

文章编号: 1001-5914(2007)11-0910-03

# 碘离子和硫氰根离子的离子交换色谱测定法

张小乐<sup>1</sup>, 闫金萍<sup>1</sup>, 张一江<sup>1</sup>, 贾长虹<sup>2</sup>

**摘要:** 目的 研究一种适用于痕量碘离子和硫氰根离子测定的离子交换色谱法。方法 将含有碘离子和硫氰根离子的待测液以 1.0 ml/min 的流量通过自制的离子交换整体柱, 然后以溴化钾溶液洗脱、分离, 并用紫外检测器于 236 nm 处测定了两种阴离子的含量。结果 在上述条件下, 碘离子和硫氰根离子在色谱柱上分离效果很好。该方法所得碘离子的线性方程为:  $y=3\ 272\ 860x+51\ 929.537\ 57$ ,  $r=0.999\ 03$ , 线性范围为 0.30-3.0 mmol/L, 检测限为 1.27  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 87%, RSD 为 2.75%; 所得硫氰根离子的线性方程为:  $y=3\ 163\ 690x+1\ 057\ 080$ ,  $r=0.999\ 49$ , 线性范围为 5.0-80 mmol/L, 检测限为 30  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 85%, RSD 为 3.22%。结论 该方法简单、可靠, 抗干扰强, 在碘离子和硫氰根离子的痕量分析方面有一定的实用价值。

**关键词:** 碘离子; 硫氰根离子; 色谱法, 离子交换

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Determination of Iodide and Thiocyanate by Anion-exchange Chromatography ZHANG Xiao-le, YAN Jin-ping, ZHANG Yi-jiang, et al. College of Light Industry, Hebei Polytechnic University, Tangshan, Hebei 063020, China

**Abstract:** Objective To develop an anion-exchange chromatographic method for the determination of trace thiocyanate and iodide. Methods A sample containing thiocyanate and iodide was pumped through a continuous rod anion-exchange column and the two anions were eluted subsequently with potassium bromide and were determined by a UV detector simultaneously. Results It was proved that the chromatographic column could separate thiocyanate and iodide effectively in the optimum conditions. The linear equation of iodide was  $y=3\ 272\ 860x+51\ 929.537\ 57$ ,  $r=0.999\ 03$ , the final detection range was 0.30- 3.0 mmol/L, the detection limit was 1.27  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate was 87% and RSD was 2.75%, the linear equation of thiocyanate was  $y=3\ 163\ 690x+1\ 057\ 080$ ,  $r=0.999\ 49$ , the final detection range was 5.0- 80 mmol/L, the detection limit was 30  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rate was 85% and RSD was 3.22%. Conclusion This method is simple, reliable, better anti-interference and is applicable to the determination of trace thiocyanate and iodide.

Key words: Iodide; Thiocyanate; Chromatography, ion exchange

碘离子( $\text{I}^-$ )和硫氰根离子( $\text{SCN}^-$ )是环境样品中常见的,对人体健康非常重要的阴离子。碘在人体中以碘化氨基酸的形式集中于甲状腺中,若缺乏将影响到人体的发育,并导致一系列疾病; $\text{SCN}^-$ 存在于生活污水和工业废水中,若人体摄入过多将导致头昏甚至昏迷,并可能引起甲状腺肿大<sup>[1]</sup>,因此,研究环境样品中 $\text{I}^-$ 和 $\text{SCN}^-$ 的测定方法具有重要意义。分析测定微量 $\text{I}^-$ 和 $\text{SCN}^-$ 的常规方法一般是在离子色谱仪上进行,最低检测限为 0.1 mg/L<sup>[2]</sup>。但该方法受高浓度卤素离子及碱金属离子的干扰严重,而且需要使用昂贵的阴离子分析柱。因此,笔者研究并建立了一种适用于 $\text{I}^-$ 和 $\text{SCN}^-$ 测定的离子交换色谱法。

## 1 材料与方法

### 1.1 原理

当含有 $\text{I}^-$ 和 $\text{SCN}^-$ 的待测溶液以一定流量通过离子交换整体柱时,两种离子被吸附在色谱柱上,然后

用盐溶液洗脱、分离,紫外检测器检测,以保留时间定性,以色谱峰面积定量,测定两种离子的含量。

### 1.2 仪器与试剂

JASCO 高效液相色谱仪(日本 JASCO 公司),包括 PUMP-1587 型高压恒流泵和 UV-1570 型紫外可见波长检测器;HW 色谱工作站(南京千谱软件有限公司),UV-752 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),自制阴离子交换整体柱(100 mm $\times$ 4.6 mm)。

