二维离子色谱法同时测定环境水样中的碘离子、 硫氰酸根和高氯酸根

林 立^{1,3*}, 王海波², 史亚利²

(1. 国家食品质量监督检验中心, 北京 100094; 2. 中国科学院生态环境研究中心
环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 北京工业大学, 北京 100022)

摘要:建立了二维离子色谱法同时测定环境水样中的碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的方法。先采用常规阴离子色谱柱(IonPac AS16, 250 mm×4 mm)将水样中的碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子与干扰离子进行分离。样品溶液通过抑制器后,将含有碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的淋洗液导入富集柱(MAC-200, 80 mm×0.75 mm),再通过毛细管阴离子色谱柱(IonPac AS20 Capillary, 250 mm×0.4 mm)进行分离和定量分析。方法的线性范围为0.05~100 μg/L,相关系数达到0.999 9,检出限为0.02~0.05 μg/L。样品中碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的加标回收率在85.1%~100.1%之间,回收率的相对标准偏差(RSD)($n=6$)在1.7%~4.9%之间。该法试剂用量小,灵敏度比常规离子色谱提高30~40倍,同时去除了样液中的高浓度基体杂质,适用于水样中低含量碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的检测。

关键词:二维离子色谱;毛细管离子色谱;碘离子;硫氰酸根离子;高氯酸根离子;地表水

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2013)03-0281-05

Determination of iodide, thiocyanate and perchlorate ions in environmental water by two-dimensional ion chromatography

LIN Li^{1,3*}, WANG Haibo², SHI Yali²

(1. China National Food and Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for
Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3. Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: A procedure for the determination of iodide, thiocyanate and perchlorate ions in environmental water by two-dimensional ion chromatography has been developed. At first the iodide, thiocyanate and perchlorate ions were separated from interfering ions by a column (IonPac AS16, 250 mm×4 mm). The iodide ion, thiocyanate and perchlorate ions were then enriched with an enrichment column (MAC-200, 80 mm×0.75 mm). In the 2nd-dimensional chromatography, iodide thiocyanate and perchlorate ions were separated and quantified by a capillary column (IonPac AS20 Capillary, 250 mm×0.4 mm). The linear ranges were 0.05 – 100 μg/L with correlation coefficients of 0.999 9, and the detection limits were 0.02 – 0.05 μg/L. The spiked recoveries of iodide, thiocyanate and perchlorate ions were in the range of 85.1% to 100.1%. The relative standard deviations of the recoveries were 1.7% to 4.9%.

Key words: two-dimensional ion chromatography; capillary ion chromatography (CIC); iodide ion; thiocyanate ion; perchlorate ion; surface water

高氯酸盐是能被人体吸收并且影响健康的一种化合物,它被广泛用于火箭推进剂、导弹和烟火制造

工业、军火工业,并存在于电池、汽车气囊和高速公路照明灯中^[1]。高氯酸盐会污染饮用水和环境水。

* 通讯联系人. E-mail:linli77422@yahoo.com.cn.

基金项目:质检公益性行业科研专项(201110042);国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ090229).

收稿日期:2012-11-06

过量摄入高氯酸盐会抑制甲状腺对碘的正常吸收,从而减少甲状腺激素的产生。硫氰酸盐属于有毒有害物质,它天然存在于各类食品中,并可在人类肝脏中合成,是氰化物的解毒代谢产物。过量摄入硫氰酸盐,可引起急性毒性。少量摄取也会妨碍机体对碘的利用,引起甲状腺疾病,尤其对胎儿和婴儿的智力和神经系统发育存在较大的风险^[2]。碘是人体所必需的一种微量元素,甲状腺组织合成甲状腺激素需要适量的碘作为原料,甲状腺激素在各个器官系统的代谢、生长和发育成熟中起着重要的作用。甲状腺激素的减少会造成不正常的代谢规律并且可导致成人甲状腺肿瘤的生成^[3]。综上所述,同时检查水体中的高氯酸根离子、硫氰酸根离子和碘离子,可以有效监控各种离子的比例,判断有毒有害物质对于自然环境的影响,从而减少环境对人类的危害。

由于水体中高氯酸根离子、硫氰酸根离子和碘离子的含量较低,采用离子色谱对这 3 种离子同时测定一直是分析工作的难点之一。美国 Environmental Protection Agency (EPA) 方法 314.0 是用于检测饮用水中痕量高氯酸根离子的方法。使用阴离子交换色谱柱 (IonPac AS16, 250 mm × 4 mm) 和 1 mL 大体积进样方式,抑制电导检测器可检测出 4 μg/L 以上质量浓度的高氯酸根离子。虽然目前已经有重大改进,可使方法检出限从 4 μg/L 减少为 1 μg/L^[4],但是检测高离子强度基质中的痕量高氯酸根离子仍然是挑战性难题。而硫氰酸根离子和碘离子的测定在我国也均无相应的国家标准方法。文献报道采用气相色谱法^[5-7]进行测定,但是前处理过程中均需要衍生,操作繁琐。

