

基于标准方法测定碘化物的实验条件探究

金梓谦

宁夏回族自治区生态环境监测中心

DOI:10.32629/eep.v2i6.291

[摘要] 对环保部发布实施的《水质 碘化物 离子色谱法》(HJ778-2015)的标准方法在碳酸盐淋洗液体系下,改变进样量、淋洗液配比及浓度、流速、抑制器电流、容器材质等实验条件,对碘离子出峰时间、峰形及浓度进行比较给出计算结果,确定出最佳实验条件,在此条件下,验证方法的线性、精密性、准确性,得出满足环境标准要求的实验结果。

[关键词] 离子色谱; 碘化物; 标准; 碳酸盐体系

前言

2016年1月1日,为规范水中碘化物的测定方法,环保部发布实施《水质 碘化物 离子色谱法》(HJ778-2015)。该标准中给出了两种淋洗液体系的分析条件,其中氢氧化钾体系叙述详实,不再累述,现就碳酸盐淋洗液体系不同色谱条件下的分析结果做详细探究,以供参考。

1 实验部分

1.1 环境基础设施

温度:20-27℃,湿度:30-50%RH,通风设施良好,无交叉污染,实验室有良好的内务管理,实验室的环境条件有利于监测工作的正确实施,不会使监测结果无效或对监测结果的质量产生不良影响。

1.2 主要仪器

DIONEX ICS1100离子色谱仪、AS-DV离子色谱自动进样器; AS23分析柱,AG23保护柱; DS6电导检测器。

主要试剂: 105℃烘干2h的Na₂CO₃和NaHCO₃,均为优级纯。混合标准中间液: I-: 10mg/L。实验用水: 实验用水为无碘化物高纯水,电导率值小于1.0 μS/cm,并经过0.45 μm水系微孔滤膜过滤。

主要器皿: 实验室自校合格的50mL、100mL聚乙烯容量瓶、单标线吸量管、分度吸量管、进样小瓶(自动进样器自带)。

1.3 分析步骤

1.3.1 从进样量、淋洗液浓度、流速、抑制器电流、容器材质等方面设置不同条件,得出结果,对影响碘离子出峰时间的因子进行逐一研究,得出在选择此色谱柱的情况下,最优的条件,分析结果见表1,各条件下碘离子的出峰图见图1-图5:

表1 不同条件下碘离子的出峰结果统计

条件编号	进样量(μL)	淋洗液配比及浓度 mmol/L(Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃)	流速 (mL/min)	抑制器电 流(mA)	容器 材质	有较明显峰形时出 峰浓度(mg/L)	出峰时间 (min)
1	100	4.5/0.8	1.0	25	玻璃	0.1	31.1
2	200	4.5/0.8	1.0	25	玻璃	0.05	31.5
3	200	4.5/0.8	1.0	25	聚乙烯	0.05	28.2
4	200	4.8/1.0	1.0	25	聚乙烯	0.05	27.3
5	200	4.5/1.4	1.2	31	聚乙烯	0.05	22.5

