

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.01.008

# 离子色谱法同时测定土壤中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$

李龙飞 朱永晓 张宁 于聪灵

(河北省地质实验测试中心,河北保定 071052)

**摘要** 利用离子色谱法同时测定土壤中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  三种无机阴离子。采用 30 mmol/L KOH 淋洗液在 1.2 mL/min 流速下对  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  三种无机阴离子进行分离测定,混合标准溶液的相对标准偏差为 0.16%~0.84%,三种阴离子的线性范围都在 0~150 mg/L,线性相关系数均大于 0.999。三种阴离子的检出限分别是 0.062、0.096 和 0.064 mg/L。对四种国家标准物质的测定结果表明( $n=9$ ),测定值与标准值一致,相对标准偏差(RSD) $<3\%$ ,三种阴离子的加标回收率为 95.6%~109%。采用离子色谱法测定土壤中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  三种无机阴离子,方法简便、快捷、无污染,对人体无任何伤害,真正实现了绿色化学的分析要求。在 6 min 以内完成分析,适合大批量土壤水溶盐阴离子的测定。

**关键词** 离子色谱;土壤水溶盐;无机阴离子

中图分类号:O657.7<sup>+</sup>5;TH833

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)01-0039-05

## Simultaneously Determination of $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{NO}_3^-$ in Soils by Ion Chromatography

LI Longfei, ZHU Yongxiao, ZHANG Ning, YU Congling

(Geological Experiment and Testing Center Hebei Province, Baoding, HeBei 071052, China)

**Abstract** The  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  three inorganic anions in the soil were measured simultaneously by ion chromatography. Using 30 mmol/L KOH leaching fluid at 1.2 mL/min flow rate,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  three inorganic anions were isolated and determined, and the relative standard deviation of mixed standard solutions was 0.16% to 0.84%, and the linear range of the three anions was 0 to 150 mg/L. The linear correlation coefficients were greater than 0.999. The detection limits for the three anions were 0.062, 0.096 and 0.064 mg/L. The results of the measurement of four national standard substances showed that the measured value was consistent with the standard value, and the value of the three anions was 95.6% to 109%. This experiment uses ion chromatography to determine the  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  three inorganic anions in the soil, compared with the traditional method, the analysis is simple and fast without any harm to the human body, and really meets the analysis requirements of green chemistry. Analysis time within 6 min is suitable for the determination of water-soluble salt anions in large quantities of soil.

**Keywords** ion chromatography(IC); soil water-soluble salt; inorganic anion

收稿日期:2020-03-05 修回日期:2020-04-28

作者简介:李龙飞,男,工程师,主要从事水质土壤环境分析研究。E-mail:1069643406@qq.com

本文引用格式:李龙飞,朱永晓,张宁,等. 离子色谱法同时测定土壤中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  [J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1):39-43.

LI Longfei, ZHU Yongxiao, ZHANG Ning, et al. Simultaneously Determination of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  in Soils by Ion Chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1):39-43.

## 前言

离子色谱法在实践应用中具有快速、简便、灵敏度高、样品用量少、选择性好、同时能分析多种组分的优点<sup>[1]</sup>,尤其是对无机阴离子的测定具有其他仪器无法取代的优势。目前在水质分析<sup>[2-4]</sup>、能源地质<sup>[5]</sup>、卫生防疫<sup>[6]</sup>、环境检测<sup>[7]</sup>、食品安全<sup>[8]</sup>、文物保护<sup>[9]</sup>等多个领域具有广泛的应用。对土壤水溶性盐分的测定可以了解土壤的水盐动态及其对农作物的危害,保证农作物正常生长<sup>[10]</sup>,可以有效地区分不同植物所需盐分的比重,有针对性的促进农作物生长<sup>[11]</sup>;土壤水溶性盐分析结果可以作为确定盐渍土类型和盐渍化程度的依据。传统的土壤水溶性盐类阴离子含量的测定方法虽然成熟但是步骤繁多,操作复杂。 $\text{Cl}^-$ 测定使用硝酸银滴定,滴定之前确保水溶液在中性或弱碱性范围内,方法繁琐且滴定误差较大; $\text{SO}_4^{2-}$ 采用EDTA滴定法、硫酸钡比浊法、硫酸钡质量法,方法操作步骤冗长,费时; $\text{NO}_3^-$ 使用紫外分光光度法,步骤繁琐,精密度不高,水溶液中的有机物对其干扰大,由于处理出来的水溶性盐类溶液浑浊带色滴定和比色偏差较大,准确度不好。离子色谱法在水质分析中的应用比较成熟可靠<sup>[12]</sup>,而关于在土壤分析中的应用比较少<sup>[13-14]</sup>。本实验建立了土壤中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 三种无机阴离子的离子色谱测定法,可为快速准确分析土壤中的阴离子提供方法依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ICS-1100型离子色谱仪(美国戴安公司),配EGC-KOH自动发生器在线产生KOH淋洗液,采用IonPacAS11-HC型阴离子分析柱,ASRS-4 mm阴离子自动电解再生膜抑制器,DS6型电导检测器,DIONEX AS-DV自动进样器;THZ-82A调速水浴恒温振荡器(金坛市宏华仪器厂);DT5-5型低速台式离心机(北京时代北利离心机有限公司);0.45  $\mu\text{m}$  PES微孔滤头(天津津腾实验设备有限公司);电子天平(实际分度值0.01 g)。