在本文中,二维离子色谱^[8]方法被用来分离高浓度基质离子溶液中碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子。第一维色谱使用阴离子色谱柱 (IonPac AS16) 用以分离干扰离子,然后将 6 mL 通过抑制器后含有碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的淋洗液导入富集柱 (MAC-200),再通过第二维毛细管阴离子色谱柱 (IonPac AS20 Capillary) 进行分离和定量分析,实现了地表水中碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与标准品

Dionex ICS-5000 型离子色谱仪 (美国 ThermoFisher), 双系统,一套为毛细管离子色谱系统,另一套为常规离子色谱系统,均配有淋洗液自动发生器 (EG) 和自动进样系统。变色龙 Chromeleon

6.8 版色谱操作软件。

碘化钾 (纯度大于 99.5%, Sigma); 高氯酸钠 (纯度大于 99.0%, Aldrich); 硫氰酸钾 (纯度大于 99.0%, Sigma); 去离子水,电阻率 ≥ 18 MΩ · cm; 实际样品为地表水,包括湖水、井水和河水。

标准储备液及工作液的配制:将碘化钾标准品、硫氰化钾标准品和高氯酸钾标准品用去离子水配制成 1 g/L 的储备液 (分别按碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子计算),于 4 °C 条件下保存。使用时用水稀释,配制成不同浓度的混合标准工作溶液。

1.2 色谱条件

1.2.1 一维色谱

色谱柱: IonPac AS16 阴离子交换分析柱 (250 mm × 4 mm); IonPac AG16 阴离子交换保护柱 (50 mm × 4 mm)。淋洗液 (淋洗液发生器 (EG) 在线产生) (氢氧化钾) 梯度: 0 ~ 14 min, 60 mmol/L; 14 ~ 55 min, 5 mmol/L; 55 ~ 60 min, 60 mmol/L。流速: 1 mL/min; 温度: 30 °C (柱温); 进样体积: 750 μL; 检测器: 抑制型电导检测器,含抑制器 (ASRS 300, 4 mm),自循环抑制模式,抑制电流 150 mA; 二氧化碳去除装置 (CRD): CRD300, 4 mm。

1.2.2 二维色谱

毛细管色谱柱: IonPac AS20 Capillary 阴离子交换分析柱 (250 mm × 0.4 mm); IonPac AG20 Capillary 阴离子交换保护柱 (50 mm × 0.4 mm)。淋洗液 (EG 在线产生) (氢氧化钾) 梯度: 0 ~ 5 min, 5 mmol/L; 5 ~ 45 min, 5 ~ 50 mmol/L; 45 ~ 58 min, 80 mmol/L; 58 ~ 60 min, 5 mmol/L。流速: 0.01 mL/min; 温度: 30 °C (柱温); 进样体积: 相当于 7.5 mL (在 6 ~ 13.5 min 时富集柱载样)。富集柱: MAC-200 (80 mm × 0.75 mm); 检测器: 抑制型电导检测器,自循环抑制模式,抑制电流 7 mA。该毛细管离子色谱由谱立方 (IC Cube) 组件实现。

1.3 系统组成

二维离子色谱系统由两套离子色谱系统组成 (见图 1)。一维系统为常规离子色谱系统,使用 IonPac AG16 和 IonPac AS16 色谱柱对样品进行预分离,将高浓度基体与被测离子分开;在样品阀上安装 750 μL 的大体积定量环,用于水样进样;进样后,样品经过一维色谱的分离和抑制后,淋洗液将含有碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的液体带入二维毛细管离子色谱进样阀上安装的 MAC-200 富集柱,再通过二维毛细管系统中的 IonPac AS20 Capillary 色谱柱在二维色谱中进行分离和定量分析。

