

论著

DOI: 10.16369/j.oher.issn.1007-1326.2024.04.021

• 实验研究 •

离子色谱脉冲安培检测器测定 工作场所空气中碘及其化合物

傅佳, 胡晓宇, 张妍, 钟磊, 刘浏, 曹冬冬

北京市疾病预防控制中心, 北京 100013

摘要: **目的** 建立测定工作场所空气中碘及其化合物的离子色谱脉冲安培检测器定量分析方法。**方法** 碱性活性炭固体吸附管收集空气样品, 加入 20 mmol/L 碳酸氢钠溶液 10 mL 进行 30 min 解吸。解吸液使用 Dionex ICS-5000 离子色谱仪, 经 Dionex IonPac AS11-HC 高效阴离子分离柱分离, 脉冲安培检测器检测, 以保留时间来定性、峰面积来定量。**结果** 方法的标准曲线相关系数为 0.999 7, 检出限为 0.519 $\mu\text{g/L}$ (进样量为 25 μL)。以采样体积为 7.5 L 计算, 该方法的最低定量浓度为 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 方法重现性好, 相对标准偏差为 2.72% ~ 4.10%。模拟样品的加标回收率为 95.8% ~ 98.0%。碱性活性炭固体吸附管的平均解吸效率均大于 (94.1% \pm 2.65%)。在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下, 碘及其化合物能稳定保存 5 d。**结论** 离子色谱脉冲安培检测器定量分析法快速、便捷、高效且精度高, 能够满足工作场所中碘及其化合物的测定。

关键词: 离子色谱; 脉冲安培检测器; 碱性活性炭固体吸附管; 碘及其化合物; 工作场所; 空气

中图分类号: R134^{+.4} **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-1326(2024)04-0533-04

引用: 傅佳, 胡晓宇, 张妍, 等. 离子色谱脉冲安培检测器测定工作场所空气中碘及其化合物[J]. 职业卫生与应急救援, 2024, 42(4): 533-536.

Determination of airborne iodide and its compounds in workplace by ion chromatography pulsed amperometric detector FU Jia, HU Xiaoyu, ZHANG Yan, ZHONG Lei, LIU Liu, CAO Dongdong (Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing, 100013, China)

Abstract: **Objective** To establish a method for the quantitative analysis of iodine and its compounds in workplace air by ion chromatography pulsed amperometric detector. **Methods** Air samples were collected using alkaline-activated carbon solid-phase extraction tubes and eluted with 10 mL of the 20 mmol/L sodium bicarbonate solution for 30 minutes. The eluate was separated using the Dionex ICS-5000 ion chromatography system with the Dionex IonPac AS11-HC high-performance anion separation column and detected by the pulsed amperometric detector, with the retention time for qualitative analysis and the peak area for quantitative analysis. **Results** The method had a correlation coefficient of 0.999 7 for the standard curve, a detection limit of 0.519 $\mu\text{g/L}$ (25 μL injection volume), and a minimum quantifiable mass concentration of 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ calculated using a sampling volume of 7.5 L. The method had good reproducibility, with relative standard deviations ranging from 2.72% to 4.10% and an internal recovery rate of 95.8% to 98.0% for simulated samples. The average elution efficiency of alkaline-activated carbon solid-phase extraction tubes was more than (94.1% \pm 2.65%). Iodine and its compounds could be stably stored for 5 days at 4 $^{\circ}\text{C}$. **Conclusions** The quantitative analysis method of the ion chromatography pulsed amperometric detector was fast, convenient, efficient, and accurate. It is satisfied with the requirement for the determination of iodine and its compounds in workplaces.

Keywords: ion chromatography; amperometric detector; alkaline-activated carbon solid-phase extraction tube; iodine and its compounds; workplace; air

碘(Iodine), 分子式 I_2 , CAS 为 7553-56-2^[1]。碘单质是一种黑紫色且具有金属光泽的晶体, 较易溶

于氯仿、四氯化碳等有机溶剂^[2]。虽然在常温常压下, 碘主要以固态存在, 但由于其具有较强的挥发性、毒性和腐蚀性, 人体吸入可引起一定程度的损伤, 包括对眼睛和皮肤的灼伤、对呼吸系统的刺激、