$\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 混合标准储备溶液(1 000 mg/L,国家标准物质中心购买),实验用水为超纯水(电阻率为18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

### 1.2 色谱条件

IonPacAS11-HC型阴离子分离柱(4 mm  $\times$  50 mm,美国 Thermo Scientific 公司); IonPacAG11-

HC型(4 mm  $\times$  250 mm,美国 Thermo Scientific 公司)保护柱;30 mmol/L KOH等度淋洗液,流速1.2 mL/min;ASRS-4 mm阴离子自动电解再生膜抑制器,90 mA灯电流;柱温30  $^\circ\text{C}$ ;采样体积25  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 土壤浸出液的制备

用电子天平准确称取通过2 mm筛孔的风干土壤50.00 g,放入干燥的500 mL锥形瓶中,准确量取无二氧化碳的纯水250 mL,加塞,在25  $^\circ\text{C}$ 下恒温水浴震荡3 min。

将浸出液转移至离心管中,高速离心(4 000 r/min)5 min。分离出来的清液含有杂质颗粒,为避免堵塞进样系统必须过0.45  $\mu\text{m}$ 微孔滤头。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸出液的土水比例和浸提时间

用水浸提土壤中易溶盐时,应力求将易溶盐完全溶解出来,同时又尽可能使难溶盐和中溶盐(碳酸钙、硫酸钙等)不溶解或少溶解,并避免溶出的离子与土壤胶粒吸附的离子发生交换反应。因此应选择适当的土水比例和震荡时间。

各种土壤盐类的溶解度不同,利用控制土水比例的方法将易溶盐和难溶盐分离开。采用1:2.5的土水比例使中溶盐和难溶盐被浸出的量少,但是给操作带来的困难很大,不适于黏性土壤,采用1:10的土水比例又导致易溶盐总量偏高。在同一土水比例下,浸提的时间越长,中溶盐和难溶盐被浸出的可能性越大,土壤颗粒与水溶液之间的离子交换反应越完全,由此产生的误差也越大。因此,制备土壤水浸出液的土水比例和浸提时间必须统一规定才能使分析结果可以相互比较。实验结果见表1和表2。

表1 震荡时间3 min不同水土比对离子测定的影响

Table 1 Test results of ions with different soil and water ratio in 3 minutes

标准物质	土水比/ (g $\cdot$ mL <sup>-1</sup> )	$\text{Cl}^-$ / (mg $\cdot$ kg <sup>-1</sup> )	$\text{SO}_4^{2-}$ / (mg $\cdot$ kg <sup>-1</sup> )	$\text{NO}_3^-$ / (mg $\cdot$ kg <sup>-1</sup> )
GBW07458	1 : 2.5	11.49	98.33	96.25
	1 : 5	15.19	110.39	111.56
	1 : 10	19.39	126.68	114.59
GBW07459	1 : 2.5	32.59	108.26	76.29
	1 : 5	45.56	119.02	87.34
	1 : 10	50.25	122.35	90.94
GBW07460	1 : 2.5	11.26	76.23	30.59
	1 : 5	13.32	84.98	35.22
	1 : 10	14.26	90.48	46.38
GBW07461	1 : 2.5	16.42	88.49	92.36
	1 : 5	20.36	95.68	95.79
	1 : 10	23.69	108.4	99.96

表 2 土水比为 1 : 5 不同震荡时间对离子测定结果的影响

Table 2 Test results of each ion with soil water ratio of 1 : 5 at different vibration time