图 1 二维色谱流程图
Fig. 1 Diagram of two-dimensional chromatography

2 结果和讨论

2.1 分离体系

常见地表水样中含有较高的氯离子和硫酸根离子,在常规离子色谱的检测中,高含量的干扰离子对于碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的检测灵敏度有很大的影响。在二维色谱中,可以通过第一维离子色谱的分离,将常见阴离子与待测离子分离,只将含有待测离子的抑制后的淋洗液导入第二维离子色谱,从而达到消除干扰离子的效果。本文以 IonPac AS16 为第一维色谱分析柱, KOH 为淋洗液。需测定的 3 种阴离子是疏水性阴离子,较常见阴离子在色谱柱上的保留更强。使用高浓度的淋洗液(60 mmol/L KOH)进行淋洗时,保留时间较常见的阴离子更长,因此可以实现与样品中的高浓度基体分离。待 13.5 min 后水样中的所有离子基本已经完全流出,此时降低淋洗液浓度(5 mmol/L)(减少试剂的用量,节约成本),保持至 55 min 后,重新提高淋洗液浓度为 60 mmol/L 并平衡 5 min。在二维离子色谱运行的前 6 min,二维离子色谱六通阀处于进样状态,高含量的干扰离子作为废液被排空。3 种阴离子在第一维离子色谱中于 6 ~ 13.5 min 流出,淋洗液将此时间段含有碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的液体带入二维毛细管离子色谱进样阀上安装的富集柱 MAC-200,此时二维离子色谱的六通阀处于载样状态;13.5 min 后,二维毛细管离子色谱的六通阀切换至进样状态,富集柱上的目标离子被载液带入二维毛细管离子色谱柱进行分离。IonPac AS20 Capillary 色谱柱虽然同样是测定疏水性阴离子的常用色谱柱,但是由于毛细管离子色谱的灵敏度较常规离子色谱高,因此采用毛细管离子色谱^[9,10]可以使检出限降低。本方法兼具一维色谱

大体积进样以及二维色谱的富集功能,再配合毛细管离子色谱的高灵敏度,使 3 种待测离子的灵敏度大大提高(提高 30 ~ 40 倍)。同时使用不同型号的两色谱柱,对待测离子的定性也有很大帮助。

2.2 二氧化碳去除装置

CRD 是一种用于去除样品或流动相中碳酸根离子的装置,主要是利用其内芯上一层二氧化碳能穿透的膜使经过抑制后的二氧化碳不断透过,从而去除掉碳酸根离子。在使用氢氧根离子体系的离子色谱系统中,由于空气中二氧化碳的影响,样品中常含有碳酸根离子。在本实验中,由于进样体积较大(750 μ L),因此,碳酸根离子对第二维色谱的富集柱有很大影响,容易造成富集柱保留效率的下降。在系统中加入了 CRD 后,可以有效去除碳酸根离子的干扰,使二维色谱系统的定量更加准确。

2.3 线性关系、检出限、定量限、回收率和精密度

环境水样中高氯酸根离子、硫氰酸根离子和碘离子的含量较低,一般为 μ g/L 级,因此,选用 0.05 ~ 100 μ g/L 范围做校正曲线。对 5 个浓度点(0.05、0.10、1.00、10.00、100 μ g/L)进行了线性范围的考察,3 种阴离子线性回归曲线的线性相关系数均达到 0.999 9(见表 1);将标准品溶液稀释进样,将信噪比为 3 时的 3 种离子的含量确定为方法

表 1 3 种阴离子的线性相关系数、线性方程的截距和斜率、检出限和定量限

Table 1 Correlation coefficients (r^2), intercepts and slopes of regression equations, limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of the three anions

Anion	r^2	Intercept	Slope	LOD/ (μ g/L)	LOQ/ (μ g/L)
I ⁻	0.9999	-0.0100	0.2503	0.02	0.07
SCN ⁻	0.9999	-0.0103	0.5372	0.04	0.13
ClO ₄ ⁻	0.9999	-0.0210	0.3195	0.05	0.16

LODs: S/N = 3; LOQs: S/N = 10.

的检出限;将信噪比为 10 时的 3 种离子的含量确定为方法的定量限,结果见表 1。图 2 为 50 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液的毛细管离子色谱图。

图 2 碘离子、硫氰酸根和高氯酸根混合标准溶液 (50 $\mu\text{g/L}$) 的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of the mixed standard solution of iodide, thiocyanate and perchlorate ions

The 1st-dimensional chromatographic conditions: guard column, IonPac AG16; analytical column, IonPac AS16. KOH gradient eluent, 0 – 14 min, 60 mmol/L; 14 – 55 min, 5 mmol/L; 55 – 60 min, 60 mmol/L. Flow rate, 1.0 mL/min; detection, suppressed conductivity; temperature, 30 $^{\circ}\text{C}$; injection volume, 750 μL .

The 2nd-dimensional chromatographic conditions: guard column, IonPac AG20 Capillary; analytical column, IonPac AS20 Capillary. KOH gradient eluent, 0 – 5 min, 5 mmol/L; 5 – 45 min, 5 – 50 mmol/L; 45 – 58 min, 80 mmol/L; 58 – 60 min, 5 mmol/L. Flow rate, 0.01 mL/min; detection, suppressed conductivity; temperature, 30 $^{\circ}\text{C}$; injection volume, 7.5 mL.

