

离子色谱法同时测定地下水中多种阴离子含量的研究

柳玲¹, 郑海², 高晓庆¹, 王艺桦³, 贾娟丽³

(1. 陕西省环境科学研究院, 陕西 西安 710061; 2. 环境保护部西北环境保护督查中心, 陕西 西安 710054; 3. 杨凌示范区环境监测站, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 为准确地测定地下水中阴离子含量, 采用离子色谱法测定地下水样品中常见阴离子含量, 并对色谱条件进行了优化。最佳色谱条件为: ICS-1500 离子色谱仪 SA_23-25 阴离子分离柱, ASRA 自身再生抑制器, 以 4.5 mmol/L Na₂CO₃ 和 8.0 mmol/L NaHCO₃ 为淋洗液, 流速为 1.0 mL/min, 检测器为抑制电导检测器, 对地下水中 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 进行监测。三个点位水样中除 PO₄³⁻ 未检出之外, 其他均检出, 但未超出标准浓度限值。本方法相关性好 ($r > 0.999$), 检出限低 (0.02 ~ 0.12 mg/L), 精密度高 (RSD 为 0.33% ~ 3.07%)。建立了离子色谱法同时测定地下水中阴离子的方法。

关键词: 离子色谱法; 阴离子; 地下水

中图分类号: P641.12

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)03-0237-04

Study on measuring anions content in underground water by use of ion-chromatography

LIU Ling¹, ZHENG Hai², GAO Xiaoqing¹, WANG Yihua³, JIA Juanli³

(1. Shaanxi Provincial Academy of Environmental Science, Xian 710061, China; 2. Supervision Center of Northwest environmental protection, Ministry of Environmental Protection, Xian 710054, China; 3. Station of Environment Monitoring of Yangling Demonstration Zone, Yangling 712100, China)

Abstract: The aim is to determine anion content of groundwater, the ion-chromatography method was taken to detect common anion content in the sample of groundwater. The chromatographic condition was optimized. The optimum chromatographic condition is that ICS-1500 ion-chromatograph, SA_23-25 anion partition column and ASRA renewable suppressor are used with 4.5 mmol/L Na₂CO₃ and 8.0 mmol/L NaHCO₃ as eluent solution at 1.0 ml/min flow rate, using inhibitory electrical conductivity detector to detect 5 anions such as F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ and SO₄²⁻ in groundwater sample. 4 anions were detected in water sample at three sites except PO₄³⁻, but the concentration value is in the field of standard. The method has good correlation ($r > 0.999$). The low detection limit is 0.02 ~ 0.12 mg/L, the accuracy is high (RSD 0.33% ~ 3.07%). The paper set up the method which measures anions in groundwater with ion-chromatography in the meantime.

Key words: method of ion-chromatography; anion; groundwater

离子色谱 (IC) 是高效液相色谱 (HPLC) 的一类, 与传统的 HPLC 方法不同点在于检测原理不同^[1,2], IC 基本分析过程是样品通过分离柱, 使被测离子得到分离, 再经过抑制器使淋洗液的背景电导值降低, 最后经检测器进行检测^[3]。IC 已广泛应用于环境保护、食品卫生、石油化工和生命科学等领域, 尤其在环境监测中发挥着重要的作用^[4]。水质分析是环境监测中的重要部分, 饮用水、地下水、工

业废水、生活污水和海水等样品中无机阴阳离子和有机酸都可用离子色谱法测定。测试分析样品一般只需经过滤和稀释等简单前处理即可, 一次进样可同时测定多种成份, 中间过程不用有毒试剂, 免于二次污染。分析样品的最低检出限一般为 mg/L 级, 若采取富集手段可达 μg/L 级, 相对误差小于 5%^[5]。近年来, 扩大离子色谱法的应用范围, 实现

收稿日期: 2013-12-19; 修回日期: 2014-01-13

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目渭河水污染防治关键技术研究示范纵向科研项目 (2011KTZB03-03)

作者简介: 柳玲 (1982-), 女, 宁夏隆德人, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测分析研究工作。

分析方法的标准化和简便化,提高分析技术的精密度和准确度,是国际上离子色谱研究的重点^[6]。饮用水中高浓度的阴离子可严重危害动物及人体健康,因此分析地下饮用水中阴离子含量对保护动物及人体安全具有重要意义。本文采用离子色谱法,筛选出最佳色谱工作条件,将样品直接过滤进样分析,该方法操作简便,灵敏度高,可为此类污染物的准确分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

