



УДК 543.5

## Определение йодид-иона в минерализованной природной воде методом изократической ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием

Колотилина Н.К., Долгоносов А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

Поступила в редакцию 02.09.2009 г.

### Аннотация

Показана возможность определения йодида в природной минерализованной воде, в составе которой преобладает хлористый натрий, методом классической изократической ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Подобраны параметры режима разделения на колонке, наполненной центрально-привитым ионитом КанК-АСУ при элюировании карбонатно-щелочным раствором, содержащим добавку роданида калия. Предел обнаружения йодида в природной воде составил 0.07 мг/л йодида при объеме дозируемой пробы 300 мкл.

**Ключевые слова:** ионная хроматография, кондуктометрическое детектирование, природные минерализованные воды, йодид

An ion chromatography technique for the determination of iodide in saline water is reported. A KanK-ASU anion-exchange column with low capacity was used with a basic-carbonate eluent containing a little amount of KSCN. Conditions were established for isocratic baseline separation with post-column suppression and conductivity detection. The detection limit for iodide in natural saline water is about 0.07 mg/l for a 300- $\mu$ l injection.

**Key words:** ion chromatography, conductivity detection, natural mineralized waters, iodide

### Введение

Определение йода в природных водах актуально по ряду причин. Йод – микроэлемент, необходимый для нормальной жизнедеятельности как водных, так и наземных организмов. Содержание йода в океанической воде является одним из индикаторов ее биологической продуктивности. В природных водах йод присутствует исключительно в одной из двух ионных форм: как йодат-ион в окислительной среде, как йодид-ион – в восстановительной. Благодаря этому йод является удобным элементом для характеристики окислительно-восстановительных условий в растворах. Кроме того, йод является одним из продуктов, высвобождающихся в результате работы ядерных реакторов.

Немногие инструментальные методы прямого определения микроколичеств йодида в минерализованных природных водах (вольтамперометрия [1], потенциометрия с проточным йодид-селективным электродом [2]) требуют

длительного времени анализа или слишком сложны. Ионная хроматография, как универсальный метод анионного анализа водных растворов, наиболее привлекательна для решения данной аналитической задачи.

Однако, при хроматографическом определении иодида в соленых природных водах, основным компонентом которых является NaCl, возникают проблемы, связанные с высокой минерализацией вводимой пробы: низкая эффективность разделения, недостаточная чувствительность. В литературе описаны способы решения этих проблем. Устранить негативное влияние большого избытка хлорида в пробе можно при введении его в состав подвижной фазы [3]. Другой подход – использование специальных модифицированных сорбентов и выбор условий, позволяющих уменьшить удерживание иодида и отделить его от матрицы. Так, авторы [4] применяют разделяющую колонку с обращенной фазой, модифицированной цвиттергентом; в работе [5] разделяющий сорбент представляет собой силикагель, химически модифицированный полиэтиленгликолем. Оригинальная методика приводится в работе [6]: в варианте изократической хроматографии используется послеклоночная реакция йодида с церием(IV) и проводится измерение флуоресценции при образовании церия(III). Авторы [7] переводят целевой компонент пробы в молекулярный йод и отделяют его от матрицы за счет ион-эксклюзионного удерживания комплекса йода с крахмалом. Необходимая чувствительность определения йодида в природных растворах достигается за счет применения современных высокоселективных к йоду детекторов: масспектрометрия [8], импульсная амперометрия [9], УФ спектрофотометрия [3,4,7]. Однако перечисленные выше детекторы обычно не входят в стандартную комплектацию ионного хроматографа. В настоящей работе рассматривается способ определения йодида в высокоминерализованной природной воде методом классической изократической ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

## Эксперимент

**Реагенты и методики приготовления растворов.** Все рабочие и стандартные растворы готовили с использованием бидистиллята по навескам соответствующих солей квалификации «ХЧ». Стандартный раствор иодида с концентрацией 0.5 г/л готовили по точной навеске йодистого калия. Растворы с промежуточными значениями концентраций получали последовательным разбавлением основного раствора. Карбонатно-щелочной элюент готовили из 0.5 М раствора карбоната натрия и 2 М раствора NaOH, который хранили в кварцевой посуде, защищая от атмосферного углекислого газа аскаритовой трубкой. Добавку роданида в элюент, стандартные растворы и пробу вводили, дозируя 0.1 М раствор роданистого калия. Для моделирования общего солесодержания минеральной воды использовали 0.5 М раствор хлористого натрия.

**Хроматографическая система.** Определение проводили на хроматографе «Цвет-3006» (АО ЦВЕТ, РФ). Автоматическая запись хроматограмм в режиме реального времени проводилась с помощью совместимого с персональным компьютером аналого-цифрового преобразователя и соответствующей обслуживающей программы.

