

## 离子色谱用于标准物质硫酸根定值的方法研究

张利平<sup>1</sup>, 邢志<sup>2</sup>, 冯璐<sup>2</sup>, 李恒<sup>2</sup>

(1. 内蒙古科技大学包头师范学院化学系, 内蒙古 包头 014030; 2. 清华大学分析中心, 北京 100084)

**摘要** :对离子色谱用于测定标准物质硫酸根定值的方法进行了研究。采用阴离子分析柱 IonPac AS19(2 mm × 250 mm), 抑制型电导检测, 进样体积 25 μL, NaOH 为等度淋洗液, 通过正交设计表安排试验, 确定了优化的色谱条件。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的检出限是 0.005 mg/L, 方法的精密度(RSD)为 0.44%, 方法的线性范围是 1.0 ~ 50.0 mg/L, 样品的平均加标回收率为 95.5% ~ 105%。利用校正曲线的稳定性检查, 质控样的可靠性检查和回收率试验证明该分析方法是可靠的。该方法操作简单、速度快、灵敏度高、重复性好, 已用于标准物质硫酸根的定值。

**关键词** :离子色谱; 硫酸根; 标准物质

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2007)02-0241-04 栏目类别 :研究论文

## Determination of Standard Value of Sulfate Standard Solution by Ion Chromatography

ZHANG Liping<sup>1</sup>, XING Zhi<sup>2</sup>, FENG Lu<sup>2</sup>, LI Heng<sup>2</sup>

(1. Chemistry Department of Baotou Normal College of Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014030, China; 2. Analysis Center of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** : A method for precise quantitation of sulfate in standard solutions by ion chromatography with suppression conductivity detection has been developed. The separation of sulfate was conducted on an IonPac AS19 anion exchange column (2 mm × 250 mm) with NaOH solution as isocratic eluent. The injection volume was 25 μL. An orthogonally designed experiment was carried out to evaluate the effects of the experiment factors, such as column temperature, concentration of eluent NaOH, flow-rate of the eluent, and cell temperature. The optimal chromatographic conditions obtained were as follows: column temperature, 30 °C; NaOH concentration, 30 mmol/L; flow-rate of the eluent, 0.25 mL/min; cell temperature, 35 °C. The detection limit (3σ) was 0.005 mg/L. On the level of 4.5 mg/L sulfate, the relative standard deviation (RSD) was 0.44% (n = 8). The linear range of calibration curve was 1.0 - 50.0 mg/L. The reliability of method was shown by the evaluation of stability of calibration curves. The variance analysis showed that the intercept and slope of 7 calibration curves were controlled statistically in the desired range. The reliability of method was shown by quality control samples, where RSD and relative error were less than 0.9%, and 0.8%, respectively. Average recovery of standard addition was 95.5% - 105%. The method has been applied to the quantitation of sulfate in standard solution.

**Key words** : ion chromatography (IC); sulfate; standard substance

随着社会和经济的发展, 仪器分析被广泛地应用于生命、环境、材料、能源、医药、食品安全等各个领域<sup>[1-3]</sup>。大多数仪器分析方法都是相对测量方法, 需要通过标准物质校正来进行定量分析, 实现测定量值的溯源与可比性。标准物质的准确定值是实现量值溯源的基础, 为此必须建立准确可靠的定值分析方法。硫酸根离子的分析过去一直沿用重量

法<sup>[4]</sup>、滴定法<sup>[5]</sup>、间接原子吸收分光光度法(AAS法)<sup>[6]</sup>、间接紫外分光光度法<sup>[5,7]</sup>, 最近有文献报道应用间接电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法<sup>[8]</sup>, 这些分析法检出限高、费时。自从离子色谱发展起来以后<sup>[9]</sup>, 由于其具有检出限低、灵敏度高和分析速度快的优点很快在环保等各个领域获得了广泛的应用<sup>[10,11]</sup>。韩国<sup>[12]</sup>、美国环保局和美国

材料试验协会<sup>[13]</sup>分别将离子色谱作为检测水中常见无机阴离子的可选方法和标准方法,我国也不例外<sup>[14]</sup>。离子色谱是用于阴离子标准物质定值的有效手段<sup>[15-17]</sup>。本文采用正交试验设计优化色谱条件,用数理统计方法处理数据,检验测试数据的可靠性,建立了  $\text{SO}_4^{2-}$  标准溶液准确定值的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