ICS-1500 离子色谱仪(美国 DIONEX 公司,编号:BJ201004-28-IC),附 SA_23-25 阴离子分离柱,ASRA 自身再生抑制器,AS-DV 自动进样器;BSA224S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司,编号:24791814);UPT-II-20T 超纯水器(上海优普实业有限公司,编号:10010135);101-2AB 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司,编号:453);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司,编号:09124686)国产 10ml 一次性医用注射器,0.45 μm 的水相过滤头。

碳酸钠、碳酸氢钠(色谱纯);氟化物(100 mg/L)、氯化物(100 mg/L)、硝酸盐(500 mg/L)、磷酸盐(500 mg/L)、硫酸盐(500 mg/L)标准溶液(环境保护部标准样品研究所),临用前现配成不同浓度的混合标准溶液;超纯水(电阻率 18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 色谱条件

以 4.5 mmol/L Na_2CO_3 和 8.0 mmol/L NaHCO_3 为淋洗液,流速为 1.0 mL/min;电化学抑制器,电流为 25 mA;电导检测器,进样量为 25 μL ,柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,柱压 1825~1886 psi。

1.3 样品前处理

实验室通常用固相萃取(SPE)小柱处理含复杂基体的样品,这种处理方法快速简便,能有效去除污染物质,是离子色谱前处理常用的方法^[7-8]。一般情况下,对于清洁水样只需用 0.45 μm 滤膜过滤除去颗粒物简单处理或者不用处理直接进样分析^[9]。对于不能立即分析的水样,放冰箱 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,待测。

1.4 水样的测定

用标准溶液按比例稀释配制离子色谱专用标准使用液。用标准溶液的浓度对相应的测量响应值绘制标准工作曲线^[10-11]。用超纯水(电阻率 18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)做空白实验。将样品分别装入 AS-DV 自动进样管中,启动色谱仪,待基线平稳后进样分

析。用水样各色谱峰的保留时间与各对应阴离子标准物质的保留时间对照定性;用峰面积标准曲线法定量分析。

2 结果与分析

2.1 淋洗液浓度的优化

采用 4.5 mmol/L Na_2CO_3 和 0.8 mmol/L NaHCO_3 淋洗液可以使各离子组分在 25 min 内很好的分离。淋洗液浓度太高,会导致单位时间内过柱离子太多,柱压、柱温高,容易出现超信号,分离柱易被污染,各组分分离度不好,灵敏度下降,既影响分析结果,又会导致流路渗漏。淋洗液浓度太低会出现拖尾、峰形前倾,而且基线噪声较大,影响分析结果。 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的配比,对分析结果也是有影响,配比不恰当,可使二价以上的离子峰形后移,拉长分析时间。试验先后采用 4.8 mmol/L Na_2CO_3 和 1.0 mmol/L NaHCO_3 、4.0 mmol/L Na_2CO_3 和 0.8 mmol/L NaHCO_3 淋洗液,在不改变其他参数条件下 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 不能完全分离成 M 型。4.5 mmol/L Na_2CO_3 和 0.8 mmol/L NaHCO_3 淋洗液是最佳配比,可以使各离子组分完全分离。

2.2 标准色谱图

在上述选定的色谱条件下,取 5 种阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的标准混合溶液进样分析,在最佳色谱条件下,各阴离子的保留时间分别为 4.374、7.661、14.961、20.391 和 23.094 min(图 1)。由图 1 可知,在上述色谱条件下,25 min 内完成测定过程,5 种阴离子的分离效果良好。

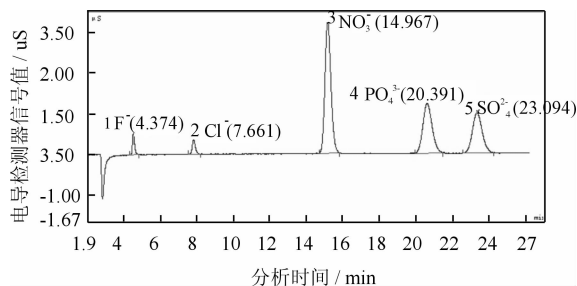


图 1 5 种阴离子标准色谱图

2.3 标准曲线回归方程、相关系数及检出限

在优化的色谱条件下,将配置好的 5 种阴离子混合标准系列溶液逐一进样,以标准样品浓度对相应测量离子的峰面积绘制标准曲线。5 种阴离子中标准曲线方程相关系数最小为 PO_4^{3-} (0.9995)(表 1),符合离子色谱标准曲线系数最大标准限值。