Элементы хроматографической системы: кран-дозатор с объемом дозирующей петли 30 и 300 мкл; предварительная колонка 6x200мм с анионитом АВ-17 в ОН-форме, осуществляющая очистку элюента от анионных примесей, в том

числе, карбонатов; разделяющая колонка размером 4x150мм с сорбентом КанК-АСУ [10] емкостью 0.0013 мэкв/мл и зернением 14 мкм; подавительная колонка размером 6x200мм с сорбентом КУ-2x8 емкостью 2мэкв/мл и зернением 150 мкм; кондуктометрический детектор. Элюент, содержащий 3мМ NaOH, 1мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.05мМ KSCN, подавали насосом высокого давления со скоростью 1.8 мл/мин.

**Объект исследования.** Определение иодида проводили в натуральной минеральной воде (пос.Берикей Республика Дагестан). Образец воды для проведения анализа, а также предварительная информация о минеральном составе и кислотности пробы были предоставлены Институтом проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН. Содержание макрокомпонентов в минеральной воде (г/л): общая минерализация – 76-80, хлориды – 41, гидрокарбонаты – 0.2-0.6, натрий+калий – 24.5, кальций – 1.4 (общая жесткость – 90-100 мг-экв/л); рН7.22. Предположительная концентрация йодида в воде – на уровне 10мг/л.

### Обсуждение результатов

Иодид-ион, обладая повышенным сродством к анионообменным группам разделяющего сорбента (четвертичные аммониевые основания), относится к категории сильноудерживаемых анионов. Использование сорбента малой емкости позволяет сократить время анализа и выбрать условия хроматографирования, при которых целевой компонент будет отделен от анионов матрицы, проходящих разделяющую колонку одной широкой полосой без разделения. В работе использовали сорбент из семейства центрально-локализованных сорбентов КанК, разработанных в ГЕОХИ РАН для разделения анионов [11]. КанК-АСУ предназначен для разделения сильноудерживаемых анионов (Г<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> и др.). Его емкость составляет 0.0013 мэкв/мл, что примерно в 10 раз меньше, чем у стандартного сорбента КанК-АСт, используемого при определении среднеудерживаемых анионов (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и др.). Состав карбонатно-щелочного элюента подбирали экспериментально, добиваясь отделения пика целевого компонента от анионов матрицы. С целью получения более четкой формы хроматографического пика йодида в элюент вводили небольшую добавку сильноудерживаемого хорошо проводящего роданид-иона.

Для определения йодида в высокоминерализованной минеральной воде необходимо, чтобы при минимально допустимом разбавлении пробы концентрация целевого компонента оставалась выше предела его обнаружения.

Для выявления области линейности градуировочной кривой и предела обнаружения йодида проводили его определение из водных растворов йодистого калия в диапазоне концентраций 0.25-10 мг/л J (объем дозирующей петли – 30 мкл). Результаты представлены на рис.1, из которого видно, что область линейности находится в интервале концентраций от 0.25 до 4 мг/л и описывается уравнением

$$Y = -0.150 + 2.720X; R = 0.998; s = 0.107 \text{ мг/л } (n = 7),$$

где Y – высота хроматографического пика (мВ), X – концентрация йодида (мг/л), R – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение.

Предел обнаружения йодид-иона при данных условиях составил 0.2 мг/л, что не позволяет проводить определение при минимально возможном 100-кратном разбавлении исходного образца.

Для повышения чувствительности методики увеличили объем вводимой пробы до 300мкл и получили градуировочную кривую. В интервале концентраций 0.1-4 мг/л график линеен и описывается уравнением

$$Y = 0.127 + 6.813X; R = 0.999; s = 0.057 \text{ мг/л } (n = 9).$$

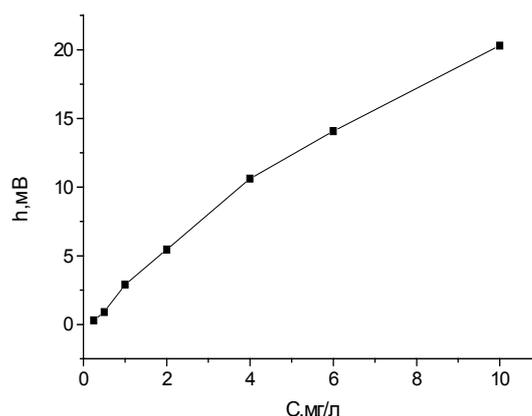


Рис.1. Градуировочный график определения йодид-иона из индивидуального раствора КJ. Объем пробы — 30мкл

Предел обнаружения йодида снизился до 0.07 мг/л, что делает возможным его определение при 100-кратном разбавлении исходной воды.

