

二维毛细管离子色谱法测定环境水样中的碘，硫氰酸和高氯酸

王海波
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：二维离子色谱仪；碘；硫氰酸；高氯酸；

Key words: Iodine ion; thiocyanate; perchlorate; two-dimensional ion chromatograph;

引言

高氯酸盐是能被人体吸收并且危害到人的身体的一种化合物，会导致饮用水和环境水的污染。它可抑制甲状腺对碘的正常吸收，从而减少了甲状腺激素的产生。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。少量摄取可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盐，硫氰酸盐和碘离子，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。

在本文中，二维离子色谱^[4-6]的方法被用来解决分离高浓度基质离子中碘离子，硫氰酸盐和高氯酸盐。一维色谱使用4mm IonPac AS16离子色谱柱用以分离基质离子，然后将7.5mL通过抑制器后含有碘离子，硫氰酸盐和高氯酸盐的淋洗液导入MAC-200（0.75×80mm）富集柱，再通过IonPac AS20 Capillary（0.4×250mm）色谱柱在二维色谱中进行分离和定量分析。这个方法有以下几个优点：大体积直接进样，能在一维色谱部分将碘离子，硫氰酸盐和高氯酸盐与高浓度基体（氯离子和硫酸根离子）分离；通过富集柱浓缩，在二维色谱达到完全分离并将灵敏度提高30-40倍；通过把两种不同的色谱柱结合在一起，消除了常见阴离子对测定的干扰，降低了假阳性的可能。实践证明，本文对于检测高离子强度基质中痕量高氯酸盐、硫氰酸盐和碘离子进行检测，完全能达到各离子检出的要求。

测试条件

一维色谱

色谱柱：IonPac AS16, 9.0μm, 4×250mm
（P/N: 055376）；

IonPac AG16, 13μm, 4×50mm
（P/N: 055377）

流速：1 mL/min；

温度：30℃（柱温）；

淋洗液：氢氧化钾梯度淋洗，0-14 min, 60 mmol/L；14.5-55 min, 5 mmol/L；55-60 min, 60 mmol/L；

进样体积：750μL；

检测器：抑制电导检测，阴离子自动电解连续再生膜抑制器ASRS 300（4mm），自循环抑制模式；抑制电流：150mA；

CRD：CRD 300 4-mm

二维色谱

色谱柱：IonPac AS20 Capillary, 7.5 μm, 0.4×250mm（P/N: 075399）；

IonPac AG20 Capillary, 11 μm, 0.4×50mm（P/N: 075400）

流速：0.01 mL/min

温度：30℃（毛细管离子色谱iCube）；

淋洗液：氢氧化钾梯度淋洗，0-5 min, 5 mmol/L；5-45 min, 5-50 mmol/L；45.5-58 min, 80 mmol/L；58-60 min, 5 mmol/L；

淋洗液源：ICS-5000 EG；

进样体积：7.5mL（一维色谱出来后进浓缩柱）

浓缩柱：MAC-200（0.75×80mm）；

检测器：抑制型电导检测器，自循环模式，抑制器抑制电流7 mA；毛细管离子色谱谱立方集成装置iCube（含色谱柱单元、抑制器单元、二氧化碳去除单元和脱气单元）。

样品前处理方法

对于地表水样品，前处理过程相对简单，只需要过滤0.22μm的滤膜即可进样。

二维离子系统由两套离子色谱系统组成（图3）。一维系统为常规离子色谱系统，使用IonPac AG16+IonPac AS16（4×250mm）色谱柱对样品进行预分离，将高浓度基体与被测离子分开；样品阀上安装750μL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，硫氰酸盐和高氯酸盐的液体带入二维毛细管离子色谱进样阀上安装的MAC-200（0.75×80mm）富集柱，再通过二维毛细管系统中的IonPac AS20 Capillary（0.4×250mm）色谱柱在二维色谱中进行分离和定量分析。

