

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.01.011

在线自动配标-离子色谱法同时测定 饮用水中7种阴离子的含量

侯建国 陈文梅

(中化地质矿山总局浙江地质勘查院,杭州,310000)

摘要 建立了在线自动配标技术同时测定水样中常见阴离子的电导检测-离子色谱分析方法。以较高浓度7种阴离子混合标准母液,通过万通多思(Disino)在线加液单元定量进样4~200 μL ,7种阴离子进样质量浓度与其峰面积呈良好的线性关系,相关系数均在0.999 9以上。水样加标回收率93.6%~106%,测定结果相对标准偏差(RSD)在1.5%~2.8%($n=6$)。在线自动配标方法操作简单,准确度好,能够降低在绘制工作曲线中配制梯度浓度的标准样品出现的误差,提高分析效率,能够满足水样中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 7种阴离子的测定要求。

关键词 自动配标;离子色谱法;电导检测;阴离子

中图分类号:O657.7⁺5;TH833

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)01-0054-04

Simultaneous Determination of 7 Kinds of Anions by online Automatic Calibration with Ion Chromatography in Drinking Water

HOU Jianguo, CHEN Wenmei

(Zhejiang Geological Prospecting Institute, China Chemical Geology and Mine Bureau, Hangzhou, Zhejiang 310000, China)

Abstract A conductivity detection-ion chromatography method for simultaneous determination of common anions in water samples was established by inline automatic calibration technology. A mother liquor mixed by the seven kinds of anion with high concentration was used to quantitatively inject 4—200 μL through the Disino online dosing unit. The concentration of the seven anion injections showed a good linear relationship with the peak area. The correlation coefficients were all above 0.999 9. The addition recoveries were in the range of between 93.6%—106%, and the relative standard deviations (RSD) of the results ranged from 1.5% to 2.8% ($n=6$). The online automatic calibration method is simple in operation and good in accuracy, and can reduce the human error which configuration of the standard concentration in the working curve. The method is suitable for the determination of F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} in the water sample.

Keywords automatic calibration; ion chromatography; conductance detection; anion

收稿日期:2019-06-02

修回日期:2019-11-12

基金项目:中化地质矿山总局土地质量调查与污染防治团队建设项目(ZJDZ20190501)

作者简介:侯建国,男,高级工程师,主要从事理化检测研究。E-mail:brchinatech@163.com

本文引用格式:侯建国,陈文梅. 在线自动配标-离子色谱法同时测定饮用水中7种阴离子的含量[J]. 中国无机分析化学,2020,10(1):54-57.

HOU Jianguo, CHEN Wenmei. Simultaneous Determination of 7 Kinds of Anions by online Automatic Calibration with Ion Chromatography in Drinking Water[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020,10(1):54-57.

引言

饮用水的安全问题与我们的生活息息相关,水体系的质量关系着人们的身体健康与生命安全,随着检测仪器与检测方法的不断发展,鉴定出有数百种化学物质存在于饮用水中,包含其中常见的一些阴离子等。饮用水中阴离子浓度过高或过低对人体健康都会存在一定的影响。根据《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5749.5—2006),水质检测阴离子包括:氟化物、氯化物、溴化物、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐,这些阴离子含量也是评价饮用水质的重要指标^[1]。

检测阴离子的方法有很多种,常见的阴离子检测方法有:化学容量法^[2]、分光光度法^[3-4]、离子选择性电极法^[5]等。但是上述这些检测方法,存在样品前处理复杂,分析精度低,且不能同时分析多种阴离子,分析时间长,离子之间的干扰也比较严重,严重影响测量结果的准确性^[6-9]。近年来发展的离子色谱法是一种集灵敏度高,分离度好,选择性高,可同时分析检测多种阴/阳离子的分析检测方法。随着技术的进步,联用技术的发展,离子色谱在环境分析中的应用越来越广泛^[10-12]。传统的离子色谱方法需要手工配制多个浓度梯度的标准溶液,然后进样作工作曲线,在配制标准溶液的过程中人为因素影响较大,对工作曲线的线性系数会有一定影响。采用在线自动配标技术可避免配制标准溶液过程中产生误差的一些因素,如母液的吸取、称量、定容等,同时大大缩短分析前的准备工作,可以实现自动配标,自动分析的无人值守操作,提高了分析效率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

