

离子色谱法测定湖泊水体中的阴离子

唐兴敏, 杨 蕾, 赵志飞, 方金东

(湖北省地质实验研究所, 湖北 武汉 430022)

摘 要: 本实验建立了湖泊水体中阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 的测定, 采用抑制电导离子色谱法, 分离和检测出水样中的阴离子。色谱条件为 IonPac AS9-HC 阴离子分离柱 (4 mm × 250 mm), IonPac AG9-HC 阴离子保护柱 (4 mm × 50 mm)。以流速为 1 mL/min、流动相为 9.0 mmol/L Na_2CO_3 及 36.0 mmol/L H_2SO_4 , 实验所得 RSD 值分别为 3.64、2.58、4.99、3.46, 平均回收率分别为 104.5%、100.8%、101.8%、104.4%, 线性良好, 具有很好的重现性和较低的检出限。

关键词: 离子色谱; 湖泊水体; 阴离子

中图分类号: O657.7⁺5; X832

文献标识码: A

文章编号: 1671-1211(2009)03-0319-05

0 引言

中国地表水环境质量标准 (GB/T 3838—2002) 对地表水水质标准及检验项目有明确规定, 地表水中的氟化物 (F^-)、氯化物 (Cl^-)、硝酸盐 (NO_3^-) 和硫酸盐 (SO_4^{2-}) 含量是判断水质是否合格的重要指标, 国标检验方法对 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 阴离子的测定, 分别使用电极法、滴定法和分光光度法, 操作步骤多, 尤其是在大批样品测定时, 耗时较多。随着高性能离子色谱柱的开发, 离子色谱法可用于地表水中多种阴离子的同时分析, 具有简单、快速和灵敏度高等优点, 是光度法等其它方法无法比拟的^[1]。

● 本文选用 Dionex ICS-90 型离子色谱仪: MODELDS5 电导检测器, AMMS5//4-mm 阴离子微膜抑制器, IonPac AS9-HC 阴离子分离柱 (4 mm × 250 mm), IonPac AG9-HC 阴离子保护柱 (4 mm × 50 mm)。淋洗液为 9.0 mmol/L Na_2CO_3 , 再生液为 36.0 mmol/L H_2SO_4 , 化学抑制型电导检测器。根据分离柱对各种阴离子的不同亲和力进行分离, 由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率, 以保留时间和峰高或峰面积定性、定量。本文对 4 份湖泊水中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 进行了测定, 方法的相关性好, $r > 0.999 0$, 各项目相对标准偏差 (RSD) 分别为 3.64、2.58、4.99、3.46, 样品加标测定的平均回收率分别为 104.5%、100.8%、101.8%、104.4%, 表明该方法精密度高、准确性好。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

(1) ICS-90 型离子色谱仪, IonPac AS9-HC 阴离子色谱柱, Dionex Peaknet 6.4 色谱工作站。

(2) 脱气装置、抽滤瓶、真空泵。

(3) 实验用水电阻率为 18.3 MΩ · cm。

(4) 碳酸钠 (优级纯)。

(5) 1.00 mg/mL 氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐标准储备液。

1.2 色谱条件

(1) IonPac AS9-HC 阴离子色谱柱, MODELDS5 电导检测器。

(2) 淋洗液: 9.0 mmol/L Na_2CO_3 , 经脱气后使用。

(3) 淋洗液流量: 1.0 mL/min。

(4) 进样量: 10 μL。

1.3 测定方法

直接进样进行测定, 对于需要过滤的水样, 经 0.45 μm 的膜过滤后进样。对于超出线性范围的水样, 用淋洗液做适当稀释后测定。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液及其浓度、流量的选择

水中含有较多的离子, 要准确的测定氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐, 就必须将 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 有效地分离, 淋洗液对分离效果起决定性作用。根据有关文献, 选择 Na_2CO_3 为淋洗液。为选择适合的淋洗液

浓度,配制一系列浓度 Na_2CO_3 的淋洗液,分别对含有 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子的合成水样进行测定,得到各离子的保留时间和分离度。淋洗液浓度高时,被测阴离子的保留时间有所延长,同时背景电导会增大,导致测定灵敏度降低,而降低其浓度时,会产生很大的水负峰,将影响 F^- 的测定,经过多次实验,淋洗液浓度以 $9.0\text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 及 $36.0\text{ mmol/L H}_2\text{SO}_4$ 较为合适^[2]。