作者简介: 傅佳(1984—), 女, 大学本科, 主管技师

通信作者: 胡晓宇, 副主任技师, E-mail: huxiaoyuc@sina.com

对中枢神经系统的损害以及对内脏(脑、肝、甲状腺、肾组织)的损伤等^[1,3]。因此,我国以及其他许多国家都制定了工作场所空气中碘的职业接触限值。美国政府工业卫生学家会议(ACGIH)规定碘的 8 h 时间加权平均容许浓度(以质量浓度计)为 0.10 mg/m³、15 min 短时间接触容许浓度为 1.04 mg/m³^[1]。美国职业安全健康研究所(NIOSH)及美国职业安全与健康管理局(OSHA)均规定碘的最高容许浓度为 1.04 mg/m³^[1]。我国在工作场所所有有害因素职业接触限值中规定,碘的最高容许浓度为 1 mg/m³^[4]。目前,我国常用的测定碘及其化合物的方法有加速器质谱法^[5]、滴定法^[6]、离子层析^[7]、气相层析^[8]、分光光度法^[9]、电感耦合等离子体质谱法等^[10]。近年来,由于离子色谱的快速性、高灵敏度、高稳定性和高选择性,已被广泛应用于阴阳离子的检测工作上^[11]。我国当前测定工作场所空气中碘及其化合物的标准方法 GBZ/T 300.58—2017^[12]即选用了离子层析,所用检测器为电导检测器,该法的最低定量浓度为 0.26 mg/m³(按 I₂ 计),而国家标准 GBZ 2.1—2019《工作场所所有有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素》^[4]新规定的化学有害因素职业接触水平及其分类控制中,要求相应检测方法能定量测定化学有害因素职业接触限值的 1%,即 0.01 mg/m³,当前国标方法尚不能满足上述要求。相对之下,脉冲安培检测器展现出高选择性及高灵敏度的电化学分析性能,其检出限能达到极低的 10⁻¹² mol/L 级别。在 NIOSH 和 OSHA 的离子层析测定工作场所空气中碘质量浓度的方法中,NIOSH 使用电导检测器,其定量下限为 0.74 mg/m³^[13];而 OSHA 则采用脉冲安培检测器,将定量下限降低至 0.010 mg/m³^[14]。为了满足新的国家标准要求,本研究选用脉冲安培检测器测定工作场所空气中碘及其化合物,以期该方法能够有效降低检出限,得到更为精确的测定结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:Thermo Scientific Dionex ICS-5000 型离子色谱仪,包括 ICS-5000SP 高压泵、ICS-5000 EG 淋洗液发生器、ICS-5000 DC 检测器、Thermo Scientific Dionex AS-DV 自动进样器,色谱数据采集和处理采用 Chromeleon 6.80 色谱工作站、AS11-HC 型高效阴离子分离柱、AG11-HC 型保护柱、脉冲安培检测器(Ag 电极为工作电极,pH/Ag/AgCl 为复合参比电极);使用 Sensidyne GilAir Plus 空气采样器、碱性活

性炭固体吸附管(溶剂解吸型,100 mg/50 mg)进行采样,并使用具塞刻度塑料试管进行分析。

试剂:实验所有用水为超纯水(电阻率 ≤ 18.2 MΩ);碘离子(标准溶液,GSB 04-2834-2011)、氢氧化钠(优级纯)、碳酸钠,无水(优级纯)、碳酸氢钠(质量分数 99.998%)、碘(分析纯)、甲苯(分析纯)。

1.2 样品采集

在采样点,用碱性活性炭固体吸附管(溶剂解吸型,100 mg/50 mg)以 500 mL/min 流量,采集 15 min 空气样品。采样后,立即封闭活性炭管两端,置清洁容器中保存运输。同时,在相同采样点,另取碱性活性炭固体吸附管,打开其两端后立即封闭,作为空白样品,同上述方法进行样品运输保存和测定。

1.3 样品处理

将采样后的前后两段活性炭分别倒入 2 只具塞刻度试管中,各加入 20 mmol/L 碳酸氢钠溶液 10 mL,封闭后解吸 30 min,振摇,解吸液过滤后供测定。