标准物质	震荡时间/ min	$\text{Cl}^-$ / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
GBW07458	1.0	9.21	86.69	106.66
	3.0	13.56	104.88	114.29
	5.0	17.32	121.31	123.93
GBW07459	1.0	36.26	97.56	72.36
	3.0	43.86	117.05	80.23
	5.0	49.66	139.36	107.39
GBW07460	1.0	8.53	69.31	34.89
	3.0	9.98	87.27	36.58
	5.0	11.51	90.97	40.28
GBW07461	1.0	15.69	75.36	86.77
	3.0	20.26	97.33	90.97
	5.0	24.41	107.75	103.68

从表 1 和 2 综合数据得出土水比为 1 : 5, 震荡时间 3 min 得出的数据最符合四种标准物质给出的准确度。

## 2.2 流动相浓度的选择

采用 ICS-1100 推荐的 KOH 溶液, 实验中流动相的浓度直接影响着分离效果和分离时间, 所以采取合适的流动相浓度对实验至关重要, 根据三种离子的峰形与峰面积选择最佳流动相浓度。分别使用 10、20、30 mmol/L KOH 作流动相浓度, 当流动相浓度增大时, 分离时间会随着浓度的增大而变短, 但是整体的分离效果变差, 峰面积会交叉重叠, 达不到实验效果; 当流动相浓度减小时, 分离时间会随着浓度的减小而变长, 可以达到分离效果, 但整体分析时间变长, 不利于多样品大批量的测定。从图 1 看各离子分离状态, 综合三种离子的分离效果和色谱图选择 KOH(30 mmol/L) 淋洗液保证最佳浓度。

## 2.3 流动相流速的选择

在保障最佳浓度的情况下, 选择合适的流速, 调节泵流速分别为 0.8、1.0、1.2、1.5 mL/min 观察实验效果。当调节流速变大时色谱图基线漂移明显, 分离时间变短, 分离效果变差, 灵敏度变低, 柱压增大, 长时间保持高柱压容易使分离柱损毁; 当调节流速变小时能保证实验分离效果, 同时时间变长。综合考虑选择 1.2 mL/min 的流速可以获得比较理想的分离效果, 在此情况下分离时间最优, 能在 6 min 内完成分离。图 2 为 30 mmol/L KOH 淋洗液 1.2 mL/min 流速下的混合标准溶液色谱图。

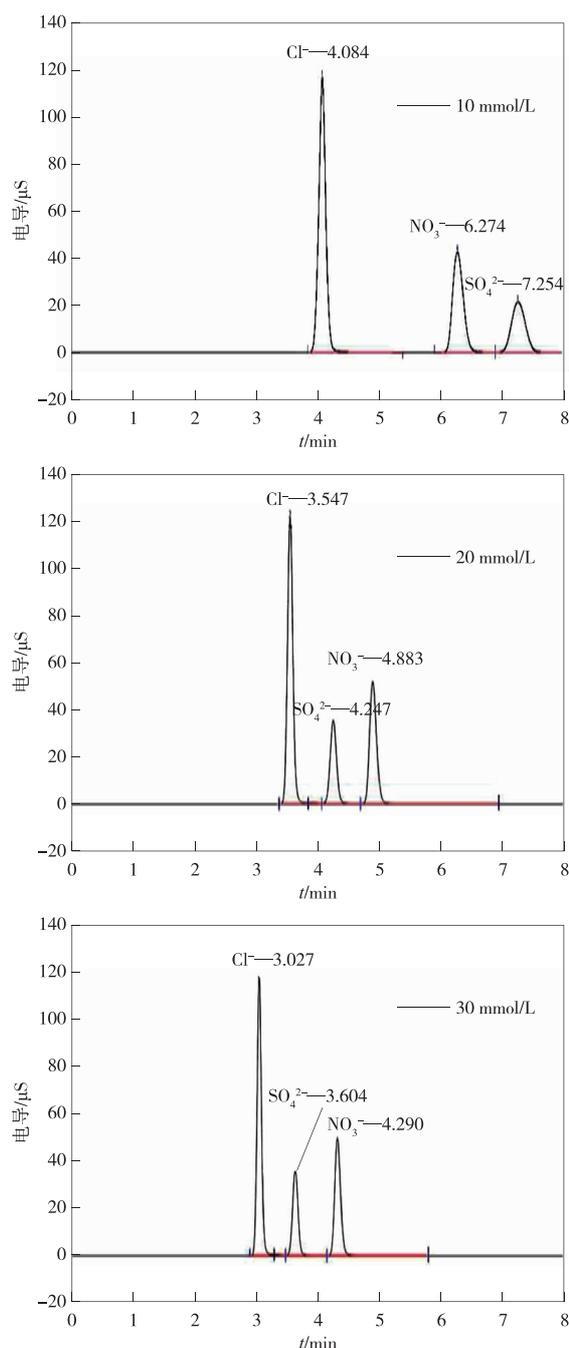


图 1 流动性浓度对分离效果的影响

Figure 1 Effect of liquidity concentration on separation effect.

