

10.13358/j.issn.1008-813x.2018.03.20

离子色谱法测定水中亚硫酸根和硫酸根

张思亮¹, 张发明²

- (1. 广州市恒力检测股份有限公司, 广东 广州 510530;
2. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 通过使用 CIC-D120 离子色谱仪对水中 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 测定, 采用 SH-AC-4 亲水型阴离子色谱柱分离, 优化淋洗液浓度配比和加入有机改进剂很好分离亚硫酸根和硫酸根离子。实验表明: 采用 3.3 mmol/L Na_2CO_3 +7.4 mmol/L NaHCO_3 +10% 丙酮作淋洗液, SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 离子分离效果最好; 对同一样品进行精密度试验, 测定值的相对标准偏差 ($n=6$) 小于 5.4%; 按标准加入法进行回收率试验, 回收率在 91.8%~101% 之间。分析表明本法能使测定的选择性、准确性、精密度和速度得到改善, 且都可以得到很好的线性和较低的检出限。

关键词: 离子色谱法; 亚硫酸根; 淋洗液; 分离效果

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1008-813X(2018)03-0078-04

Sulfite and Sulfate Anions Determination in Water by Ion Chromatography

Zhang Siliang¹, Zhang Faming²

- (1. Guangzhou Henlee Test Co., Ltd., Guangzhou Guangdong 510530, China;
2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou Guangdong 510650, China)

Abstract: Anions of sulfite and sulfate in water were determined by CIC-D120, SH-AC-4 anion exchange column was used for IC separation, anions of sulfite and sulfate in water were separated very well by optimizing the concentration ratio of eluent and using organic modifiers in eluent. The results showed that using 3.3 mmol/L Na_2CO_3 +7.4 mmol/L NaHCO_3 +10% acetone eluent can improve the separation effect and the efficiency of analysis, and test for precision was made with a same sample, giving values of RSDs ($n=6$) less than 5.4%. Test for recovery was made by standard addition method, giving results in the range of 91.8%~101%. As is showed that this method was easy to operate and had a better accuracy, good linear relationship and lower limit of determination were obtained.

Key words: ion chromatography, sulfite, eluent, separation effect

离子色谱法是利用阴阳离子和有机阴离子的分离检测痕量阴阳离子的一种方法^[1]。利用离子色谱法分析阴离子含量, 具有简单、快速, 选择

性好, 灵敏度高, 准确度好以及一次进样完成多个离子测定的优点, 逐渐取代了传统的测定方法, 成为测定阴离子的首选方法。

收稿日期: 2018-03-19

基金项目: 广州市科技计划项目《羟肟酸螯合剂高效制备新技术研究》(穗科创字[2016]172号)

作者简介: 张思亮(1977-), 男, 湖南醴陵人, 毕业于广东工业大学化学工艺专业, 硕士研究生, 工程师, 主要从事环境检测与分析质量控制工作。

阴离子中亚硫酸根离子容易氧化,和硫酸根出峰时间接近,较难分离,保留时间较长,且峰形不佳,尤其亚硫酸根色谱峰宽且拖尾严重。有研究发现在测定硫酸根离子时,在不同的硫酸根离子浓度下,测定的精度有较大的区别,在测定钢厂循环冷却水中硫酸根离子浓度在0.20~120 mg/L范围内时具有较好的准确度和精密度^[2]。本研究通过淋洗液的选择,探讨了淋洗液浓度配比和有机改进剂对亚硫酸根和硫酸根离子的影响等,并进行了标准加入法测定加标回收率,同时用标准方法测定实际样品进行了比较。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CIC-D120型离子色谱仪,电导检测器,SH-AC-4亲水型阴离子色谱柱,树脂填充式离子色谱电解自再生抑制器(青岛盛瀚);WP-UP-III-10型超纯水机;

超纯水:电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$;丙酮为高效液相色谱纯;无水碳酸钠,碳酸氢钠,亚硫酸钠和无水硫酸钠均为优级纯;甲醛为分析纯,纯度37%~40%。

1.2 标准溶液的制备

1.2.1 亚硫酸根标准贮备液的制备

准确称取1.575 0 g亚硫酸钠溶于适量水中,全量转入1 000 mL容量瓶,加入1 mL甲醛,用水稀释定容至刻度,混匀,即得1 000 mg/L亚硫酸根标准贮备液。