1.4 标准曲线的绘制

将质量浓度为 1 000 μg/mL 的碘离子标准溶液稀释成 1.0 μg/mL 的碘离子标准应用液,并置于冰箱中低温保存。临用前,取一定量碘离子标准应用液用高纯水配制为 10、20、40、80、100 μg/L 标准系列,参照仪器条件,将离子色谱调节至最佳测定状态,分别取 25 μL 碘离子标准系列进样,测定其保留时间和峰面积。每个浓度重复测定 3 次,以测得峰面积均值对相应的碘离子浓度(μg/L)绘制标准曲线。

1.5 离子色谱条件

色谱柱采用 Dionex IonPac AS11-HC 型高效阴离子分离柱(4 mm × 250 mm)和 Dionex IonPac AG11-HC 型保护柱(4 mm × 50 mm),以 40 mmol/L 氢氧化钠溶液为淋洗液,采用流速为 1.0 mL/min 的单相等度洗脱。柱箱温度为 30 ℃,检测器为脉冲安培检测器,定量环体积为 25.0 μL,分析时间为 22 min。

1.6 样品测定

使用测定标准系列的操作条件,分别测定样品溶液和空白样品溶液,测得的峰面积值由标准曲线计算得到样品溶液中碘离子的浓度(μg/L)。

1.7 数据处理

空气中碘的浓度根据公式(1)计算:

$$C = \frac{10(c_1 + c_2)}{V_0 \times D} \times 1.2 \quad (1)$$

式中:C 为空气中碘的质量浓度(μg/m³);10 为样品溶液的体积(mL);c₁、c₂ 分别为测得的前后

段样品溶液中碘离子的质量浓度(减去样品空白, $\mu\text{g/L}$);1.2 为碘离子换算为碘的系数; V_0 为标准采样体积(L); D 为解吸效率(%).

2 结果

2.1 前处理方法优化

2.1.1 解吸液优化实验

本研究探讨 3 种不同类型的解吸液及其不同使用量对解吸效率的影响。取 24 支碱性活性炭固体吸附管,分为 4 组,每组 6 支。向其中分别加入 4 μL 质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 碘的甲苯溶液,即加入质量为 0.4 μg 碘的甲苯溶液,静置过夜。第 2 天分别使用 10 mL 的 1.5 mmol/L 碳酸钠和 1.5 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液、10 mL 的 10 mmol/L 碳酸钠溶液、10 mL 的 20 mmol/L 碳酸氢钠溶液、2 mL 的 20 mmol/L 碳酸氢钠溶液进行解吸。上述 4 种解吸液的平均解吸效率分别为 (71.60% \pm 2.05%)、(77.90% \pm 1.65%)、(92.60% \pm 0.91%)、(91.10% \pm 2.63%)。结果表明,10 mL 和 2 mL 20 mmol/L 碳酸氢钠溶液能够满足平均解吸效率 \geq 90% 的实验条件。为了达到自动过滤的目的,本研究选用质量浓度为 20 mmol/L 的碳酸氢钠溶液 10 mL 作为解吸液,进行解吸处理。

2.1.2 解吸效率实验

取 18 支碱性活性炭固体吸附管,分为 3 组,每组 6 支,向其中分别加入 2 μL 、4 μL 、8 μL 质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 碘的甲苯溶液,即加入 0.2 μg 、0.4 μg 、0.8 μg (低、中、高)3 种不同质量的碘的甲苯溶液,静置过夜。第 2 天再加入 10 mL 的 20 mmol/L 碳酸氢钠溶液进行解吸。结果表明,低、中、高组的平均解吸效率分别为 (94.1% \pm 2.65%)、(96.5% \pm 1.09%)、(98.3% \pm 0.778%)。由此可得,3 组的平均解吸效率均大于 90%,解吸效率良好。

2.2 色谱条件优化

本研究使用 Dionex IonPac AS11-HC 型高效阴离子分离柱(4 mm \times 250 mm)和脉冲安培检测器,该色谱柱具有大容量和高分辨率的特点,脉冲安培检测器具有低背景信号、高灵敏度和高选择性的优点。选择 40 mmol/L 的 NaOH 溶液作为淋洗液,以 1.0 mL/min 的流速进行单相等度洗脱,柱箱温度恒定为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。定量环体积为 25.0 μL ,分析时间为 22 min。碘离子标准溶液在该条件下的色谱情况,见图 1。