## 2.4 方法的线性及检出限

分别吸取三种标准溶液的储备溶液配成不同浓度梯度的混合标准溶液, 在最优的色谱条件下测定。三种离子的质量浓度在 0~150 mg/L 范围内, 以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明曲线具有良好的线性关系 ( $r > 0.999$ ), 对空白溶液重复测试 10 次, 以 3 倍的标准偏差除以相对应的曲线斜率得出方法的检出限, 线性参数和检

出限见表3。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的检出限分别是0.062、0.096、0.064 mg/L可以满足分析样品的要求。

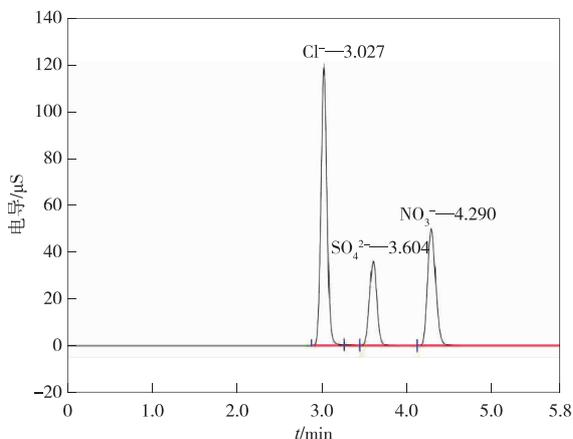


图2 最佳色谱条件下的混合标准溶液色谱图

Figure 2 Chromatogram of mixed standard solution under the optimum chromatographic conditions.

表3 线性参数和检出限

Table 3 Linear parameters and detection limits

离子	线性范围/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	相关系数	检出限/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\text{Cl}^-$	0~150	0.999 99	0.062
$\text{SO}_4^{2-}$	0~150	0.999 83	0.096
$\text{NO}_3^-$	0~150	0.999 81	0.064

## 2.5 精密度和加标回收实验

对国家标准物质 GBW07458、GBW07459、GBW07460、GBW07461 的土壤浸出液进行重复检测7次。测定结果见表4。

表4 标准土壤样品的重复性测试

Table 4 Repeatability test of standard soil sample

样品	离子	平均值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	标准值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/ %
GBW07458	$\text{Cl}^-$	14.21	16±4	1.2
	$\text{SO}_4^{2-}$	105.53	109±11	1.8
	$\text{NO}_3^-$	117.28		2.2
GBW07459	$\text{Cl}^-$	42.83	49±12	1.7
	$\text{SO}_4^{2-}$	120.21	120±10	1.6
	$\text{NO}_3^-$	81.28		1.8
GBW07460	$\text{Cl}^-$	10.26	(15)	1.9
	$\text{SO}_4^{2-}$	86.26	83±6	1.4
	$\text{NO}_3^-$	36.23		1.9
GBW07461	$\text{Cl}^-$	19.18	(21)	1.6
	$\text{SO}_4^{2-}$	94.38	92±12	1.7
	$\text{NO}_3^-$	92.55	-	2.1

说明:括号内的数字为参考值, $\text{NO}_3^-$ 没有给出数据。

从表4可以看出 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 测定结果均在标准值范围内,相对标准偏差范围在1.2%~2.2%,表明方法的精密度较高,可以满足分析要求。

取一定量处理好的浸出液,分别加入一定量的标准溶液进行加标回收,测定加标回收率,结果见表5。

表5 国家标准物质的加标回收率

Table 5 Standard addition recovery rate of national reference materials

样品	离子	本底值/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	加标量/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	测定值/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	回收率/%
GBW07458	$\text{Cl}^-$	14.18	10.0	25.06	109
	$\text{SO}_4^{2-}$	104.94	50.0	155.62	101
	$\text{NO}_3^-$	116.58	50.0	165.25	97.3
GBW07459	$\text{Cl}^-$	42.21	20.0	61.89	98.4
	$\text{SO}_4^{2-}$	121.08	50.0	172.89	104
	$\text{NO}_3^-$	81.39	50.0	132.45	102
GBW07460	$\text{Cl}^-$	10.65	5.0	16.06	108
	$\text{SO}_4^{2-}$	85.96	50.0	136.49	101
	$\text{NO}_3^-$	36.82	20.0	55.93	95.6
GBW07461	$\text{Cl}^-$	19.38	10.0	30.15	108
	$\text{SO}_4^{2-}$	94.10	50.0	142.56	96.9
	$\text{NO}_3^-$	93.15	50.0	141.89	97.5