1.2.2 硫酸根标准贮备液的制备

准确称取1.479 2 g无水硫酸钠溶于适量水中,全量转入1 000 mL容量瓶,用水稀释定容至刻度,混匀,即得1 000 mg/L硫酸根标准贮备液。

1.2.3 混合标准使用液的制备

分别移取25 mL亚硫酸根离子标准贮备液、100 mL硫酸根离子标准贮备液于500 mL容量瓶中,用水稀释定容至刻度,混匀,即得50 mg/L的亚硫酸根和200 mg/L的硫酸根的混合标准使用液。

1.3 色谱条件

淋洗液:3.3 mmol/L碳酸钠+7.4 mmol/L碳酸氢钠;流速:1.5 mL/min;进样量:25 μL ;色谱柱柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;抑制电流:70 mA,电导池温度35 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 甲醛含量对亚硫酸根衰减及对保留时间的影响

由于 SO_3^{2-} 极易在空气中发生自动氧化而失效,给样品的前处理和储存造成了极大的不便^[3],因此在配制亚硫酸根溶液时通常加入甲醛,加入的甲醛作为亚硫酸盐吸收剂,与二氧化硫反应生成稳定的羟甲基磺酸盐,不易被氧化^[4]。实验分析1 000 mL亚硫酸根溶液中加入1 mL甲醛和加入5 mL甲醛两种情况配制的混合标准溶液对亚硫酸根衰减影响并不大,但保留时间变化如表1所示。

表1 甲醛加入量对保留时间的影响

序号	离子	加入1 mL 甲醛 保留时间/min	加入5 mL 甲醛 保留时间/min
1	SO_3^{2-}	11.73	15.57
2	SO_4^{2-}	15.27	17.99

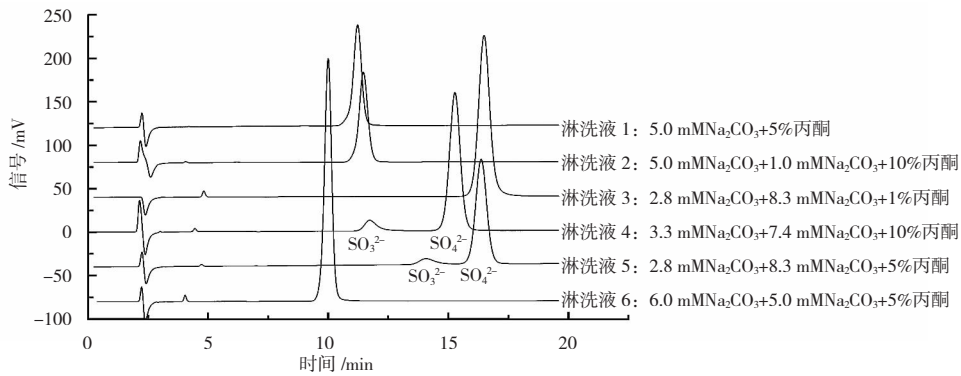
如表1所示,加入5 mL甲醛后, SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 保留时间显著增加,在亚硫酸根被氧化影响不大的情况下,加入1 mL甲醛更有利于缩短分析时间,提高分析效率。

2.2 淋洗液条件的选择

离子色谱法分析测定亚硫酸根时,亚硫酸根和硫酸根出峰位置十分接近,不易分开。色谱柱选定后,流动相浓度对分离效果起到决定性作用,所以要选择合适的淋洗液才能把 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 有效分离。为解决这一问题,需选用亲水性的固定相,但固定相的亲水性不够强,需要在流动相中加入适量的有机溶剂作为改进剂,以降低它们对固定相的亲合力,可以减少保留时间和改进分离的选择性。有机改进剂最重要的作用是调节离子交换的选择性,改变分离柱对分析物的保留特性,从而改变洗脱顺序、峰效和分离度^[5]。

取不同浓度淋洗液和丙酮含量的组合,对6种常规阴离子的淋洗液进行分离试验,研究淋洗液浓度及有机改进剂丙酮对 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 保留时间和分离度的影响。

实验结果(图1)表明,6种淋洗液中分离效果和保留时间存在显著差异,淋洗液4和淋洗液5可以很好分地离开 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,其他浓度的淋洗液都无法分离 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,而且淋洗液4的分离度要好于淋洗液5,且随着丙酮含量的增加,保留时间缩短,但泵出口压力也会随丙酮含量增加而上升,10%的丙酮含量分离度较