选取湖水空白样品进行 5、10、50 $\mu\text{g/L}$ 3 个水平的加标回收试验,平均回收率均大于 85%,精密度 ($n=6$) 不大于 4.9% (见表 2),符合方法学要求,完全能满足地表水中 3 种阴离子的检测要求。

表 2 3 种阴离子在 3 个水平的加标回收率和精密度 ($n=6$)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of the three anions at three levels spiked in a blank sample ($n=6$)

Anion	5 $\mu\text{g/L}$		10 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$	
	Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %
I ⁻	85.1	3.0	94.7	4.9	100.1	2.8
SCN ⁻	98.8	1.7	98.8	3.7	98.9	3.4
ClO ₄ ⁻	92.6	4.7	92.8	4.2	99.9	3.3

2.4 样品分析

应用所建立的方法对 6 个环境水样品中的 3 种阴离子进行了分析,其中样品 3 的一维色谱图见图 3,二维色谱图见图 4。从图 3 可以看出,高浓度干扰离子的存在使基线一直在不平稳的状态,背景电导率增高,严重影响了 3 种目标阴离子的定量。6 种样品测定结果的实验数据见表 3。

图 3 样品 3 的一维色谱图

Fig. 3 The 1st-dimensional chromatogram of sample 3

The conditions are the same as the 1st-dimensional chromatographic conditions in Fig. 2.

图 4 样品 3 的二维色谱图

Fig. 4 The 2nd-dimensional chromatogram of sample 3

The conditions are the same as in Fig. 2.

表 3 实际样品中 3 种阴离子的含量 ($n=3$)

Table 3 Contents of the three anions in real water samples ($n=3$)

Sample No.	I ⁻ / ($\mu\text{g/L}$)	SCN ⁻ / ($\mu\text{g/L}$)	ClO ₄ ⁻ / ($\mu\text{g/L}$)
1	40.83	0.54	1.93
2	0.66	N. D.	N. D.
3	16.19	2.26	3.22
4	6.83	2.59	3.08
5	19.45	0.11	0.78
6	N. D.	0.54	1.86

N. D. : not detected.

3 结论

建立了二维毛细管离子色谱法同时测定环境水中碘离子、硫氰酸根离子和高氯酸根离子的方法。检测结果表明,本文对高离子强度基质中痕量高氯酸根离子、硫氰酸根离子和碘离子进行检测,完全能满足各离子的检测要求。本方法提供第一维色谱大体积进样以及第二维色谱的富集功能,再配合毛细管离子色谱的高灵敏度,使 3 种待测离子的灵敏度大大提高。同时使用不同型号的两种色谱柱,对待测离子的定性也有很大帮助。对多个地表水进行了检测,方法特异性好,无其他离子的干扰。

参考文献:

- [1] Chen G K, Meng F J, Luo S M, et al. Ecology and Environment (陈桂葵, 孟凡静, 骆世明, 等. 生态环境), 2008, 17(6): 2503
- [2] Gu X, Huang S X, Li D N, et al. Chinese Journal of Veterinary Drug (顾欣, 黄士新, 李丹妮, 等. 中国兽药杂志), 2010, 44(9): 45
- [3] Wu Y Q, He L. Shaanxi Medical Journal (邬月琴, 何岚. 陕西医学杂志), 2006, 35(3): 330
- [4] Zhang P, Shi Y L, Cai Y Q, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (张萍, 史亚利, 蔡亚歧, 等. 分析化学), 2006, 34(11): 1575
- [5] GB 5413. 23-2010
- [6] Xuan D L, Zhu Z H, Cai R. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (宣栋樑, 朱震海, 蔡嵘. 中国卫生检验杂志), 2012, 22(8): 1754
- [7] Song J, Fu Y W, Du L J, et al. Chinese Journal of Chromatography (宋洁, 傅英文, 杜利君, 等. 色谱), 2012, 30(7): 743
- [8] Dionex China Limited. Environmental Chemistry (戴安(中国)有限公司. 环境化学), 2007, 26(6): 869
- [9] Ye M L, Hu Z Y, Pan G W. Chinese Journal of Analytical Chemistry (叶明立, 胡忠阳, 潘广文. 分析化学), 2011, 39(11): 1762
- [10] Zhang T T, Ye M L, Hu Z Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (张婷婷, 叶明立, 胡忠阳, 等. 色谱), 2012, 30(4): 400