淋洗液流量影响到离子的出峰时间、分离度和灵敏度,为确定合适的流量,以不同流量测定各离子的保留时间和峰面积。结果表明,流量增大,出峰提前,分离度变小,峰面积减小,灵敏度降低,系统的压

力增大,易发生流路渗漏;流量偏小,出峰时间延长,峰会出现托尾现象,测定效率降低。实验结果表明,选用 1.0 mL/min 较适宜。因此本实验选择 $9.0\text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 淋洗液,流量 1.0 mL/min 进行测定分析。

2.2 标准曲线与相关系数

用 1.00 mg/mL 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准储备液按表 1 所示浓度配制标准系列,以淋洗液定容,进样测定。测得标准曲线及色谱图分别见图 1 ~ 图 3。按 3 倍信噪比计,该方法测定氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐的最低检出限分别为 0.02 、 0.3 、 0.03 、 0.6 mg/L 。

表 1 各被测物标准浓度、工作曲线、相关系数

Table 1 Standard concentration, calibration curve and correlation coefficient of each measured substance

元素	s1	s2	s3	s4	s5	回归方程	相关系数 r
F^-	0.10	0.20	0.40	0.80	1.60	$C = -0.024\ 0 + 7.65A$	1.000 3
Cl^-	2.50	5.00	10.00	20.00	40.00	$C = 0.479 + 9.65A$	1.000 0
NO_3^-	0.50	1.00	2.00	4.00	10.00	$C = -0.067 + 19.74A$	1.000 1
SO_4^{2-}	5.00	10.00	20.00	40.00	60.00	$C = 0.56 + 13.67A$	0.999 9