从表5标准样品的加标回收率来看,三种无机阴离子的加标回收率在95.6%~109%,根据回收率的结果来看,方法的准确度高,能满足土壤水溶盐无机阴离子的测定。

## 3 结论

采用离子色谱法测定土壤水溶盐中的三种无机阴离子,方法简单、可靠、准确为土壤水溶性盐分的

测定提供了仪器依据和数据支持,非常适合大批量样品的测定。

## 参考文献

- [1] 牟世芬,刘克纳,丁晓静.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.  
MOU Shifeng, LIU Kena, DING Xiaojing. Ion chromatography and its application [M]. Beijing: Chemical

- Industry Press, 2005.
- [2] 傅生会. 离子色谱法同时测定饮用水中的 5 种无机阴离子[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6): 265-267.  
FU Shenghui. Simultaneous determination of five inorganic anions in drinking water by ion chromatography [J]. Environment Science and Technology, 2013, 36 (6): 265-267.
- [3] 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 inline automatic calibration with ion chromatography in drinking water[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 54-57.
- [4] 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.
- [5] 熊启勇, 王亚静. 离子色谱在油田开发中的应用 [J]. 现代科学仪器, 2003(5): 60-63.  
XIONG Qiyong, WANG Yajing. Application of ion chromatography in oilfield development [J]. Modern Scientific Instruments, 2003(5): 60-63.
- [6] 周晓红, 戚荣平, 孟琪, 等. 快速溶剂萃取-离子色谱法测定土壤中的 6 种阴离子[J]. 浙江预防医学, 2015, 27(7): 754-756.  
ZHOU Xiaohong, QI Rongping, MENG Qi, et al. Determination of six anions in soil by rapid solvent extraction and ion chromatography[J]. Zhejiang Journal of Preventive Medicine, 2015, 27(7): 754-756.
- [7] 徐秀丽, 刘文全, 徐兴永, 等. 离子色谱法测定土壤中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  [J]. 化学分析计量, 2014, 23(2): 20-22.  
XU Xiuli, LIU Wenquan, XU Xingyong, et al. Determination of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in soil by ion chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(2): 20-22.
- [8] 姜莉莉, 李柚. 离子色谱法测定火腿中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 18-20.  
JIANG Lili, LI You. Determination of nitrate and nitrite in ham by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 18-20.
- [9] 唐静, 闫海涛, 王鑫光. 离子色谱法测定土壤中氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子[J]. 化学分析计量, 2017, 26(3): 57-60.  
TANG Jing, YAN Haitao, WANG Xinguang. Determination of chloride, sulfate and nitrate in soil by ion chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(3): 57-60.
- [10] 郭晋君, 宋蓓. 重量法测定土壤中水溶性盐总量研究[J]. 安徽农学通报, 2016, 22(6): 111-112.  
GUO Jinjun, SONG Pei. Study on the determination of total water soluble salts in soil by gravimetric method[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2016, 22 (6): 111-112.
- [11] 杨春霞, 李彩虹, 赵银宝. 离子色谱法测定土壤中无机阴阳离子含量[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(10): 1199-1202.  
YANG Chunxia, LI Caihong, ZHAO Yingbao. Determination of inorganic anion and anion in soil by ion chromatography[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2012, 48 (10): 1199-1202.
- [12] 杜宏山, 黄选忠, 万忠卫. 离子色谱法测定纯净水中 6 种阴离子[J]. 化学分析计量, 2015, 24(1): 55-57.  
DU Hongshan, HUANG Xuanzhong, WAN Zhongwei. Determination of six anions in purified water by ion chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(1): 55-57.
- [13] 吕亮, 刘帅. 离子色谱法测定土壤中氯离子的含量[J]. 农学学报, 2011(9): 39-42.  
LYU Liang, LIU Shuai. Determination of chloride ion in soil by ion chromatography[J]. Journal of Agriculture, 2011(9): 39-42.
- [14] 朱朝娟, 周光明, 余娜, 等. 离子色谱法同时快速测土壤中的  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2010, 32(9): 54-58.  
ZHU Chaojuan, ZHOU Guangming, YU Na, et al. Simultaneous and rapid determination of  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  in soil by ion chromatography[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2010, 32(9): 54-58.