表 1 标准曲线回归方程、相关系数及检出限 mg/L

项目	回归方程	相关系数 (r)	检出限
F ⁻	y = 0.138x - 0.026	0.9997	0.02
Cl ⁻	y = 0.152x - 0.079	0.9998	0.02
NO ₃ ⁻	y = 0.316x - 0.226	0.9999	0.03
PO ₄ ³⁻	y = 0.123x - 0.116	0.9995	0.12
SO ₄ ²⁻	y = 0.104x - 0.050	0.9999	0.09

2.4 阴离子保留时间的重现性、精密度和准确度

以某一混合标准溶液在同一条件下连续进样 4

表 2 5 种阴离子保留时间的重现性

序号	进样时间	min, %				
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	10:26	4.35	7.59	14.95	20.38	23.08
2	10:53	4.37	7.64	14.95	20.39	23.10
3	11:20	4.38	7.66	14.96	20.36	23.09
4	11:47	4.37	7.62	14.97	20.41	23.11
平均值		4.37	7.59	14.96	20.39	23.09
标准偏差		0.01258	0.02986	0.00957	0.02082	0.01291
相对标准偏差(RSD)		0.288	0.393	0.064	0.102	0.056

表 3 5 种阴离子的精密度

序号	进样时间	min, mg/L, %				
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	10:26	0.1472	0.1997	1.7249	2.8484	2.6160
2	10:53	0.1486	0.2010	1.6989	2.7282	2.5987
3	11:20	0.1501	0.2005	1.7122	2.7958	2.6108
4	11:47	0.1497	0.1998	1.6995	2.8203	2.5994
平均值		0.1489	0.2003	1.0789	2.7982	2.6062
标准偏差		0.00130	0.00614	0.01232	0.05136	0.00856
相对标准偏差(RSD)		0.87	3.07	1.14	1.84	0.33

表 4 混合标准样品的浓度

序号	项目	标准值	mg/L, min		
			不确 定度	保留 时间	浓度
1	F ⁻	2.48	±0.10	4.36	2.4725
2	Cl ⁻	2.97	±0.15	7.49	2.9957
3	NO ₃ ⁻	5.02	±0.21	14.55	5.1104
4	PO ₄ ³⁻	0.301	±0.016	19.65	0.3098
5	SO ₄ ²⁻	15.1	±0.6	22.12	14.9549

2.5 地下水中 5 种阴离子含量分析

由表 5 可知,3 个点位水样中 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 均检出,PO₄³⁻ 未检出。F⁻ 含量范围为 0.11 ~ 0.37 mg/L, Cl⁻ 含量范围为 21.19 ~ 54.21 mg/L, NO₃⁻ 含量范围为 5.31 ~ 15.68 mg/L, SO₄²⁻ 含量范围为 16.69 ~ 101.37mg/L。3 个点位地下水中硫酸盐含量最高,氟化物最低,其次序为 SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、F⁻。4 种阴离子含量均未超出标准浓度限值,

次,考察测定时间的重现性和精密度。结果表明,5 种阴离子测定时间的重现性好,相对标准偏差 (RSD)为 0.064% ~ 0.393% (表 2);5 种阴离子浓度测定结果的相对标准偏差 (RSD)为 0.33% ~ 3.07%,小于 5%,精密度好(表 3)。在相同的色谱条件下,对 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 混合标准样品进行测定。结果表明,所测 5 种阴离子的浓度都在测试范围内(表 4),此方法的准确性好,测定结果真实可靠。