2.3 线性范围

用高纯水配制碘离子标准系列溶液(10、20、40、80、100 $\mu\text{g/L}$),并根据这 5 个浓度点绘制标准曲

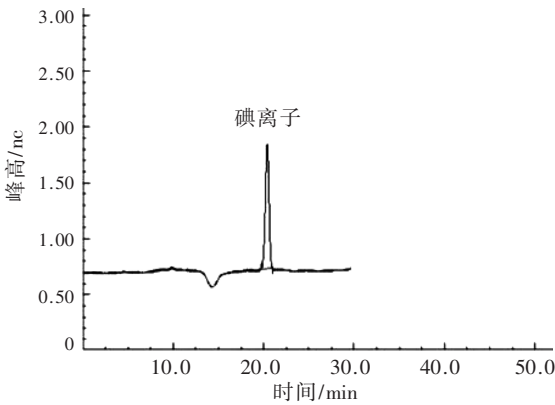


图 1 碘离子标准色谱

线。分别取 25 μL 标准系列溶液进样,在优化条件下对碘离子的保留时间和峰面积进行测定,所有浓度均测定 3 次。根据测得的峰面积均值计算相对应的碘离子质量浓度,并绘制得到标准曲线 $Y = 0.00539X + 0.00200$,相关系数 r 为 0.9997,线性范围在 10 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 之间。取 10 支碱性活性炭固体吸附管,每支加入 0.050 μg 碘的甲苯溶液(10.0 $\mu\text{g/mL}$),静置过夜。第 2 天采用确定的预处理方法进行解吸,对得到的接近空白浓度的样品溶液进行检测,测得碘离子浓度为 (4.30 \pm 0.17) $\mu\text{g/L}$;并以碘离子测定结果标准差的 3 倍和 10 倍对应的待测组分质量浓度,分别得到检出限为 0.519 $\mu\text{g/L}$,定量下限为 1.73 $\mu\text{g/L}$ (进样量 25 μL);根据采样体积 7.5 L,计算出该方法的最低检出的质量浓度为 0.69 $\mu\text{g/m}^3$,最低定量浓度为 2.3 $\mu\text{g/m}^3$ 。

2.4 精密度实验

取 18 支碱性活性炭固体吸附管,分为 3 组,每组 6 支,向其中各加入 1 μL 、4 μL 、8 μL 质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 碘的甲苯溶液,即加入 0.1 μg 、0.4 μg 、0.8 μg (低、中、高)3 种不同质量的碘的甲苯溶液,连续测定 3 d,并计算相对标准偏差,用作评价该方法的精密度。结果显示,本法的精密度为 2.72% ~ 4.10%,满足 GBZ/T 210.4—2008《职业卫生标准制定指南 第 4 部分:工作场所空气中化学物质测定方法》中精密度 \leq 10% 的要求^[15]。见表 1。

表 1 方法精密度实验结果

组别	加标量/ μg	测定平均值/ μg	测定标准偏差/ μg	相对标准偏差/%
低浓度组	0.100	0.090 8	0.003 72	4.10
中浓度组	0.400	0.379 0	0.009 66	2.55
高浓度组	0.800	0.775 0	0.021 10	2.72

2.5 准确度实验

本研究通过样品加标回收法评价准确度。取 18 支碱性活性炭固体吸附管,分为 3 组,每组 6 支,分

别加入 2 μL 、4 μL 、8 μL 质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 碘的甲苯溶液,即分别加入 0.2 μg 、0.4 μg 、0.8 μg (低、中、高)3 种不同质量的碘的甲苯溶液并静置过夜。第 2 天进行解吸,测定并计算平均回收率。结果显示,低、中、高 3 组的平均回收率分别为(98.0% \pm 2.5%)、(95.8% \pm 3.6%)、(96.8% \pm 4.7%),均满足回收率在(100% \pm 5%)的要求。见表 2。

表 2 方法准确度实验结果

组别	本底值/ μg	加标量/ μg	测定值/ μg	回收率/%
低浓度组	0.0	0.200	0.196 \pm 0.005 0	98.0 \pm 2.5
中浓度组	0.0	0.400	0.383 \pm 0.014 3	95.8 \pm 3.6
高浓度组	0.0	0.800	0.774 \pm 0.037 0	96.8 \pm 4.7