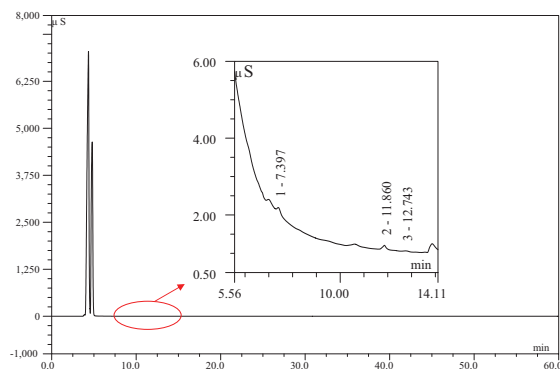


图1 样品中三种离子一维色谱图

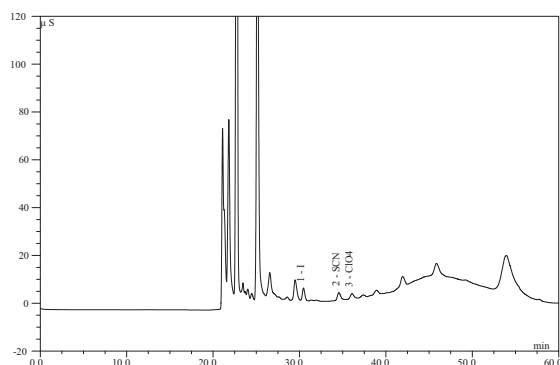


图2 样品中三种离子二维色谱图

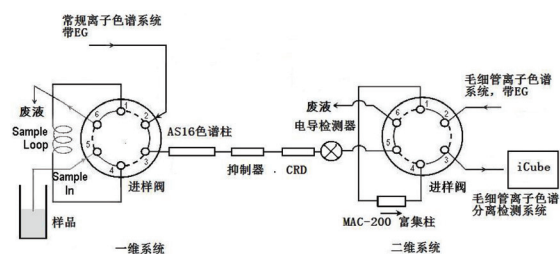


图3 二维色谱图示

结果和讨论

分离体系的选择

毛细管离子色谱具有进样体积小（0.4 μL），高灵敏度，使用方便，减少化学试剂用量，连续运行，高样品通量等优点。类似于毛细管液相色谱，质量灵敏度或者相同进样量情况下毛细管离子色谱的灵敏度是常规离子色谱的100倍，对于一些常见离子，其检出限可达到fg级。

本文以IonPac AS16为一维色谱分析柱，KOH为淋洗液。将常见阴离子和待测的三种离子进行分离。需测定三种阴离子是疏水性阴离子，较常见阴离子在色谱柱上保留更强。在使用高浓度的淋洗液（60mmol/L KOH）进行淋洗时，出峰时间比常见阴离子晚，因此可以与样品中的高浓度基体分离。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，硫氰酸盐和高氯酸盐的液体带入二维毛细管离子色谱进样阀上安装的MAC-200（0.75×80mm）富集柱，再通过二维的毛细管离子色谱进行分离。二维色谱使用的是IonPac AS20 Capillary色谱柱，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，因此本法的检出限降低了30-40倍。本方法提供一维色谱大体积进样，以及二维色谱的富集功能，再加上毛细管离子色谱的高灵敏度，使三种待测离子的灵敏度大大提高。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。

样品基体的去除

常见水样中含有较高的氯离子和硫酸根离子，使得在常规检测中，对于碘离子，硫氰酸盐和高氯酸盐的检出造成很大的影响。在二维色谱中，通过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二维离子色谱，从而达到基体消除的效果。

二氧化碳去除装置

二氧化碳去除装置（Carbonate Removal Device, CRD），是一种去除样品或流动相中 CO_3^{2-} 离子的装置，主要是利用其内芯上一层能穿透二氧化碳的膜使经过抑制后的二氧化碳不断透过，从而去除掉碳酸根的峰。在使用氢氧根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。在本实验中，由于进样体积较大（750μL）因此，碳酸根对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，使二维系统的定量计算更加准确。