940 Professional IC Vario 离子色谱仪(瑞士万通集团)配有电导检测器、三元循环抑制器(MSM)、Metrosep A Supp 5-150/4.0 阴离子分离柱、保护柱、Mag IC Net 色谱工作站、样品自动处理器(858 Professional Sample Processor,瑞士万通集团)。超纯水机(默克密理博)、电子天平(赛多利斯)等。

氟、氯、溴、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐阴离子标准样品(1 g/L)购自中国计量科学研究院;碳酸钠、碳酸氢钠(默克公司试剂);实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

色谱条件:淋洗液用 Na_2CO_3 (3.2 mmol/L) 和

NaHCO_3 (1.0 mmol/L);流速为 1.0 mL/min;柱温 30 °C;进样量为 4~200 μL 。

在线自动配标(MiPT)作标准曲线:按照实验方法,编辑样品自动处理器(858 Professional Sample Processor)程序,吸取同一母液(20 mg/L 阴离子混合标准样品),进样量在 4~200 μL ,按照稀释比例,换算相应标准样品浓度梯度,绘制标准曲线。

1.3 样品测定

将样品经过 0.22 μm 水系滤膜后再经过 858 Professional Sample Processor 样品自动处理器直接进样检测。

2 结果与讨论

2.1 七种阴离子定性分析色谱图

如图 1 所示,样品进入色谱柱后,离子间电荷作用的不同,在色谱柱中的保留时间也不相同,以保留时间作为定性分析该混合样品中阴离子的依据,氟离子、氯离子、亚硝酸盐、溴离子、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐出峰时间分别为 4.97、6.45、7.46、8.93、9.91、13.76、15.64 min。峰形对称,两峰之间分离完全,峰面积可作为定量分析的依据。

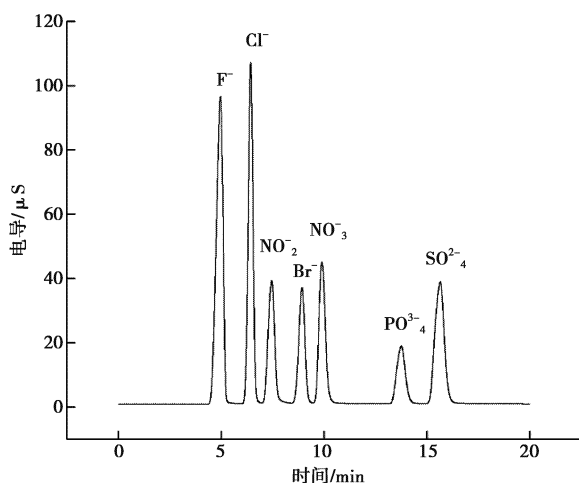


图 1 混合标准溶液离子色谱图

Figure 1 Chromatogram of mixed standard solution.

2.2 淋洗液浓度的选择

实验了 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 淋洗液中 Na_2CO_3 的浓度对色谱峰的影响。实验结果发现,淋洗液中 Na_2CO_3 浓度从 1.0 mmol/L 逐渐升高到 5.0 mmol/L 时,分析时间逐渐缩短,但是基线本底值升高,综合考虑,选择 Na_2CO_3 (3.2 mmol/L) + NaHCO_3 (1.0 mmol/L) 淋洗液浓度为,各组分分离效果最佳。

2.3 淋洗液流速的选择

实验考察了不同流速对色谱分离的影响,当淋洗液流速较低时,各阴离子之间的分离度好,但是保留时间则会延长,逐渐增加淋洗液的流速,各阴离子的保留时间缩短,淋洗效率逐渐增加了,但是超过了一定的流速,各阴离子的色谱峰分离度就会重叠,不能完全分离,影响结果评定。比较了淋洗液流速在0.5~2.0 mL/min时对分离效果的影响,结果显示,当淋洗液流速在1.0 mL/min以下时,分离效果好,当流速超过1.0 mL/min时,分离效率提高,但是分离效果变差,因此实验综合考虑分离效果和分析时间,选择淋洗液的流速为1.0 mL/min。