Хроматограмма стандартного раствора йодида калия с концентрацией йодида 0.2 мг/л представлена на рис.2.

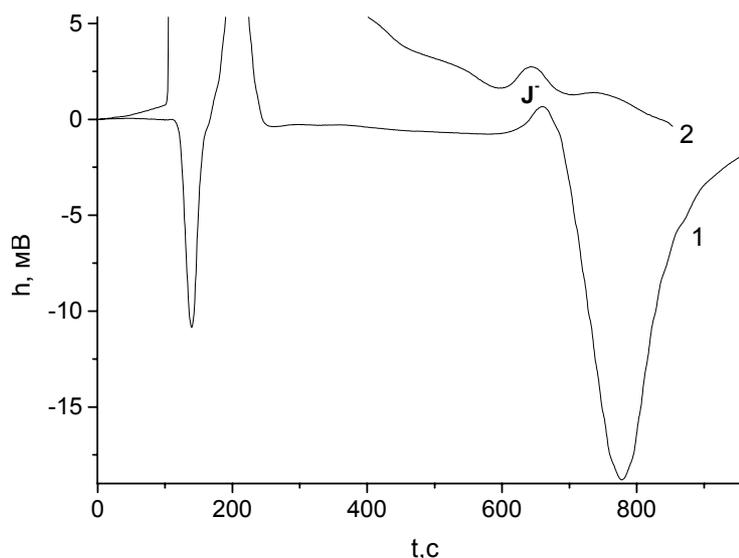


Рис.2. Хроматограммы стандартного раствора йодида с концентрацией 0.2 мг/л: 1 - на бидистиллированной воде, 2 - на фоне 530 мг/л хлорида и 0.095 мМ роданида. Объем пробы – 300 мкл

Присутствие в составе элюента проводящей добавки роданида привело к появлению отрицательного системного пика, величина которого зависит от солесодержания пробы и особенно чувствительна к содержанию в ней роданида. Экспериментально подобрали количество роданида (0.095 мМ), вводимое в градуировочные растворы и пробы с целью компенсации отрицательного пика. Для приведения стандартов в соответствие анализируемому образцу по макросоставу в стандартные растворы йодида калия вводили 530 мг/л хлорида, моделирующее общее солесодержание минеральной воды при 100-кратном разбавлении.

Для более точного определения йодида получили градуировочный график в узком диапазоне концентраций целевого компонента (0.1-0.3 мг/л) на фоне 530 мг/л хлорида и 0.095 мМ роданида (Рис.3), провели определение йодида при разбавлении исходной минеральной воды в 100 раз (Рис.4).

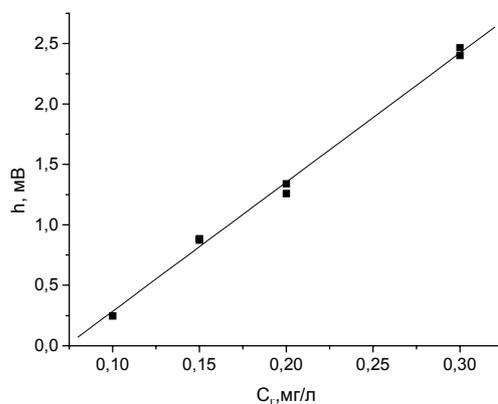


Рис.3. Градуировочный график определения йодида в диапазоне концентраций 0.1-0.3 мг/л на фоне 530мг/л хлорида и 0.095мМ роданида. Объем пробы – 300 мкл.  $R = 0.997$ ;  $s = 0.006$  мг/л ( $n = 7$ ).

