine content in soil by ion chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis,2005,24(2):145-147.
- [26] 宋冰冰,田耘,罗岳平,等. 离子色谱法测定多种水体中碘化物应用研究[J]. 环境科学与管理,2015,40(10):124-126.
Song B B,Tian Y,Luo Y P,et al. Determination of iodide in various water bodies by ion chromatography [J]. Environmental Science and Management,2015,40(10):124-126.
- [27] Xia N, Ji H Z. Simultaneous determination of iodide, sulphate, fluoride and nitrite in salt samples by ion chromatography [J]. Asian Journal of Chemistry,2014,26(22):7869-7870.
- [28] 薛智凤,胡智杰,王亚娇,等. 离子色谱法测定水中无机阴离子检测条件的优化与探索[J]. 分析仪器,2020(6):133-136.
Xue Z F, Hu Z J, Wang Y J, et al. Optimization and exploration of determination conditions of inorganic anions in water by ion chromatography [J]. Analytical Instrumentation,2020(6):133-136.
- [29] 贾丽,刘肖. 全新离子色谱柱-抑制型电导法检测饮用水中痕量溴酸盐[J]. 环境化学,2006,25(6):793-795.
Jia L,Liu X. Determination of trace bromate in drinking water by a novel ion chromatography column-suppressed conductivity method [J]. Environmental Chemistry,2006,25(6):793-795.
- [30] Rong L, Lim L W, Takeuchi T. Rapid determination of iodide in seawater samples by ion chromatography with chemically - bonded vitamin - U stationary phase [J]. Microchemical Journal,2013,108:113-116.
- [31] 余小林,胡兰,刘军,等. 离子色谱法测定牛皮纸样袋中海底沉积物的氯量[J]. 岩矿测试,2009,28(4):373-375.
She X L, Hu L, Liu J, et al. Determination of chlorine content in seabed sediments in kraft paper sample bags by ion chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis,2009,28(4):373-375.