

抑制型电导 - 离子色谱法测定水中无机阴离子

雷梅, 王红斌, 高路, 杨树科, 赵田甜, 门瑞雪, 杨敏*

(云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 采用抑制型电导 - 离子色谱法测定生活饮用水、污水和地表水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等 7 种无机阴离子, 对清洁水样过滤后直接测定, 浑浊样品离心后取上清液过滤测定。 F^- 在 0.100 mg/L ~ 1.20 mg/L 范围内, 其余 6 种阴离子在 1.00 mg/L ~ 12.0 mg/L 范围内线性良好, 方法检出限为 0.031 mg/L ~ 0.47 mg/L, 水样平行测定的 RSD 为 0.9% ~ 1.8%, 加标回收率为 82.6% ~ 110%。

关键词: 无机阴离子; 抑制型电导; 离子色谱法; 水质

中图分类号: O657.7+5 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)06-0058-03

Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detector

DING Xue-mei, WANG Hong-bin, GAO Lu, YANG Shu-ke, ZHAO Tian-tian, MEN Rui-xue, YANG Min*
(School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan University of Nationalities, Kunming, Yunnan 650500, China)

Abstract Seven inorganic anions was determined by ion chromatography with suppressed conductivity detector including F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} in drinking water, sewage and surface water. Filtered clean water samples were directly tested but samples which contained suspended solid materials should be centrifuged and filtered for the test. Results showed good linearity for F^- ranging from 0.100 mg/L to 1.20 mg/L, for the other six inorganic anions ranging from 1.00 mg/L to 12.0 mg/L; detection limits of the method between 0.031 mg/L and 0.47 mg/L; sample RSD by parallel tests between 0.9% and 1.8%; and average recoveries between 82.6% and 110%.

Key words Inorganic anions; Suppressed conductivity; Ion chromatography; Water quality

近年来, 离子色谱法在水质、烟草等阴离子检测中得到了广泛应用^[1-4], 电导检测是离子色谱法中较为常用的一种方法^[5-6]。生活用水和生活污水中通常含有氟化物(F^-)、氯化物(Cl^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)、溴化物(Br^-)、硝酸盐(NO_3^-)、磷酸盐(PO_4^{3-})、硫酸盐(SO_4^{2-})等无机阴离子^[7], 今采用抑制型电导 - 离子色谱法测定, 在试验过程中, 根据水质优劣分类处理。对于浑浊样品, 直接通过 C_{18} 小柱容易损伤小柱, 因而将水样离心, 取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后再过 C_{18} 小柱, 然后经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后测定。方法不仅定量准确, 还可以更好地保护色谱柱和节约 C_{18} 小柱, 适用性良好。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Dionex ICS-1500 型离子色谱仪, IonPac AS14 分离柱, IonPac AG14 保护柱, 美国戴安公司。

氟化钾、氯化钾、亚硝酸钾、溴化钾、硝酸钾、磷酸氢二钾、硫酸钾标准品, 优级纯; 1.000 mg/L F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 标准储备液: 将

收稿日期: 2010-07-21; 修订日期: 2010-08-17

基金项目: 云南省社会发展科技(应用基础研究)基金资助项目(2009CD100); 云南省教育厅科研基金资助项目(09Y0260); 大学生创新型实验计划基金资助项目(2010HSCX01)

作者简介: 丁雪梅(1983-), 女, 云南宣威人, 硕士研究生, 研究方向为色谱分离分析。

* 通讯作者: 杨敏(1966-), 女, 教授, 硕士, 研究方向为色谱分离分析。

各标准品于 110 °C 干燥 2 h 后, 称取适量用超纯水配制而成, 于 4 °C 保存; 试验用水为去离子水。

1.2 色谱条件

淋洗液为 3.5 mmol/L 碳酸钠 + 1.0 mmol/L 碳酸氢钠; 流量 1.2 mL/min; 进样体积 20 μ L; 电流 24 mA; 柱温 35 °C。

1.3 水样采集与预处理

在水质稳定的情况下, 分别采集云南民族大学雨花校区的自来水, 污水处理池进、出水, 捞渔河水及井水样品。参照文献 [8-9] 中的方法, 连续采集 3 d 每天 3 次, 分别为 9:00、14:00 和 18:00。