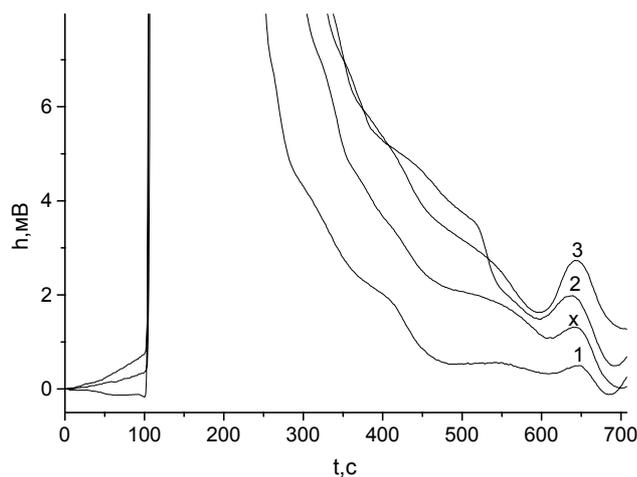


Рис.4. Хроматограммы (1,2,3) стандартных растворов йодида на фоне 530 мг/л  $Cl^-$  и 0.095 мМ  $SCN^-$  с концентрацией, соответственно, 0.1, 0.15 и 0.2. мг/л; x — хроматограмма минеральной воды, разбавленной в 100 раз, на фоне 0.095 мМ  $SCN^-$ . Разделяющая колонка размером 4x150 мм с сорбентом КанК-АСУ емкостью 0.0013 мэкв/мл, зернением 14 мкм. Подавительная колонка размером 6x20 мм с сорбентом КУ-2x8 емкость 2 мэкв/мл, зернением 150 мкм. Состав элюента: 3 мМ NaOH, 1мМ  $Na_2CO_3$ , 0.05мМ KSCN. Скорость элюирования - 1.8 мл/мин. Объем пробы — 300 мкл

По результатам двух независимых определений концентрация йодида в минеральной воде составляет  $13.0 \pm 1.2$  мг/л ( $P = 0.95$ ).

## Заключение

Проведено определение йодида в природной воде высокой минерализации. Показано, что подобные аналитические задачи можно удовлетворительно решать,

используя ионный хроматограф стандартной комплектации. Предел обнаружения иодида составил 0.07 мг/л, воспроизводимость  $\leq 5\%$ , коэффициент селективности по отношению к хлориду  $\sim 3 \cdot 10^3$  г/г

### Список литературы

1. Luther G.W., Branson-Swatz C., Ullman W.J. Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry // *Anal. Chem.* 1988. V 60. P.1721-1724.
2. Nakayama E., Kimoto T., Okasak S. Automatic determination of iodine species in natural waters by a new flow-through electrode system // *Anal. Chem.* 1985. T 57. P.1157-1160.
3. Ito K., Sunahara H. Ion chromatography with ultraviolet and amperometric detection for iodide and thiocyanate in concentrated salt solutions // *J. Chromatogr. A.* 1990.V. 502. P. 121-129.
4. Hu W., Yang P., Hasebe K., Haddad P. R., Tanaka K. Rapid and direct determination of iodide in seawater by electrostatic ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2002.V. 956. Iss 1-2. P.103-107.
5. Rong L., Lim L. W., Takeuchi T. Determination of iodide in seawater samples by ion chromatography with chemically-bonded poly(ethylene glycol) stationary phase. // *J. Chromatogr. A.* 2006.V. 1128. Iss. 1-2. P.68-72.
6. Miura Y., Hatakeyama M., Hosino T., Haddad P. R. Rapid ion chromatography of L-ascorbic acid, nitrite, sulfite, oxalate, iodide and thiosulfate by isocratic elution utilizing a postcolumn reaction with cerium(IV) and fluorescence detection. // *J. Chromatogr. A.* 2002.V. 956.Iss.1-2. P.77-84.
7. Li H.-B., Chen F., Xu X.-R. Determination of iodide in seawater and urine by size exclusion chromatography with iodine–starch complex // *J. Chromatogr. A.* 2001.V. 918. Iss.2 P.335-339.
8. Valentín-Blasini L., Blount B. C., Delinsky A. Quantification of iodide and sodium-iodide symporter inhibitors in human urine using ion chromatography tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2007.V. 1155. Iss.1. P.40-46.
9. Bruggink C., van Rossum W. J.M., Spijkerman E., van Beelen E. S.E. Iodide analysis by anion-exchange chromatography and pulsed amperometric detection in surface water and adsorbable organic iodide. // *J. Chromatogr. A.* 2007.V. 1144. Iss.2. P.170-174.
10. Долгоносов А.М., Сеньявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.Наука, 1993. 222с.
11. Долгоносов А.М., Способ получения сорбента для ионной хроматографии. Пат. РФ 1161513. Заяв.20.04.1992 (А.С. SU 1161513. Оpubл. Б. и. № 22, 15.06.1985).

---

**Колотилина Надежда Константиновна** –  
Научный сотрудник лаборатории сорбционных  
методов ГЕОХИ РАН. тел 9397032 (раб)

**Долгоносов Анатолий Михайлович** – д.х.н.,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
сорбционных методов ГЕОХИ РАН.

**Kolotilina Nadezhda K.** – Research Scientist,  
Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS.  
[nkolotilina@mail.ru](mailto:nkolotilina@mail.ru)

**Dolgonosov Anatoly M.** – Leading Research  
Scientist, Laboratory of Sorption Methods,  
GEOKHI RAS.