



离子色谱法测定污水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-}

罗国兵

(无锡市排水公司水质监测站, 无锡 214011)

中图分类号: O652.63

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2011)06-0741-02

目前, 国家标准对污水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等 5 种阴离子的测定采用离子选择电极法、滴定法、分光光度法和重量法等^[1-5]。离子选择电极法测定氟化物受温度、pH 值、搅拌速度等因素影响较大^[6], 硝酸银滴定法测定氯化物时滴定终点不易判断, 分光光度法测定亚硝酸盐氮和硝酸盐氮比较繁琐, 重量法测定硫酸盐误差较大^[7]。离子色谱法作为一种比较成熟的分析方法, 可以通过选择不同类型的分析柱同时对多个离子进行分析。该方法操作简单、干扰少、灵敏度高、工作效率高。

本工作采用碳酸钠溶液作淋洗液, 以氮气为载气, 根据水样中 5 种阴离子对低容量、强碱性阴离子树脂的相对亲和力的不同, 以先后次序随碳酸钠淋洗液从柱中洗脱分离成不连续的谱带^[8], 采用离子色谱法测定 5 种阴离子, 并与国家标准方法进行对比, 两种方法的测定结果无显著性差异。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ICS-90 离子色谱仪, 带电导池检测器; Chromleon 6.40 色谱工作站; 希波氏样品过滤器 (0.22 μm), 希波氏离子色谱用 C_{18} 柱。

阴离子混合标准溶液: 由 1.000 g $\cdot L^{-1}$ 5 种阴离子标准储备溶液稀释配制。含 10.0 mg $\cdot L^{-1}$ F^- 、 Cl^- , 0.50 mg $\cdot L^{-1}$ NO_2^- , 5.0 mg $\cdot L^{-1}$ NO_3^- 和 50.0 mg $\cdot L^{-1}$ SO_4^{2-} 的混合标准溶液。

淋洗液: 称取经 105 $^{\circ}C$ 烘 2 h 的无水碳酸钠 26.5 g, 用水溶解并定容至 500 mL, 浓度为 0.5 mol $\cdot L^{-1}$ 。移取上述溶液 18 mL 至 1 L 容量

瓶中, 用水稀释至刻度, 配成浓度为 0.009 mol $\cdot L^{-1}$ 的淋洗液。

再生液: 0.04 mol $\cdot L^{-1}$ 硫酸溶液。

载气为高纯氮气 (纯度大于 99.995%)。

试验用水为超纯水 (电导率 0.05 $\mu S \cdot cm^{-1}$)。

硫酸为优级纯, 其他试剂为分析纯。

1.2 色谱条件

IonPac AS9-HC 分离柱和保护柱, MMS III 型抑制器, 柱温为室温, 流量为 1.0 mL $\cdot min^{-1}$, 进样量为 10 μL 。

1.3 试验方法

将水样依次经过样品过滤器和 C_{18} 柱过滤后, 用注射器抽取 1 mL 左右注入离子色谱仪, 保留 0.2 mL 左右水样在注射器内。按色谱条件进行测定。同时进行空白试验。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液的选择

IonPac AS9-HC 分离柱是以烷基季胺为功能基团的阴离子交换色谱柱^[9], 其填充树脂的孔径为 9 μm , 因此柱容量较一般色谱柱大。 CO_3^{2-} 作为二价淋洗离子, 对阴离子交换树脂的亲合力较强, 用中等浓度的碳酸钠溶液可将 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子淋洗下来。因此, 试验选择 0.009 mol $\cdot L^{-1}$ 碳酸钠溶液作为淋洗液, 可较快地将 5 种阴离子分离, 分离时间为 23 min。

2.2 5 种阴离子的保留时间

移取 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等 5 种阴离子的标准溶液按试验方法进行测定, 在优化的色谱条件下, 上述 5 种阴离子的保留时间分别是 3.870, 6.987, 8.963, 14.623, 21.207 min, 色谱图见

收稿日期: 2010-04-21

• 741 •

图 1。

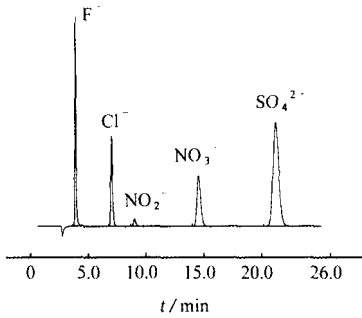


图 1 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 混合标准溶液离子色谱图
Fig. 1 Ion chromatogram of mixed standard solution of F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻

2.3 干扰因素的排除

离子色谱受环境条件、柱温等因素的影响,在进行样品测定前,连续进行 5 次空白试验。结果表明基线呈一条平稳的直线,未出现各种波动以及杂峰现象。

由于水样中存在微小颗粒,易造成色谱柱管路堵塞,因此在进样前,将水样经 0.22 μm 样品过滤器过滤,去除微小颗粒物。有机干扰物对色谱分析中离子峰干扰较大,特别是在与待测阴离子保留时间接近时,会造成定量不准确。试验采用 C₁₈ 柱对有机干扰物进行去除,测定谱图中未见杂质峰干扰。在试验条件下,溶剂峰(水峰)与 F⁻ 峰保留时间间隔较大,不干扰 F⁻ 的测定。

2.4 标准曲线与检出限

移取 0.1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00,25.00 mL 5 种阴离子混合标准溶液至 25 mL 比色管中,用水稀释至刻度,混匀后按色谱条件进行测定。以各阴离子的质量浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线,结果表明: F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量浓度分别在 10.00,10.00,0.50,5.00,50.00 mg · L⁻¹ 以内与所对应的色谱峰面积呈线性关系,线性回归方程依次为 $y_{F^-} = 0.1259\rho - 0.0092$, $y_{Cl^-} = 0.0834\rho - 0.0049$, $y_{NO_2^-} = 0.1740\rho - 0.0005$, $y_{NO_3^-} = 0.1980\rho - 0.0069$, $y_{SO_4^{2-}} = 0.0629\rho - 0.0253$, 相关系数依次为 0.9996,0.9995,0.9999,0.9999,0.9998。

IonPac AS9-HC 分析柱的容量较高,对保留时间较短的 F⁻ 有较强的保留,因此可以通过选择不同容量的进样环来提高检测的灵敏度,从而降低 5 种阴离子的检出限。试验选择 10 μL 进样环,按

3 倍信噪比计算 5 种阴离子的检出限依次为 0.024,0.019,0.077,0.091,0.080 mg · L⁻¹。

2.5 方法的准确度和精密度

按试验方法对国家环境保护部水质标准样品,在色谱条件下进行测定,结果见表 1。

表 1 准确度和精密度试验结果(n=5)
Tab. 1 Results of tests for accuracy and precision

阴离子	标准样品编号	认定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	本法测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	RSD /%
F ⁻	201724	4.10±0.17	4.14	1.1
Cl ⁻	201821	229±5	233	0.9
NO ₂ ⁻	200622	0.201±0.011	0.200	0.5
NO ₃ ⁻	200825	0.604±0.030	0.607	0.7
SO ₄ ²⁻	201916	110±4	112	1.5

测定结果表明:本法的测定值与认定值相吻合,具有较高的准确度,5 种阴离子的相对标准偏差均小于 2%。

2.6 样品分析

取两份污水样品,采用国家标准方法和离子色谱法进行分析,结果见表 2。

表 2 样品分析结果
Tab. 2 Analytical results of samples

样号	方法	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$				
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	本法	2.06	260	0.720	4.08	232
	国标法	1.98	261	0.731	4.12	234
2	本法	0.848	223	0	1.24	103
	国标法	0.860	225	0	1.24	110

结果表明:两种方法之间相对偏差较小。经 t 检验,以 95%置信度为检验标准,自由度 f=8,计算所得 t 值均小于 $t_{0.05,8}$,即测定结果之间无显著性差异。

参考文献:

[1] GB/T 7484—1987 水质 氟化物的测定 离子选择电极法[S].
[2] GB/T 11896—1989 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法[S].
[3] GB/T 7493—1987 水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法[S].
[4] GB/T 7480—1987 水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法[S].