ICS-3000 型离子色谱仪(美国 DIONEX 公司), IonPac AS19 阴离子分析柱(2 mm × 250 mm), ASRS UTRAL II-4 mm 型抑制器。

### 1.2 试剂

$\text{SO}_4^{2-}$  标准溶液(1 000 mg/L, 购自国家标准物质研究中心),实验时所需标准工作溶液均由此标准溶液逐级稀释。

NaOH 溶液(质量分数为 50%, 757.5 g/L,  $\rho_4^{20} =$

1.515 g/mL, 购自瑞士 Fluka 公司),实验用水为高纯水(由德国 membraPure 超纯水仪制备, 18.2 MΩ · cm)。

淋洗液的配制:准确快速移取 5.3 mL 50% 的 NaOH 于 1 000 mL 容量瓶中,用高纯水稀释至刻度,摇匀,该溶液为 100.4 mmol/L 的 NaOH 溶液,倒入淋洗液瓶中立即用氩气保护,使用时在线稀释。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱分析条件的优化

利用正交设计表安排试验,研究柱温、淋洗液浓度、流速和检测池温度对试验结果的影响,从而确定了优化的色谱条件。在测定中利用标准溶液配制了 S1(2.0 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ )和 S2(8.0 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ )两个样品,每个样品重复进样 3 次,进样体积 25 μL,电导检测,采用色谱峰面积进行分析。正交设计和测试结果见表 1。

表 1 试验设计和数据分析

Table 1 Orthogonal experiment design and data analysis

Test No.	Column temp./℃	Eluent/(mmol/L NaOH)	Flow-rate/(mL/min)	Cell temp./℃	Peak area of S1/(μS · min)			Peak area of S2/(μS · min)		
					1	2	3	1	2	3
1	25	15	0.20	33	1.8494	1.8526	1.8490	7.5783	7.5683	7.5846
2	25	20	0.25	35	1.5694	1.5847	1.5968	6.3696	6.3774	6.3741
3	25	30	0.30	40	1.3977	1.3914	1.3910	5.3744	5.3732	5.3854
4	30	15	0.25	40	1.5201	1.5129	1.5065	6.1611	6.1568	6.1579
5	30	20	0.30	33	1.2810	1.2807	1.2808	5.1971	5.2119	5.2095
6	30	30	0.20	35	2.0425	2.0432	2.0426	8.0676	8.0667	8.0416
7	35	15	0.30	35	1.2416	1.2494	1.2453	5.1224	5.1199	5.1217
8	35	20	0.20	40	1.9514	1.9466	1.9512	7.8703	7.8752	7.8708
9	35	30	0.25	33	1.6193	1.6259	1.6142	6.6238	6.6025	6.5922
S1	$\bar{A}_1$	14.4820	13.8268	17.5285	14.2529					
	$\bar{A}_2$	14.5103	14.4426	14.1498	14.6155	Σ43.4372				
	$\bar{A}_3$	14.4449	15.1678	11.7589	14.5688					
S2	$\bar{A}_1$	57.9853	56.5710	70.5234	58.1682					
	$\bar{A}_2$	58.2702	58.3559	57.4154	58.6610			Σ175.0543		
	$\bar{A}_3$	58.7988	60.1274	47.1155	58.2251					

根据表 1 的数据进行方差分析表明<sup>[18]</sup>,柱温从 25 ℃变化到 35 ℃,淋洗液 NaOH 由 15 mmol/L 变化到 30 mmol/L,淋洗液流速由 0.20 mL/min 变化到 0.30 mL/min,检测池温度由 33 ℃变化到 40 ℃时,峰面积变化是显著的。从获得最大峰面积考虑,实验中得到的优化色谱条件是:柱温 35 ℃,淋洗液 NaOH 30 mmol/L,淋洗液流速 0.20 mL/min,检测池温度 35 ℃。在实际工作中,经常是多个阴离子在离子色谱仪上同时测定,特别是  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  经常同时测定,必须考虑二者有很好的分离度,在分离度好的前提下,尽可能缩短分析时间,提高工作效率,降低工作成本。柱温是 35 ℃时, $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  同时测定,其他条件如表 1 所示,在 7 号试验时分析时间

是 26 min,在 8 号试验时分析时间是 22 min,在 9 号试验时分析时间是 11 min,但  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  两个离子的色谱峰重叠在一起,无法进行定量分析。因此考虑实际工作的需要,最终的优化条件是:柱温 30 ℃,淋洗液 NaOH 30 mmol/L,淋洗液流速 0.25 mL/min,检测池温度 35 ℃。