2.4 标准工作曲线

吸取母液浓度为20 mg/L的混合标准样品,进样体积为4~200 μ L,换算稀释标准样品浓度如表1所示。

表1 标准溶液浓度

Table 1 The concentration of standard solution

组分名称	浓度/(mg · L ⁻¹)				
F ⁻	0.102	0.496	1.004	2.532	4.984
Cl ⁻	0.396	1.002	1.993	10.002	19.997
NO ₂ ⁻	0.398	0.998	1.988	9.990	19.832
Br ⁻	0.401	0.996	1.992	9.996	19.992
NO ₃ ⁻	0.395	0.990	1.979	9.995	19.972
PO ₄ ³⁻	0.408	0.992	1.983	9.972	19.996
SO ₄ ²⁻	0.401	0.996	1.992	9.988	19.988

表3 饮用水检测结果及加标回收实验

Table 3 Actual test and standard addition of recovery test for drinking water

组分名称	测定值/(mg · L ⁻¹)	加标量/(mg · L ⁻¹)	回收值/(mg · L ⁻¹)	回收率/%
F ⁻	0.282	1.0	0.953	95.3
		2.0	2.026	101
		3.0	3.072	102
Cl ⁻	12.147	2.0	1.936	96.8
		3.0	2.808	93.6
		5.0	5.29	106
NO ₂ ⁻	6.235	2.0	2.078	104
		3.0	3.084	103
		5.0	4.86	97.2
Br ⁻	1.946	2.0	1.89	94.5
		3.0	3.195	106
		5.0	4.94	98.8
NO ₃ ⁻	0	2.0	1.884	94.2
		3.0	3.108	104
		5.0	5.225	104
PO ₄ ³⁻	0	2.0	2.112	106
		3.0	3.144	105
		5.0	5.155	103
SO ₄ ²⁻	15.482	2.0	1.944	97.2
		3.0	2.865	95.5
		5.0	5.225	104

表1所换算的标准样品浓度进行色谱分析,以峰面积为纵坐标,标样浓度为横坐标,通过软件进行数据处理得到如表2所示的标准工作曲线。

表2 线性回归方程和相关系数

Table 2 The regression equations and correlation coefficients

组分名称	回归方程	相关系数
F ⁻	$A=0.1815Q+0.6490$	0.999941
Cl ⁻	$A=0.01434Q-0.1375$	0.999998
NO ₂ ⁻	$A=(7.1339 \times 10^{-3})Q-0.0438$	0.999952
Br ⁻	$A=(6.2604 \times 10^{-3})Q-0.1099$	0.999983
NO ₃ ⁻	$A=(7.9886 \times 10^{-3})Q-0.1271$	0.999980
PO ₄ ³⁻	$A=(4.4418 \times 10^{-3})Q-0.1053$	0.999952
SO ₄ ²⁻	$A=0.01020Q-0.1777$	0.999986

2.5 精密度实验

选取线性范围内的7种阴离子混合标准溶液,连续进样5次,记录对应离子的色谱峰面积,计算相对标准偏差。实验结果表明7种阴离子相对标准偏差(RSD, $n=5$)分别为0.31%、0.46%、0.62%、0.69%、0.83%、0.52%、0.60%,结果重现性良好。

2.6 实际样品测试和加标回收率实验

采集某小区生活饮用自来水,经过0.22 μ m水系滤膜后进样,为了考察结果的可靠性,添加一定量的标准溶液,测定后计算各离子的加标回收率,实验结果见表3。

3 结论

建立了在线自动配标-离子色谱法同时检测饮用水中的7种阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的方法,该方法采用在线自动配制标准溶液,简化了实验操作步骤,降低了在实验前期准备工作中可能会产生的误差,提高了分析效率,可应用到生活饮用水中同时检测这7种阴离子。