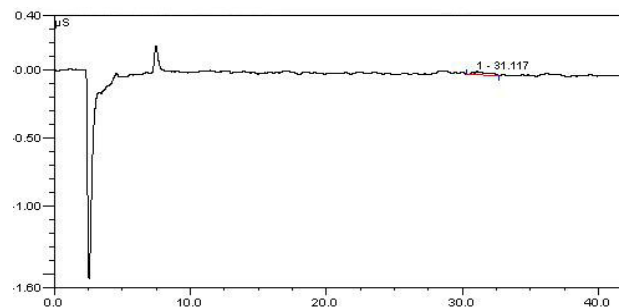


图1 条件1下0.1mg/L浓度点出峰图

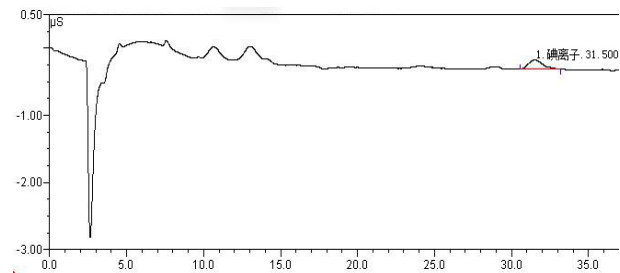


图2 条件2下0.5mg/L浓度点出峰图

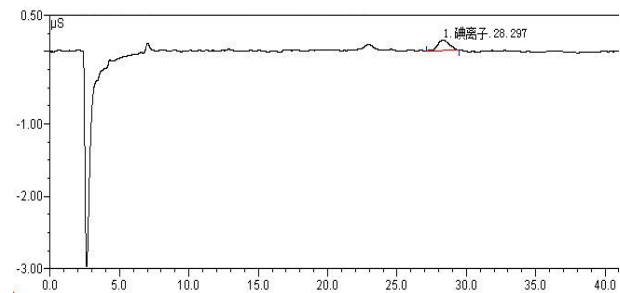


图3 条件3下0.5mg/L浓度点出峰图

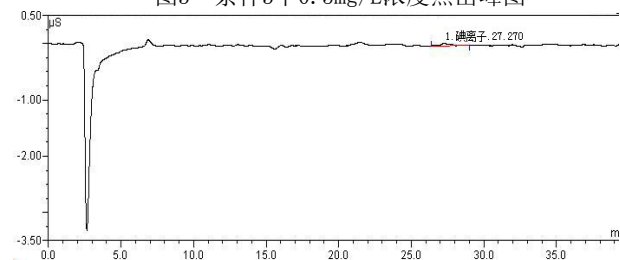


图4 条件4下0.1mg/L浓度点出峰图

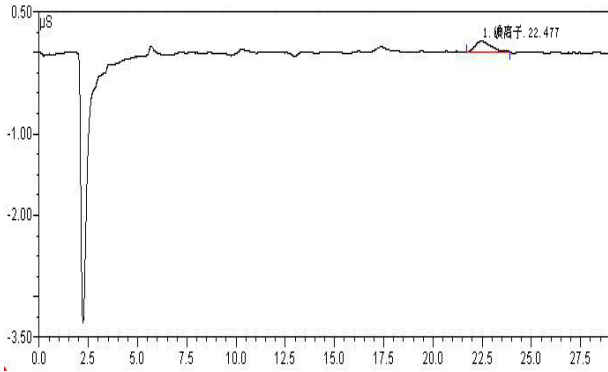


图5 条件5下0.5mg/L浓度点出峰图

通过数据及谱图,我们可以比较得出以下结论:①材质:在未避光的条件下,因碘离子溶液呈碱性,聚乙烯材质较玻璃材质,对碘离子出峰时间影响小,更适合盛装含有碘离子的液体;②进样量为200 μL较100 μL,出现明显峰形的浓度更低,亦即,检出的灵敏度更高,适合此方法下碘离子检出限的分析要求;③流速均为1.0ml/min时,淋洗液浓度提高(Na2CO3浓度提高6.7%, NaHCO3浓度提高25%),保留时间缩短0.9min,效果不明显;④淋洗液浓度提高(Na2CO3浓度提高0.0%, NaHCO3浓度提高75%),流速提高20%,保留时间缩短5.7min,效果较明显,选用此条件更有利于快速检测。

1.3.2确定最佳分析条件:

①线性验证:根据标准附录所给条件,即:进样量:200 μL,淋洗液浓度:4.5mmol/LNa2CO3/1.4mmol/LNaHCO3,流速1.2mL/min,抑制器电流31mA,做标准曲线,相关系数R=0.9999,满足标准中大于或等于0.999的要求,结果见表2:

表2 标准曲线结果统计

序号	配置浓度(mg/L)	保留时间(min)	峰面积	样品量(mg/L)
1	0.01	22.177	0.0053	0.0101
2	0.02	22.114	0.0087	0.0235
3	0.05	22.580	0.0133	0.0416
4	0.10	22.397	0.0302	0.1083
5	0.50	22.477	0.1282	0.4941
6	1.00	22.480	0.2574	1.0025
相关系数	R=0.9999	曲线方程:	Y=0.2541x+0.0027	

②精密度验证

实验室重复测定浓度为1.00mg/L的I-标准样品,相对标准偏差(RSD)为4.0%。结果见表3:

表3 精密度测定结果统计表

离子	测定值(mg/L)					平均值(mg/L)	相对标准偏差(%)
	1	2	3	4	5		
I-	1.12	1.07	1.00	1.04	1.03	1.05	4.0

③准确度验证

实验室对I-分别进行实际样品的加标测试,加标回收率见表4:

表4 准确度测定结果统计表

离子	17N04-01(mg/L)	加标量(mg/L)	加标样测定值(mg/L)	加标回收率(%)	17N04-02(mg/L)	加标量(mg/L)	加标样测定值(mg/L)	加标回收率(%)
I-	0.367	0.500	0.856	97	0.388	0.500	0.899	102

④方法检出限

根据: $C_{min}=4 * C / (S/N)$

式中: C_{min} —最低检出浓度, mg/L

C —测得浓度, mg/L

S/N —信噪比, 由仪器软件读出

实验室测定I-最低检出限为: 0.002mg/L。满足标准方法检出限要求: 0.002 mg/L。检出限测定结果见表5。

表5 检出限结果统计表(单位: mg/L)

内容	序号	1	2	3	4	5	6	7
测定值		1.12	1.07	1.00	1.04	1.03	1.00	0.991
信噪比		2422	1928	2116	2101	2010	1990	2075
$4 * C / (S/N)$		0.00185	0.00222	0.00189	0.00198	0.00205	0.00201	0.00191
检出限均值		0.002						

1.4结论

按照标准所给出的实验条件进行验证,碘离子的曲线线性及精密度、准确度和检出限均满足要求,但实际分析时碘离子的保留时间为22.5min,且需至少200 μL进样量方可达到标准要求的灵敏度。

[参考文献]

[1]王莎莎.离子色谱法测定水中溴离子与碘离子[J].中国金属通报,2018,(07):140-141.
[2]牟世芬,朱岩,刘克纳.《离子色谱方法及应用》(第三版)[J].分析化学,2018,46(07):1038.
[3]郭芳芳,戴超,张书玉.离子色谱法测定水中碘离子含量[J].化工管理,2017,(35):192.