碘化钾(KI,分析纯,天津市登峰化学试剂厂),硫氰酸钾(KSCN,分析纯,天津市耀华化工厂),溴化钾(KBr,分析纯,天津市开发区海晶开发总公司精细化工厂),氯化钠(NaCl,分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司),硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ ,分析纯,天津市北辰骅跃化学试剂厂),氯化钙( $\text{CaCl}_2$ ,分析纯,天津市塘沽滨海化工厂)。待测溶液、标准溶液和洗脱液的配制全部采用二次蒸馏水,所有溶液及流动相进入色谱系统前均经过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤。

### 1.3 实验方法

1.3.1 阴离子交换整体柱的制作<sup>[3]</sup> 在干燥的不锈钢空柱管中加入一定比例的经超声除氧的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)、偶

基金项目:河北理工大学科学研究基金资助项目(z200721)

作者单位:1.河北理工大学轻工学院(河北唐山 063020);2.河北理工大学化工与生物技术学院(河北唐山 063020)

作者简介:张小乐(1973-),男,讲师,硕士,从事高效液相色谱研究。

氮二异丁腈(AIBN)、正十二醇、环己醇的混合溶液,抽真空 15 min 后密封,在 55 °C 恒温条件下反应 24 h,用甲醇除去残余的可溶性化合物后,将二乙胺、四氢呋喃(体积比为 1:1)在恒温 80 °C 条件下循环流过色谱柱 24 h;反应完全后,依次用过量的甲醇、水清洗色谱柱,即可得到阴离子交换整体柱。

1.3.2 检测波长的确定 分别配制 0.10 mol/L 的 NaCl、0.050 mol/L 的 KBr、15 μmol/L 的 KI 和 50 μmol/L 的 KSCN 标准溶液,以蒸馏水为参比液,用 UV-752 型紫外可见分光光度计测定 4 种溶液在 210~300 nm 波长范围内的吸收曲线,确定最佳检测波长。

1.3.3 洗脱液及洗脱条件的确定 在柱温为 30 °C 的条件下,以 1.0 ml/min 的流量,分别以 0.20~0.50 mol/L 的 KBr 或 0.60~1.5 mol/L 的 NaCl 为流动相,将含 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 分别为 0.30、5.0 mmol/L 的混合溶液进样 10 μl,考察两种离子在色谱柱上的分离效果,确定合适的洗脱条件,并加以验证。

1.3.4 标准曲线的绘制 分别配制 0.30、0.60、1.2、1.8、2.4、3.0 mmol/L 的 KI 和 5.0、10、20、40、60、80 mmol/L 的 KSCN 标准溶液,在 1.0 ml/min 的流量下,以 0.30 mol/L 的 KBr 为流动相,将两种离子的标准系列溶液进样 10 μl,以峰面积对浓度进行回归分析。

1.3.5 样品的处理和测定 将 600 ml 含 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 浓度分别为 0.030、0.50 μmol/L 的混合溶液作为待测液,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤并超声 10 min 后,以 1.0 ml/min 的流量通过色谱柱,经 0.30 mol/L KBr 溶液洗脱后,根据色谱峰面积和标准曲线分别计算出样品溶液中两种离子的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测波长

图 1 可见, KI 和 KSCN 在 210~240 nm 有较强的紫外吸收,超过 240 nm 则紫外吸收很弱;而高浓度的 KBr 和 NaCl 在 210~236 nm 也有一定吸收,所以检测波长的选择应以 KI 和 KSCN 吸收较强且 KBr 和 NaCl 吸收很弱为宜,否则会造成检测灵敏度下降或者由于洗脱液本身具有紫外吸收而干扰待测离子的测定,最后选定 236 nm 作为检测波长。