线性范围

环境水样中高氯酸盐，硫氰酸盐和碘离子的含量较低，一般为μg/L级，因此，选用0.05-100μg/L浓度范围做校正曲线如图2所示为50μg/L混合标准溶液的毛细管离子谱分离图。

通过五个浓度点的峰面积与浓度之间做一条标准校正曲线。三种阴离子线性回归曲线的系数均在99%以上，选择10µg/L的标液进行重复性实验，5针的RSD均小于2%；选取空白样品进行加标实验，回收率均大于85%（表1）。

实际样品分析

应用所建立的方法对环境水样品中的三种阴离子进行了分析，部分结果参见表2。

表1 三种阴离子的线性方程、精密度及加标回收结果

序号	离子名称	线性相关系数 (%)	截距	斜率	精密度 (%)	回收率 (%)
1	I ⁻	99.99	-0.0100	0.2503	1.22	89
2	SCN ⁻	99.99	-0.0103	0.5372	1.14	97
3	ClO ₄ ⁻	99.99	-0.0210	0.3195	0.79	94

表2 样品中阴离子的测定结果

样品名称	溶液中含量 (µg/L)		
	I ⁻	SCN ⁻	ClO ₄ ⁻ (离子符号)
样品1	40.83	0.54	1.93
样品2	0.66	N.D.	N.D.
样品3	16.19	2.26	3.22
样品4	6.83	2.59	3.08
样品5	19.45	0.11	0.78
样品6	N.D.	0.54	1.86

结论

采用二维毛细管离子色谱法同时测定环境水中的碘离子、硫氰酸盐和高氯酸盐为离子色谱的测定建立了新的方法。采用二维离子色谱实现在线去除干扰离子的方法，使一些在高含量基质中的痕量离子能实现测定，而无需衍生或萃取小柱去除杂质，保证了痕量离子的回收率，采用毛细管离子色谱进行测定，提高了痕量离子的灵敏度，成功实现了高基体样品中痕量离子的检测，可应用于食品、药品、生物等各个领域的检测。

参考文献

1. Electric Power Research Institute. Corrosion Fatigue Boiler Failures in Waterwall Economizers. EPRI TR-100455, Palo Alto, CA, April 1992: 6-24;
2. 顾欣, 黄土新, 等; 中国兽药杂志, 2010, 44(9), 45-49;
3. 邹月琴, 何岚; 陕西医学杂志, 2006, 35 (03), 330-332;
4. Gu Wenkui, Zhao Fengxian, Wang Yu, et al. J Environ Health, 2010, 27, 1109-1110.
5. Rey M, Poh C A, Jasodzinski J J, et al. J Chromatogr A, 1998, 804: 201-20;
6. Laikhr man M, RivJe]lo J, Rohrer J S. J Chromatogr A, 1998, 816: 282-285;

www.thermoScientific.com

©2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. ISO is a trademark of the International Standards Organization. All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. This information is presented as an example of the capabilities of Thermo Fisher Scientific Inc. products. It is not intended to encourage use of these products in any manners that might infringe the intellectual property rights of others. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.



Thermo Fisher Scientific, Austin, TX
USA is ISO 9001:2008 Certified.

上海
上海浦东
新金桥路 27 号 6 号楼

北京
北京东城区安定门东大街 28 号
雍和大厦西楼 F 楼 7 层

广州
广州市东风中路 410-412 号
时代地产中心 3001-04 室

服务热线
800 810 5118
400 650 5118

成都
成都市武侯区临江西路 1 号
锦江国际大厦 1406

沈阳
沈阳市沈河区惠工街 10 号
卓越大厦 3109 室

西安
西安市高新区科技路 38 号
林凯国际大厦 1006-08 单元

AN_C_IC-44

ThermoFisher
SCIENTIFIC