(下转第 744 页)

以混合熔剂熔融灼烧过的样品,再用硝酸(1+5)溶液溶解。样品溶解完全、澄清,稀释后可直接进行测定。

2.3 熔剂及用量的选择

由于在灼烧过程中硅、钙、镁和铝易被氧化,通过对强碱熔剂、氧化物熔剂及强碱弱酸盐熔剂的试验比对,发现此3类熔剂都可使样品熔融。但在酸化处理过程中强碱及氧化物熔剂反应剧烈不易控制,常有试剂迸溅发生,造成被测成分的损失。选择碳酸钠与硼砂混合熔融样品,熔样效果理想。

ICP-AES测定时,要求待测样品溶液中盐量不高于1%,盐量过高,会产生基体效应、谱线和背景干扰,还容易造成炬管和雾化器堵塞。因此,熔融样品时在保证样品熔融完全的前提下,所用熔剂越少越好。试验结果表明:混合熔剂用量大于2 g时,试样熔融完全,试验选择混合熔剂用量为2 g。

2.4 熔样温度及时间的选择

通过对样品进行多次试验发现,熔样时间太短或熔融温度太低,样品熔融不完全使得测定值偏低。熔样温度在1 050 ℃以上,熔样时间为30 min以上,样品能完全溶解,测定值稳定,精密度的结果理想。试验选择熔样温度为(100±50) ℃,熔样时间为30 min。

2.5 硝酸用量的选择

酸的种类及用量对雾化率有影响。试验选择硝酸作为中和酸。结果表明:加入硝酸(1+5)溶液50 mL能使溶液澄清且测定结果稳定,试验选择硝酸(1+5)溶液用量为50 mL。

2.6 样品的稳定性

试验结果表明:待测样品溶液长时间放置会团聚沉淀,在24 h内进行测定,结果稳定。

2.7 精密度试验

按试验方法对生产用精煤和焦炭样品进行精密度的试验,结果见表1。

表1 精密度试验结果(n=10)

Tab. 1 Results of test for precision

样品	测定值 w/%				RSD/%			
	Si	Ca	Mg	Al	Si	Ca	Mg	Al
精煤	4.45	0.53	0.013	2.46	1.47	4.15	6.15	2.46
焦炭	2.68	0.32	0.037	2.43	4.75	4.63	3.78	1.48

由表1可以看出:该方法的精密度好,完全可以用于煤和焦炭中硅、钙、镁和铝的测定。

2.8 准确度试验

按试验方法对生产用煤和焦炭样品进行分析,并与X荧光光谱法(XRF)作对比试验,结果见表2。

表2 样品分析结果对比

Tab. 2 Comparison of analytical results of samples

样品	本法测定值 w/%				XRF测定值 w/%			
	Si	Ca	Mg	Al	Si	Ca	Mg	Al
精煤	4.45	0.53	0.13	2.46	4.50	0.54	0.13	2.49
粉煤	2.52	0.43	0.053	2.06	2.54	0.42	0.060	2.16
无烟煤	3.47	0.44	0.076	2.57	3.49	0.46	0.078	2.59
焦炭	2.68	0.32	0.037	2.43	2.80	0.31	0.038	2.46

用414粘土标准样品对方法的准确度进行考核,粘土标准样品中硅、钙、镁和铝的标准值分别为27.64%,0.32%,0.46%,13.12%,测定值分别为27.51%,0.33%,0.47%,12.96%,标准值与测定值相符。

参考文献:

[1] 路敬然,李红丽,张锡贵.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定硅钙合金中硅和钙[J].理化检验-化学分册,2008,44(11):1118-1119.
[2] 季晓辉. ICP-AES法同时测定硅铝钡合金中主元素[J].冶金分析,2004,24(2):40-41.
[3] 罗小云,刘洪,韦君,等. ICP-AES法同时测定硅铝钡合金中硅铝钡[J].理化检验-化学分册,2006,42(2):130-132.

(上接第742页)

[5] GB/T 11899-1989 水质 硫酸盐的测定 重量法[S].
[6] 滕洪辉,周晓光,任百祥. 水体环境中氟化物的测定方法研究[J]. 中国环境监测,2007,23(4):17-19.
[7] 朱国英,管健. 离子色谱法和铬酸钡分光光度法测定水中硫酸盐的比较[J]. 环境与健康杂志,2008,25(2):171-171.

[8] 国家环境保护总局. 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.
[9] 刘勇建,牟世芬,林爱武,等. 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中9种卤代乙酸和6种阴离子[J]. 色谱,2003,21(2):181-183.