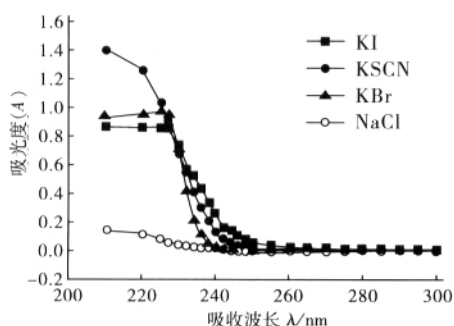


图 1 KI、KSCN、KBr、NaCl 溶液的紫外吸收曲线图

### 2.2 洗脱条件

表 1 可见,如流动相浓度过高,虽然分离时间较短,但 I<sup>-</sup> 与 SCN<sup>-</sup> 的分离度较小;当浓度过低时,分离时间较长, I<sup>-</sup> 与 SCN<sup>-</sup> 的分离度较高,并且 KBr 溶液的洗脱能力明显强于 NaCl 溶液。当以 0.30 mol/L KBr 为流动相时,两种离子分离度较大(2.70),在 30 min 内可完成分离。最后选定在 1.0 ml/min 的流量下,以 0.30 mol/L KBr 溶液为洗脱液的洗脱条件。图 2 是以 0.30 mol/L KBr 溶液为流动相时 I<sup>-</sup> 与 SCN<sup>-</sup> 在色谱柱上的分离图,以及两种离子吸附在色谱柱上后,再用 0.30 mol/L KBr 溶液洗脱时的色谱图。

表 1 以不同浓度 KBr 或 NaCl 溶液为流动相时 I<sup>-</sup> 和 SCN<sup>-</sup> 的保留时间、分离时间和分离度

流动相	浓度 (mol/L)	分离度	保留时间 (min)		分离时间 (min)
			I <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	
KBr 溶液	0.20	2.80	11.347	25.430	33.745
	0.30	2.70	7.207	19.115	25.645
	0.40	1.30	2.667	7.113	12.150
NaCl 溶液	0.80	1.50	6.878	20.370	39.531
	1.20	1.20	4.242	13.085	25.060
	1.50	1.00	2.618	8.038	19.074

图 2 可见, I<sup>-</sup> 与 SCN<sup>-</sup> 吸附在色谱柱上后,换用 0.30 mol/L 的 KBr 溶液洗脱时,得到的色谱峰与直接以 0.30 mol/L 的 KBr 溶液为流动相进样的色谱峰基本吻合,证明该方法可行。

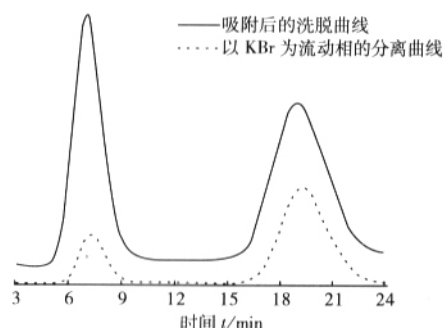


图 2 I<sup>-</sup> 和 SCN<sup>-</sup> 在离子交换整体柱上的色谱图以及吸附后再洗脱的色谱图

### 2.3 方法的线性范围和线性方程

以峰面积(y)对物质的量浓度(x)进行作图,得到 I<sup>-</sup> 的线性方程为:  $y=3\ 272\ 860x+51\ 929.537\ 57$ ,  $r=0.999\ 03$ , 线性范围为 0.30~3.0 mmol/L; 所得 SCN<sup>-</sup> 的线性方程为:  $y=3\ 163\ 690x+1\ 057\ 080$ ,  $r=0.999\ 49$ , 线性范围为 5.0~80 mmol/L。

### 2.4 方法的精密度

配制含 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 分别为 0.030、0.50 μmol/L 的待测液,按照该方法连续测定 6 次,得到 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 的 RSD 分别为 2.75%、3.22%。见表 2。

表 2 I<sup>-</sup>和 SCN<sup>-</sup>同时测定的精密度试验 (n=6)

离子	峰面积 ( $\bar{x} \pm s$ )	RSD (%)
I <sup>-</sup>	6 394 845 $\pm$ 176 129.1	2.75
SCN <sup>-</sup>	7 117 414 $\pm$ 229 372.6	3.22

### 2.5 干扰试验和回收试验

将含 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 分别为 0.30、5.0  $\mu\text{mol/L}$  的混合溶液分别稀释 10、20、30、40、50 倍，取 600 ml 不同稀释倍数的稀释液，分别均加入 KBr、NaCl、MgSO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>，使其在溶液中的浓度分别为 0.020、0.040、0.010、0.020 mmol/L 作为待测液。将待测液经 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤并超声 10 min 后，以 1.0 ml/min 的流量分别通过色谱柱，经 0.30 mol/L 的 KBr 溶液洗脱后，根据色谱峰面积计算不同稀释倍数的待测液中 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 的回收率 (图 3)。