图1 不同浓度淋洗液和丙酮含量对SO₃²⁻、SO₄²⁻分离效果和保留时间的影响

好,压力在 7.1 MPa,不会对泵造成损害,所以,采用 3.3 mmol/LNa₂CO₃+7.4 mmol/LNaHCO₃+10%丙酮作淋洗液,SO₃²⁻、SO₄²⁻离子分离效果最好。

2.3 方法的线性及检出限

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL 混合标准使用液,置于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀,离子色谱进样分析,以峰面积(Y)为纵坐标,质量浓度(X)为横坐标,绘制标准曲线,得线性回归方程。SO₃²⁻: $Y=4.604 \times 10^4 X - 2638$, 相关系数 $r=0.9997$, SO₄²⁻: $Y=1.294 \times 10^5 X - 1.863 \times 10^4$, 相关系数 $r=0.9999$ 。线性相关性良好。

选择空白样品,定量添加标准溶液进行测试,取信噪比为 3 时的最低响应值得到最低检出限,SO₃²⁻的检出限: 0.054 mg/L, SO₄²⁻的检出限: 0.017 mg/L。

2.4 方法的精密度

分别配制低、中、高 3 种浓度的 SO₃²⁻、SO₄²⁻混合标准溶液,每种浓度连续进样 6 次测定,计算相对标准偏差,低、中、高 3 种浓度的精密度 RSD (%) 均小于 5.4%。

2.5 方法的准确度

离子色谱对于所分析的样品要求非常严格,样品中要求不得含有颗粒物,因为这些颗粒将阻塞并最终堵塞甚至损坏分离柱;即使是清洁的饮用水源地,样品也必须经过过滤才可以进入仪器分析^[6]。准确量取经 0.22 μm 滤头过滤的样品 4 份,其中 1 份作为样品测试本底值,其他 3 份分别按低、中、高 3 个水平添加标准使用液,连续进样 6 次测定,实验结果见表 2。

由表 2 可知:平均加标回收率在 91.8%~101%之间,说明方法准确度较高。

2.6 实际样品的验证

通过本方法与《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、

表2 样品测定加标回收率结果

离子	本底值 /(mg·L ⁻¹)	标准添加值 /(mg·L ⁻¹)	平均测定值 /(mg·L ⁻¹)	平均回收率 /%
SO ₃ ²⁻		1.00	1.09	91.8
	0.172	2.00	2.10	96.4
		5.00	5.20	101
SO ₄ ²⁻		4.00	4.54	92.6
	0.838	8.00	8.54	96.3
		20.00	20.4	97.8

NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定离子色谱法》HJ 84—2016 标准分析方法,对实际样品进行检测,结果进行比对。

标准分析方法 HJ 84—2016 使用的淋洗液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=6.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=5.0 \text{ mmol/L}$;流速: 1.0 mL/min,结果显示 SO₃²⁻、SO₄²⁻未成功分离,无法进行定量计算;用本方法对同一样品进行测试,SO₃²⁻、SO₄²⁻很好地进行了分离,并进行定量计算。

3 结论

通过合理优化淋洗液浓度配比并加入有机改进剂进行调节,大大提高了 SO₃²⁻、SO₄²⁻的分离度,并缩短了保留时间,实验得出采用 3.3 mmol/LNa₂CO₃+7.4 mmol/LNaHCO₃+10%丙酮作淋洗液效果最佳,而且方法的精密度小于 5.4%,回收率在 91.8%~101%之间,曲线线性相关性均大于 0.999,最低检出限中 SO₃²⁻的检出限为 0.054 mg/L, SO₄²⁻的检出限为 0.017 mg/L,均能满足检测要求。

参考文献

- [1] 蔡秀英,黄壁丰,袁明华.离子色谱法测定阴离子[J].仪器仪表与分析监测,2006(4):32-33.
- [2] 张枫华,雷仲存,顾红琴.离子色谱法测定水中硫酸根离子浓度范围的探讨[J].冶金动力,2013(7):56-60.