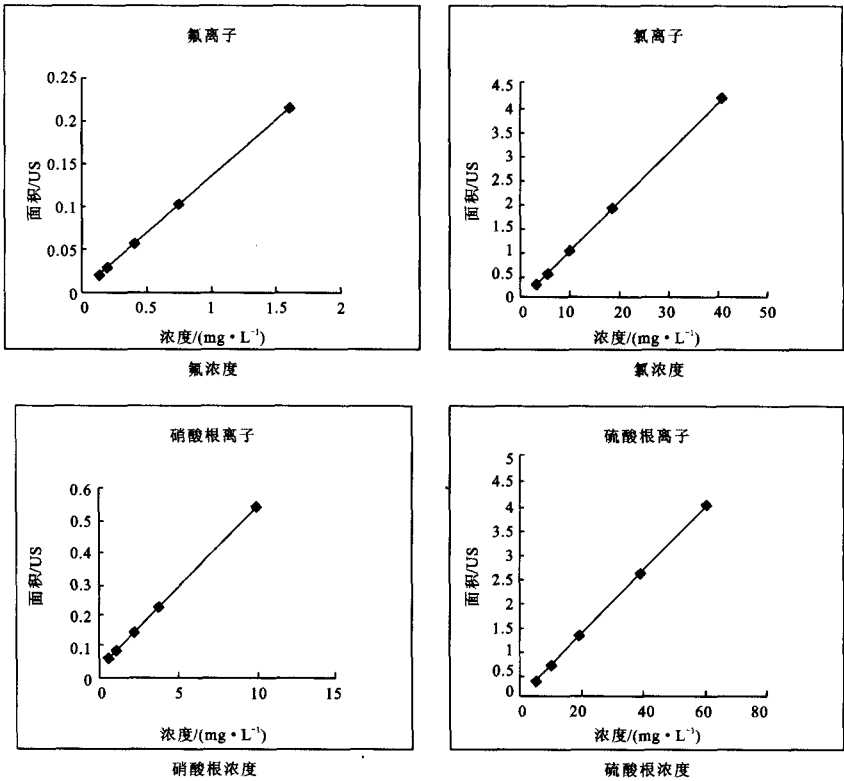


图 1 各被测物标准曲线

Fig. 1 Calibration curves of the measured substances

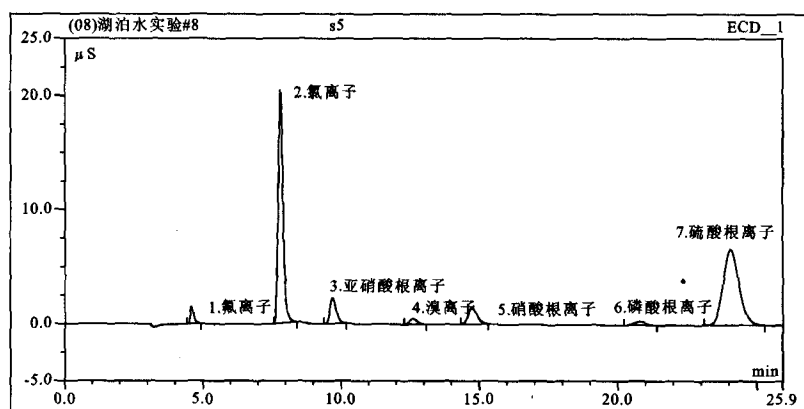


图2 标准溶液色谱图

Fig. 2 Chromatogram chart of the standard solution

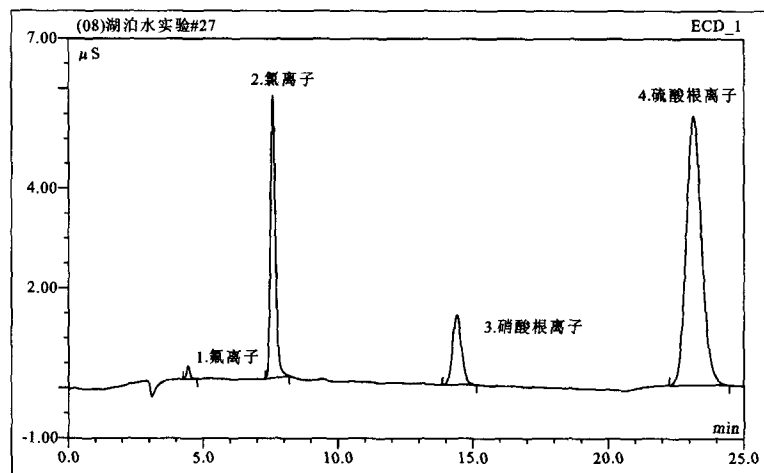
1. F^- ; 2. Cl^- ; 5. NO_3^- ; 7. SO_4^{2-} 。

图3 样品溶液色谱图

Fig. 3 Chromatogram chart of the sample solution

1. F^- ; 2. Cl^- ; 3. NO_3^- ; 4. SO_4^{2-} 。

2.3 方法检出限

见表2。

2.4 方法精密度

与样品测定相同的条件下,对浓度分别为0.4、

10.0、4.0、20.0 mg/L的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准溶液连续进样测定10次,测得其相对标准偏差见表3。

2.5 方法加标回收实验

见表4~表8。

表2 方法检出限表

单位:mg/L

Table 2 Determination limits of the method

元素	测量值/(mg·L ⁻¹)												S	检出限(3S)
F^-	0.097	0.108	0.113	0.113	0.115	0.101	0.111	0.114	0.102	0.118	0.113	0.097	0.007 5	0.022
Cl^-	2.506	2.501	2.531	2.581	2.674	2.583	2.675	2.611	2.629	2.623	2.637	2.528	0.061 8	0.185
NO_3^-	0.505	0.52	0.515	0.505	0.515	0.521	0.496	0.498	0.492	0.505	0.489	0.499	0.010 7	0.032
SO_4^{2-}	4.844	4.696	5.292	4.952	4.791	4.873	5.164	4.989	5.145	5.207	5.181	5.147	0.191 4	0.574

表 3 方法精密度表
Table 3 Method precisions

元素	测量值/(mg · L ⁻¹)										平均值/(mg · L ⁻¹)	S	RSD/%
F ⁻	0.40	0.38	0.41	0.41	0.38	0.38	0.39	0.39	0.37	0.42	0.39	0.014	3.64
Cl ⁻	10.14	10.22	9.69	9.75	10.38	9.56	10.13	10.07	9.88	10.03	9.99	0.258	2.58
NO ₃ ⁻	4.21	3.81	3.63	3.79	3.95	4.02	3.83	4.08	4.21	4.12	3.96	0.197	4.99
SO ₄ ²⁻	20.50	20.56	19.55	19.47	20.03	19.23	18.64	19.81	20.27	20.88	19.89	0.689	3.46

表 4 东湖水加标回收表
Table 4 Add-standard recovery of the Donghu Lake water

元素	样品值/ (mg · L ⁻¹)	加标值/ (mg · L ⁻¹)	测的值/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%
F ⁻	0.55	0.4	0.97	106.0
		0.8	1.37	102.6
Cl ⁻	33.05	10	43.19	101.4
		20	52.07	95.1
NO ₃ ⁻	< 检出限	2	1.93	96.4
		4	4.18	104.5
SO ₄ ²⁻	56.45	20	77.68	106.2
		40	97.65	103.0