表 5 2012 年地下水中 5 种阴离子浓度

监测 时间	样品 编号	mg/L				
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1 月	1	0.25	31.29	7.03	0.12L	63.97
	2	0.32	22.92	8.62	0.12L	25.35
	3	0.28	32.83	8.44	0.12L	75.27
2 月	1	0.11	30.54	6.87	0.12L	62.45
	2	0.17	22.75	8.53	0.12L	23.39
	3	0.17	52.17	15.68	0.12L	101.37
3 月	1	0.31	29.06	8.21	0.12L	60.13
	2	0.37	21.19	9.30	0.12L	22.09
	3	0.26	49.08	14.16	0.12L	16.69
4 月	1	0.18	30.47	5.31	0.12L	46.87
	2	0.33	22.45	6.35	0.12L	17.08
	3	0.19	54.21	12.98	0.12L	76.69
地下水水质 量标准 (GB/T14848 -1993) III类		≤1.0	≤250	≤20		≤250

注:“L”表示未检出,0.12 为检出限。

均符合《地下水质量标准》(GB - T14848 - 1993)Ⅲ类标准,适用于集中式生活饮用水水源及工、农业用水^[12]。

3 结 语

本文研究了建立离子色谱法同时测定地下水中阴离子的方法,本方法相关性好($r > 0.999$),检出限低(0.02 ~ 0.12 mg/L),精密度高(RSD 为0.33% ~ 3.07%),准确性好。3个点位4种阴离子含量均未超出标准浓度限值,取得了满意的监测结果,为有效监控地下水水质提供监测依据。随着离子色谱技术应用的不断发展,各种新型色谱柱和分离方法以及新的检测手段的出现,将使离子色谱的使用领域得到扩大,检测的灵敏度得到更大的提高,在水质分析中会有更广泛的应用前景。有关离子色谱法同时测定地下水中其他离子的方法有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Jackson P E, Chassaniol K. Advances in the determination of inorganic ions in potable waters by ion chromatography[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(1): 10 - 15.
- [2] 苏宇亮,方黎. 离子色谱法在饮用水水质分析中的应用

[J]. 净水技术, 2005, 24(2): 62 - 65.

- [3] 朱岩. 离子色谱原理及其应用[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [4] 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.
- [5] 袁英贤. 离子色谱技术在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(3): 14 - 16.
- [6] 李云燕. 离子色谱分析中的几个问题探讨[J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 44 - 48.
- [7] Henderson I K, Saari - Nordhaus R, Anderson Jr J M. Sample preparation for ion-chromatography by solid phase extraction[J]. Journal of Chromatography, 1991, 546: 61 - 71.
- [8] Nair L M, Saari - Nordhaus R, Anderson Jr J M. Determination of haloacetic acids by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1994, 671: 309 - 313.
- [9] Jackson P E. Ion chromatography in environmental analysis [M]. Wiley Online Library, 2000.
- [10] 魏复盛. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 国家环境保护总局. HJ/T84 - 2001, 水质无机阴离子的测定——离子色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [12] 国家技术监督局. GB/T14848 - 1993 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.

(上接第 236 页)

小峰公式有更高的精确度。在粗颗粒泥沙情况下,各家理论公式与实测资料吻合良好,且张小峰公式有更高的准确度。

(3)粗颗粒和细颗粒验证结果各家公式精确度的不同在于颗粒大小不同导致流速不同,因而分布指数 z 不同,从而曲线形式不同。在 z 较大时为凸函数,在 z 较小时为凹函数,因此导致在不同情况下各家公式精确度有所不同。

(4)细颗粒泥沙资料中分布指数的理论值与实测值有差异的原因文中仅作简要分析,认为细颗粒情况下 z 值过小导致含沙量浓度垂线分布对其不敏感,这部分原因还需进一步分析。

参考文献:

- [1] 倪晋仁,惠遇甲. 悬移质浓度垂线分布的各种理论及其间关系[J]. 水利水运科学研究, 1988(1): 83 - 97.
- [2] 万声淦,窦国仁. 挟沙水流紊动结构[J]. 水利水运科学研究, 1995(1): 89 - 102.
- [3] 张小峰,陈志轩. 关于悬移质含沙量沿垂线分布的几个问题[J]. 水利学报, 1990, 21(10): 41 - 48.
- [4] 钱宁,万兆惠. 泥沙运动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 298 - 323.
- [5] 胡涛. 悬移质含沙量沿垂线分布理论研究综述与检验[J]. 广东水利水电, 2012(8): 1 - 3.
- [6] 朱传芳. 悬沙垂向扩散系数的实验研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2007: 1 - 39.