自来水和井水水质较清, 可直接用 C_{18} 小柱处理, 再经 0.22 μ m 微孔滤膜过滤后测定。污水处理池进、出水和河水样品较混浊, 可在离心机上以 3000 r/min 的转速离心 5 min 后, 取上清液经 0.45 μ m 滤膜过滤后过 C_{18} 小柱^[10-11], 过柱时弃去前 1.5 mL 滤液^[12], 再经 0.22 μ m 微孔滤膜过滤后测定。试验用 0.45 μ m 和 0.22 μ m 滤膜先用去离子水洗涤至滤液中不含上述 7 种阴离子, 水样采集后当天分析。

1.4 试验方法

样品经过滤、SPE- C_{18} 柱净化后, 在上述色谱条件下测定, 以保留时间定性, 峰高标准曲线外标法定量^[13], 峰高与样品质量浓度成正比^[14]。

2 结果与讨论

2.1 标准谱图

7 种阴离子的标准离子色谱峰见图 1, 图中各峰峰形对称、尖锐, 分离度较好。

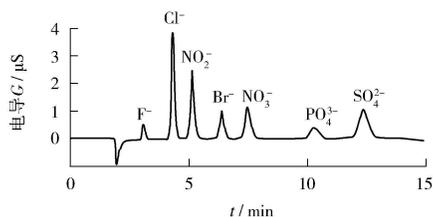


图 1 标准离子色谱峰

Fig 1 Ion chromatogram of standard solution

2.2 标准曲线

将 7 种阴离子标准储备液用超纯水配制成不同质量浓度的混合标准溶液系列, 在上述条件下测定, 以峰高为纵坐标、质量浓度为横坐标, 绘制标准

曲线, 回归方程与相关系数见表 1。

表 1 标准曲线

Table 1 Calibration curve

离子	线性范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数 R
F ⁻	0.100~1.20	$Y = 1.46X - 0.008$	0.9996
Cl ⁻	1.00~12.0	$Y = 1.15X - 0.519$	0.9998
NO ₂ ⁻	1.00~12.0	$Y = 0.684X - 0.138$	0.9997
Br ⁻	1.00~12.0	$Y = 0.270X - 0.036$	0.9998
NO ₃ ⁻	1.00~12.0	$Y = 0.293X - 0.005$	1.0000
PO ₄ ³⁻	1.00~12.0	$Y = 0.0968X - 0.015$	0.9999
SO ₄ ²⁻	1.00~12.0	$Y = 0.282X - 0.034$	1.0000

2.3 方法检出限

配制质量浓度接近空白值的 7 种阴离子标准溶液, 在上述条件下平行测定 12 次, 计算平均信号 \bar{X} 及标准偏差 s_0 , 按下列公式计算方法检出限 DL:

$$DL = k s_0 \frac{C}{\bar{X}}$$

式中: k 为置信因子, 取 3; C 为待测离子质量浓度。7 种阴离子方法检出限见表 2。

表 2 方法检出限

mg/L

Table 2 Detection limits of the method

mg/L

离子	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
检出限	0.031	0.47	0.13	0.16	0.15	0.22	0.14

2.4 精密度与加标回收试验

在上述条件下平行测定井水样品 ($n = 7$), 并做加标回收试验, 结果见表 3。

表 3 精密度与加标回收试验结果

Table 3 Test results of precision and spiked recovery

离子	测定均值 ρ	RSD	加标量 ρ	加标后测定均值	回收率
	$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	%	$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	%
F ⁻	0.068	1.6	0.100	0.170	102
Cl ⁻	1.77	0.9	1.00	2.87	110
NO ₂ ⁻	—	—	1.00	0.975	97.5
Br ⁻	—	—	1.00	0.958	95.8
NO ₃ ⁻	1.46	1.4	2.00	3.21	87.5
PO ₄ ³⁻	—	—	1.00	0.826	82.6
SO ₄ ²⁻	1.39	1.8	1.00	2.39	100