参考文献

- [1]卫生部,国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB/T 5749—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
Ministry of Health, Standardization Administration of China. Standards for drinking water quality: GB/T 5749—2006[S]. Beijing:Standards Press of China, 2007.
- [2]张春红,蔡足根. EDTA-Ba 容量法快速测定地下水中硫酸根[J]. 广州化工,2014,42(18): 161-162,191.
ZHANG Chunhong, CAI Zugen. Rapid determination of sulfate in groundwater by EDTA-Ba volumetric method [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(18): 161-162, 191.
- [3]徐应兴,魏燕,陈红梅. Fe^{3+} 磺基水杨酸显色分光光度法测定水中氟含量[J]. 清洗世界,2010,26(7): 26-28.
XU Yingxing, WEI Yan, CHEN Hongmei. Determination of F^- in Fe^{3+} -sulfosalicylic acid system by spectrophotometry[J]. Cleaning World, 2010, 26(7): 26-28.
- [4]薛慧,李银贺,宫博,等. 连续流动-分光光度法测定地表水中挥发酚和总氰化物[J]. 中国无机分析化学,2018,8(5):9-13.
XUE Hui, LI Yinhe, GONG Bo, et al. Determination of volatile phenols and total cyanide in surface water by continuous flow analysis (CFA) and spectrophotometric method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 9-13.
- [5]郑和辉,林少彬,井海宁,等. 离子选择电极法和离子色谱法测定水中氟化物的比较[J]. 环境与健康杂志,2003,20(1): 37-39.
ZHENG Hehui, LIN Shaobin, JING Haining, et al. Comparative study on determination of fluoride in water by fluoride ion selecting electrode method and ion chromatography[J]. Journal of Environment and Health, 2003, 20(1): 37-39.
- [6]刘铮铮,杨寅森,王静,等. 离子色谱法测定水中常见阴离子和消毒副产物[J]. 中国无机分析化学,2018,8(3): 4-7.

- LIU Zhengzheng, YANG Yinsen, WANG Jing, et al. Determination of common anions and disinfection by-products in water by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 4-7.
- [7]谭伟,范伢,穆凯艳. 水中常见阴离子和有机酸的离子色谱分析方法研究[J]. 化学世界,2016,57(4): 196-199, 208.
TAN Wei, FAN Ya, MU Kaiyan. Analysis of anions and organic acid in water by ion chromatography with suppressed conductivity [J]. Chemical World, 2016, 57(4): 196-199, 208.
- [8]姜占元. 分光光度法与离子色谱法测定饮用水中氰化物的比较[J]. 中国校医,2018,32(11): 857-858.
JIANG Zhanyuan. Comparison of spectrophotometry and ion chromatography for determination of cyanide in drinking water [J]. Chinese Journal of School Doctor, 2018, 32(11): 857-858.
- [9]王安建. 离子选择电极法与离子色谱法检测生活饮用水中氟化物的比较分析[J]. 中国卫生产业,2017,36(12): 47-48.
WANG Anjian. Analysis of comparison of ion selective electrode method and ion chromatography in measuring the fluoride in the drinking water [J]. China Health Industry, 2017, 36(12): 47-48.
- [10]王斌,薛志伟,邵文亮. 电导-紫外检测器联用离子色谱法测定水样中的7种阴离子[J]. 中国无机分析化学,2017,7(3): 25-28.
WANG Bin, XUE Zhiwei, TAI Wenliang. Determination of 7 kinds of anions in water by a combined ultraviolet-conductance ion chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 25-28.
- [11]王誉霖. 离子色谱 UV-VIS 检测柱后衍生高灵敏分析测定饮用水中六价铬对比研究[J]. 环境科学与管理,2018,46(6): 138-140.
WANG Yulin. Determination of six valence chromium in drinking water by ion chromatography UV-VIS detection post column derivation [J]. Environmental Science and Management, 2018, 46(6): 138-140.
- [12]杨倩,李宏杰. 基于离子色谱法同时测定水样中7种阴离子含量的方法[J]. 现代矿业,2019,598(2): 230-233.
YANG Qian, LI Hongjie. Simultaneous determination of 7 types of anions in water by ion chromatography [J]. Modern Mining, 2019, 598(2): 230-233.