(下转第 84 页)

分别采用微波萃取及快速溶剂萃取—气质联用对有证土壤标样(CRM962-50G)测定,平行测定两次求平均值,对测定结果进行比较,详见表3。由表3可知,两种方法均能满足测定要求,但微波萃取测定值明显低于快速溶剂萃取测定值。

表3 土壤标样测定结果比较 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

目标物名称	目标物简称	浓度变化范围	微波萃取	快速溶剂萃取
2,4,4'-三氯联苯	PCB28	107~258	122	160
2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	35.9~86.2	37.9	49.7
2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	4.74~31.1	12.3	15.8
3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	191~399	255	339
3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	33.3~40.4	34.2	38.5
2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB123	179~301	198	263
2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB118	195~295	201	246
2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB114	164~278	171	209
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	182~374	198	261
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB105	36.3~76.4	41.5	52.1
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	76.7~225	129	163
3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB126	76.0~84.2	76.7	80.0
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB167	185~282	204	251
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB156	55.4~106	62.3	77.1
2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB157	216~366	276	340
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	34~101	45.3	56.8
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	146~231	181	226
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	123~172	125	139

2.5 多氯联苯污染状况调查

根据多氯联苯来源,主要采集太原市周边农业、工业区土壤样品,每个采样点采集平行样。对实际采集的6个点位土壤样品进行分析,18种多氯联苯含量均低于方法检出限。

3 结论

采用微波萃取法及快速溶剂萃取均可以提取

土壤中PCBs。气相色谱质谱法同时测定水中18种多氯联苯单体,目标物分离效果好,保留时间重现性好,单体线性相关系数均大于0.999。快速溶剂萃取因浓缩前不需转移较微波萃取有更好的重复性和回收率,微波萃取因萃取准备工作简单、一次性可萃取样品数量多、耗时短更适合于大批量样品的快速测定。

参考文献

- [1] 李英明,王璞,丁磊,等.钢铁厂及其周围土壤中二噁英和多氯联苯污染物的分布规律研究[J].中国环境监测,2010,26(2):1-5.
- [2] 沈斐,朱培瑜,许燕娟,等.多氯联苯Aroclor系列的弗罗里硅土小柱淋洗条件[J].中国环境监测,2017,33(2):122-126.
- [3] 杨素娜,陆华.气相色谱法、气质联用法测定土壤中多氯联苯[J].环境科学导刊,2013,32(5):121-124.
- [4] 车金水,余翀天.加速溶剂萃取—气质联用法测定PM_{2.5}中的有机氯及多氯联苯[J].环境化学,2015,34(11):2146-2148.
- [5] 毕新慧,徐晓白.多氯联苯的环境行为[J].化学进展,2000(2):152-160.
- [6] 曲健,郑兴宝.有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法[J].环境监测管理与技术,2008(5):59-61.
- [7] 黄卫红,李勇,杨岚钦,等.微波—亚临界水萃取底泥中两种多氯联苯的研究[J].中国环境监测,2010,26(5):15-18.
- [8] 胡恩宇,杨丽莉,王美飞,等.气相色谱法同时测定水中28种多氯联苯单体[J].环境监测管理与技术,2010,22(1):44-48.
- [9] 李琴,黄云,唐琴秀.快速溶剂提取—气相色谱法测定土壤中19种多氯联苯单体[J].环境监测管理与技术,2008,20(6):37-39.
- [10] 高翔云,杨敏娜,刘秋香.气相色谱—质谱法测定沉积物中的有机氯和多氯联苯[J].环境监测管理与技术,2015,27(3):48-51.
- [11] 卢益,郭志顺,孙静,等.三重四极杆质谱技术测定固体废物中多氯联苯[J].环境监测管理与技术,2012,24(4):48-51.

(编辑:程俊)

(上接第80页)

- [3] 袁悦,张宁,卢造权,等.离子色谱法分析亚硫酸盐时与其它阴离子的相互影响[J].分析实验室,2010,29(增刊):281-284.
- [4] 李小蕾,刘文琴,黄冬梅,等.离子色谱法测定虾蟹肉中亚硫酸盐残留量[J].理化检验(化学分册),2013,49(3):310-312+315.

- [5] 牟世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2000:67-68.
- [6] 姜成,崔艳.单标多点校正组合英蓝超滤测定地表水中多种阴离子[J].中国环境管理干部学院学报,2012,22(6):54-57.

(编辑:程俊)