2.5 实际水样测定

用该方法测定采集的水样, 结果见表 4—表 6。

表 4 自来水和井水测定结果 mg/L

Table 4 Test results of tap water and well water mg/L

离子	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定值 自来水	0.100	3.96	—	—	0.220	—	17.9
井水	0.074	1.78	—	—	1.40	—	1.46
国标限值 ^[15]	1.0	250	—	—	20	—	250

表 5 河水测定结果 mg/L

Table 5 Test results of river water mg/L

离子	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定值	0.640	37.8	1.12	—	1.08	—	37.9
国标限值 ^[16]	1.5	—	—	—	1.5	—	0.5

表 6 污水处理池进出水测定结果 mg/L

Table 6 Test results of sewage in and out treatment pool

离子	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
进水测定值	0.310	69.4	—	—	0.600	15.9	29.6
国标限值 ^[17]	15	—	—	—	2.0	5.0	1.0
(以 P 计)							
出水测定值	0.390	69.6	—	—	0.820	17.9	41.8
国标限值 ^[18]	—	—	—	—	—	—	—

由表 4 可见,自来水和井水中各阴离子质量浓度较低,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)^[15]的要求,井水指标优于自来水,当地居民以此井水作为生活饮用水。由表 5 可见,河水中 SO₄²⁻ 质量浓度过高,可能是干旱导致水流量小、水位低所致。由表 6 可见,污水处理池出水中的 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 的质量浓度均高于未经处理的进水,这是污水在中水处理过程中,有机物矿化转变成可溶性无机盐所致。中水处理系统的出水符合城市杂用水水质标准^[18],可用于校园绿化。

3 结语

采用抑制型电导 - 离子色谱法测定生活饮用水、污水和地表水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 等 7 种无机阴离子,方法简便快捷,灵敏度高,精密度与准确度良好。在水样预处理过程中,为了减少待测离子的损失,对清洁水样如自来水和井水,过滤后直接进样测定;对含有悬浮物的浑浊样品,离心后取上清液过滤后测定,快速实现

了固液分离,具有一定的实用价值。

[参考文献]

- [1] 陆幽芳,陈守建. 离子色谱法测定水中主要阳离子[J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(2): 14-16
- [2] 崔柱文,汤丹俞,李海燕,等. 匀浆法提取 - 离子色谱法测定烟草中阴离子的研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2009, 18(4): 325-327
- [3] 徐伟然,李海燕,李银科,等. 浆法提取、离子色谱法测定烟草中的糖[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2010, 19(1): 43-45
- [4] 陶钢,牛星梅,许立峰. 离子色谱法测定地表水中阴离子体系的研究[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(1): 21-23
- [5] 唐兴敏,杨蕾,赵志飞. 离子色谱法测定湖泊水体中的阴离子[J]. 资源环境与工程, 2009, 23(3): 319-323
- [6] 牟世芬,梁立娜. 离子色谱的最新进展和几个热点应用[C]//甘肃省化学会色谱专业委员会. 首届中国中西部地区色谱学术交流会暨仪器展览会论文集. 2006, 43-48
- [7] 黄碧兰,刘丽,刘俩燕. 饮用水中 F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、CD₃⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻ 7种离子的离子色谱分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(10): 1199-1200
- [8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 24-47
- [9] 黄卫校. 污水采样指导(续完)[J]. 环境监测管理与技术, 1994, 6(4): 23-25
- [10] 施家威,颜金. 离子色谱法快速测定食品中的硝酸盐、亚硝酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 728-729
- [11] 颜金良,颜勇卿,王立,等. 离子色谱法测定面包中溴酸盐含量的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(4): 425-426
- [12] 郭小琳. 饮用水中 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、N、SO₄²⁻ 的离子色谱测定法[J]. 中国卫生工程学, 2006, 5(2): 101-102
- [13] 钱立群,刘宁英,陈春兰,等. 饮用水中 5种阴离子的离子色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(5): 456-458
- [14] 李克安. 分析化学教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005: 283
- [15] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [16] 国家环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002
- [17] 国家技术监督局. GB 8978-1996 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 18920-2002 城市污水再生利用 城市杂用水水质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002