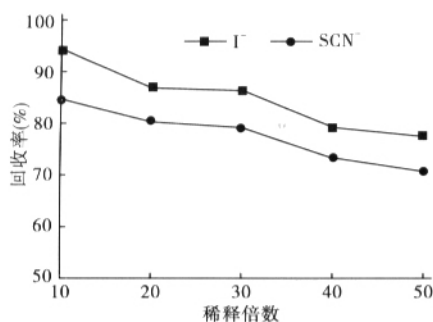


图 3 有其他离子共存时不同稀释倍数的待测液中 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 的回收率

当体系中同时含有 0.020 mmol/L 的 K<sup>+</sup>、0.040 mmol/L 的 Na<sup>+</sup>、0.020 mmol/L 的 Ca<sup>2+</sup>、0.010 mmol/L 的 Mg<sup>2+</sup>、0.080 mmol/L 的 Cl<sup>-</sup>、0.020 mmol/L 的 Br<sup>-</sup>、0.010 mmol/L 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 时，I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 的峰形及出峰时间没有变化，且杂离子均未出峰；但随着待测液稀释倍数的升高，两种离子回收率均有所下降，说明水中常见的离子虽然对测定基本无干扰，但是对低浓度待测离子的吸附有一定影响。当采样量为 600 ml，待测液含 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 浓度分别为 1.27、30  $\mu\text{g/L}$  时，回收率分别为 87% 和 85%，可作为本方法的检出限，检出能力比离子色谱法 (0.1 mg/L) 分别提高了 77.74 倍和 2.33 倍。

### 3 小结

该方法采用键合二乙胺的连续棒状聚甲基丙烯酸缩水甘油酯型色谱柱对碘离子和硫氰根离子进行吸附，经 KBr 溶液洗脱后可同时测定两种离子，方法简单可靠，抗干扰强，在碘离子和硫氰根离子的痕量分析方面有一定的实用价值。

#### 参考文献：

- [1] 张贵珠, 张海清, 郭薇. 荧光动力学法测定痕量硫氰根离子的研究 [J]. 分析科学学报, 1994, 10(3): 52-54.
- [2] F-HZ-HJ-SZ-ISO-011. 水质——碘化物、硫氰酸盐、硫代硫酸盐的测定——离子色谱法 [S]. 国际标准化组织, ISO 10304-3:1997(E).
- [3] Frantisek S, Fréchet JMJ. Modified poly (glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) continuous rod columns for preparative-scale ion-exchange chromatography of proteins [J]. Chromatogr A, 1995, 702: 89-95.

(收稿日期: 2007-07-15 修回日期: 2007-09-17)

(本文编辑: 韩威)

## 常见的法定计量单位和非法定计量单位及其换算关系(三)

量		法定单位			非法定单位		
名称	符号	名称	符号	常用倍数单位	名称	符号	与 SI 单位的换算系数
角速度		弧度每秒	rad/s		冈每秒	gon/s	1.570 80 $\times 10^{-2}$ rad/s
		度每秒	( $^{\circ}$ )/s		冈每秒	gon/min	2.617 99 $\times 10^{-4}$ rad/s
		度每分	( $^{\circ}$ )/min				
		弧度每分	rad/min				
		[角]分每分	( $^{\circ}$ )/min				
速度	u, v, w, c	[角]秒每分	( $^{\circ}$ )/min				
		米每秒	m/s		英尺每秒	ft/s	0.304 8 m/s*
加速度	a	节	kn		英节		0.514 773 m/s
		米每 2 次方秒	m/s <sup>2</sup>		伽	Gal	10 <sup>-2</sup> m/s <sup>2</sup> * (仅用于重力加速度 g)
频率	f, ( $\nu$ )		Hz	THz	标准重力加速度	g <sub>n</sub>	9.806 65 m/s <sup>2</sup> *
				GHz	毫伽	mGal	10 <sup>-5</sup> m/s <sup>2</sup> *
				MHz			
				kHz			

注: \* 为准确值。