表 5 长江水加标回收表
Table 5 Add-standard recovery of the Yangtze River water

元素	样品值/ (mg · L ⁻¹)	加标值/ (mg · L ⁻¹)	测的值/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%
F ⁻	0.26	0.2	0.48	109.1
		0.4	0.64	94.1
Cl ⁻	12.28	5	17.23	99.0
		10	22.24	99.6
NO ₃ ⁻	10.21	1	11.20	99.4
		2	12.18	98.5
SO ₄ ²⁻	48.58	10	59.38	106.7
		20	67.31	93.0

表 6 墨水湖加标回收表
Table 6 Add-standard recovery of the Moshui Lake water

元素	样品值/ (mg · L ⁻¹)	加标值/ (mg · L ⁻¹)	测的值/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%
F ⁻	0.5	0.4	0.93	108.3
		0.8	1.35	105.9
Cl ⁻	49.18	10	59.20	100.2
		20	70.62	107.2
NO ₃ ⁻	3.27	2	5.40	106.4
		4	7.60	108.3
SO ₄ ²⁻	57.59	20	78.91	106.6
		20	67.31	93.0

表 7 汉江水加标回收表

Table 7 Add-standard recovery of the Hanshui River water

元素	样品值/ (mg · L ⁻¹)	加标值/ (mg · L ⁻¹)	测的值/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%
F ⁻	0.35	0.2	0.55	100.5
		0.4	0.79	109.2
Cl ⁻	16	5	20.99	99.7
		10	26.40	104.0
NO ₃ ⁻	11.85	1	12.97	112.2
		2	14.02	108.3
SO ₄ ²⁻	50.72	10	61.06	103.4
		20	72.54	109.1

2.6 样品测定

在与标准系列测定相同的条件下,对武汉市 4 份湖泊水样品进行测定分析,结果见表 8。

表 8 样品测定结果表 单位:mg/L
Table 8 Determination results of the samples

采样点	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
东湖	0.54	31.59	< 检出限	55.10
	0.57	34.60	< 检出限	58.05
	0.55	32.95	< 检出限	56.20
长江	0.27	12.11	10.21	48.81
	0.26	12.05	10.23	48.44
	0.26	12.67	10.19	48.89
墨水	0.49	48.80	3.37	57.23
	0.50	49.37	3.22	58.97
	0.49	49.36	3.22	56.56
汉江	0.37	16.03	11.89	51.41
	0.34	15.84	12.23	50.79
	0.35	16.14	11.41	49.99

2.7 离子浓度对测定结果的影响

如果水样的总离子强度较大,被测定离子浓度与标准浓度相差较大,会影响测定结果的准确性,应适当加大样品稀释倍数,稀释时,最好用淋洗液进行稀释,以减小水负峰对测定结果的影响。标准曲线和样品等

试验的测定应在相同条件下进行。如果水样浑浊,需用0.45 μm 孔径滤膜过滤后进行测定,以免使仪器流路及色谱柱发生堵塞。

3 小结

离子色谱法测定生活饮用水中的氟化物、氯化物、硝酸盐和硫酸盐,方法简便、快捷、准确性好、精密度高,具有一定的实用性,为中国湖泊水标准检验方法的

修订提供了方法依据。

参考文献:

- [1] 吴伟杰. 氟离子检测方法的改进及离子色谱法的应用[J]. 广东化工, 2005(8): 69 - 71.
- [2] 郭虞茹. 离子色谱法测定啤酒中的无机阴离子和无机阳离子[J]. 食品科学, 2006, 27(4): 174 - 176.

Application of Ion Chromatography in Determining Anions in Lake Water

TANG Xingmin, YANG Lei, ZHAO Zhifei, FANG Jindong

(Hubei Geological Laboratory, Wuhan, Hubei 430022)

Abstract: The ion chromatography is adopted to determine and separate anions in the lake water, including F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , the chromatographic condition are as follows: IonPac AS9-HC anion separation column (4 mm $\times$ 250 mm), and IonPac AG9-HC anion protection column (4 mm $\times$ 50 mm). The mobile phase consists of 9.0 mmol/L Na_2CO_3 and 36.0 mmol/L H_2SO_4 with the flow rate of 1 mL/min. The result show that the RSD are 3.64, 2.58, 4.99, 3.46, and the average recoveries are 104.5%, 100.8%, 101.8%, 104.4% respectively, finally, the good linearity of the ion chromatography method with better reproducibility and low detection limit was demonstrated

Key words: ion chromatography; lake water; anions