2.6 样品稳定性实验

取 24 支碱性活性炭固体吸附管,分为 4 组,每组 6 支,均加入 4 μL 质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 碘的甲苯溶液,即加入相同质量为 0.4 μg 碘的甲苯溶液,并保存在 4℃ 冰箱中。分别在第 0、3、5、7 天加入已优化的解吸液进行解吸,测定并计算被测样品的平均下降率。结果显示,第 3、5、7 天的平均下降率分别为(5.840% \pm 0.098%)、(8.750% \pm 0.088%)、(11.700% \pm 0.463%)。这表明,碘在 5 d 内的下降率均小于 10%,即该方法下的碘可以稳定保存 5 d。

3 讨论

本研究采用脉冲安培检测器,与现行国标方法中使用电导检测器相比,不仅实现了进样的自动化,还将方法的灵敏度提高了约 100 倍。与 NIOSH 和 OSHA 检测碘的离子色谱法相比,脉冲安培检测器的灵敏度也明显高于电导检测器。OSHA 的 ID-212 方法虽然也使用了配备脉冲安培检测器的离子色谱仪进行检测,但其实验中用于采样的浸渍活性炭珠在我国不易购买,因此在我国难以实施。本研究使用碱性活性炭管收集空气样品中的碘,再经过 10 mL 质量浓度为 20 mmol/L 碳酸氢钠溶液进行 30 min 的解吸,解吸液经过 Dionex IonPac AS11-HC 高效阴离子分离柱分离,最后利用脉冲安培检测器进行检测。本研究建立的离子色谱脉冲安培检测方法适用于对工作场所空气中的碘及其化合物进行测定,该方法的灵敏度满足了 GBZ 2.1—2019 最新规定中有关化学有害因素职业接触水平及其

分类控制检测的要求,并且实现了解吸过程的自动化,有效节约了时间和成本,同时也避免了污染问题。

作者声明 本文无实际或潜在的利益冲突

参考文献

- [1] 闫慧芳,陶雪,李小娟. 工作场所空气中化学有害因素监测方法[M]. 北京:应急管理出版社,2021:271-272.
- [2] 宋锡高. 中国碘素产业发展现状[J]. 无机盐工业,2014,46(3):9-12.
- [3] 游达礼,吴晓,胡善友. 碘过量对人体健康影响的近代研究[J]. 中国煤炭工业医学杂志,2014,17(10):1718-1720.
- [4] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素:GBZ 2.1—2019[S]. 北京:中国标准出版社,2019.
- [5] 李金英,孙嘉忆,张旭,等. 碘的质谱测量方法研究进展[J]. 质谱学报,2021,42(5):533-552.
- [6] 相萍萍,徐书杭,刘超. 食物中碘的测定方法[J]. 中国食物与营养,2017,23(10):34-37.
- [7] 张存良,李恒庆,毕建玲,等. 氨水密闭熔融-离子色谱法测定土壤和沉积物中碘的含量[J]. 理化检验(化学分册),2022,58(11):1294-1298.
- [8] 王树奇. 气相色谱法测定乳粉中碘含量样品前处理方案的探讨和优化[J]. 现代食品,2022,28(13):156-160.
- [9] 宁骏斌,赵有刚,王丹,等. 分光光度法测定离子膜工艺精盐水中的碘[J]. 氯碱工业,2022,58(8):42-45.
- [10] 李永林,苏思强,柳诚,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地热水中的碘[J]. 化学研究与应用,2022,34(7):1685-1689.
- [11] 杨建军,高海萍,尹仕伟,等. 离子色谱法在职业卫生检测中的应用研究进展[J]. 职业与健康,2021,37(14):1999-2003.
- [12] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 工作场所空气有毒物质测定 第 58 部分:碘及其化合物:GBZ/T 300.58—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [13] National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of Analytical Methods: IODINE, 6005, Issue 2[EB/OL]. (1994-08-15)[2023-10-17]. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6005.pdf>.
- [14] Occupational Safety and Health Administration. OSHA sampling and analytical methods: ID-212 IODINE in workplace atmospheres (impregnated activated beaded carbon)[EB/OL]. (2005-11-24)[2023-10-17]. <https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-id212.pdf>.
- [15] 中华人民共和国卫生部. 职业卫生标准制定指南 第 4 部分:工作场所空气中化学物质测定方法:GBZ/T 210.4—2008[S]. 北京:人民卫生出版社,2009.

收稿日期:2024-01-30