### 2.2 方法的评价

#### 2.2.1 方法的检出限

用空白高纯水重复进样 11 次,该空白样品的批内标准偏差为 0.001 3,按 3 倍标准偏差计算检出限,得到  $\text{SO}_4^{2-}$  的检出限为 0.005 mg/L。

#### 2.2.2 方法的精密度

配制质量浓度为 4.5 mg/L 的  $\text{SO}_4^{2-}$  标准溶液,

在优化后的色谱条件下,平行进样 8 次,测定结果为 4.52, 4.55, 4.54, 4.58, 4.58, 4.55, 4.55, 4.55 mg/L, 其平均值为 4.55 mg/L, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.44%, 完全达到分析方法的要求。

### 2.2.3 方法的线性范围

配制质量浓度为 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0, 50.0 mg/L 的 6 个标准溶液。在优化的色谱条件下,每个标准溶液重复进样 2 次,各点的浓度、峰面积见表 2。硫酸根离子的校正曲线的相关系数  $r = 0.9999$  ( $r > r_{(0.05, 4)} = 0.811^{[18]}$ ), 校正曲线在 1.0 ~ 50.0 mg/L 之间有良好的线性。

## 2.3 方法的可靠性检验

### 2.3.1 校正曲线的稳定性

为了解测定结果的准确性,必须考查校正曲线的稳定性。这就需要首先建立校正曲线,然后计算

表 2 各标准溶液的浓度和峰面积  
Table 2 Concentrations and peak areas of standard solutions

Point	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ (mg/L)	Peak area/( $\mu\text{S} \cdot \text{min}$ )	
		1	2
1	1.0	0.7487	0.7338
2	2.0	1.4585	1.4686
3	4.0	2.8894	2.9466
4	8.0	5.8965	5.8975
5	10.0	7.3528	7.3797
6	50.0	37.0161	37.5307

校正曲线及其斜率与截距的标准偏差<sup>[18]</sup>。

为检验校正曲线的稳定性,配制质量浓度分别为 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0 mg/L 的 5 个标准溶液,在优化的色谱条件下,得到 7 条校正曲线。各校正曲线的线性回归方程、相关系数、标准偏差、截距和斜率的标准偏差见表 3。

表 3 各校正曲线的线性回归方程、相关系数、标准偏差、截距和斜率的标准偏差

Table 3 Linear regression equation, correlation coefficient, standard deviations of calibration curves, intercept and slope

Linear regression equation	Correlation coefficient ( $r$ )	SD of calibration curve ( $S$ )	SD of intercept ( $S_a$ )	SD of slope ( $S_b$ )
$A = 0.0153 + 0.7650C$	0.9998	$3.59 \times 10^{-2}$	$3.76 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{-2}$
$A = 0.0353 + 0.7665C$	0.9997	$2.43 \times 10^{-2}$	$2.55 \times 10^{-2}$	$0.77 \times 10^{-2}$
$A = 0.0512 + 0.7780C$	0.9997	$2.49 \times 10^{-2}$	$2.61 \times 10^{-2}$	$0.79 \times 10^{-2}$
$A = 0.0274 + 0.7855C$	0.9993	$3.72 \times 10^{-2}$	$3.90 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^{-2}$
$A = 0.0739 + 0.7815C$	0.9996	$3.00 \times 10^{-2}$	$3.15 \times 10^{-2}$	$0.95 \times 10^{-2}$
$A = 0.0279 + 0.7951C$	0.9999	$1.78 \times 10^{-2}$	$1.87 \times 10^{-2}$	$0.56 \times 10^{-2}$
$A = 0.0473 + 0.7956C$	0.9997	$2.37 \times 10^{-2}$	$2.49 \times 10^{-2}$	$0.75 \times 10^{-2}$

由表 3 可知,各校正曲线的截距和斜率的方差没有显著性差异,并合标准偏差分别是:  $S_a = 2.9822 \times 10^{-2}$ ,  $S_b = 1.0794 \times 10^{-2}$ 。平均 95% 置信区间是:截距  $\pm 2 \times 2.9822 \times 10^{-2}$ ,斜率  $\pm 2 \times 1.0794 \times 10^{-2}$ 。平均的截距和斜率分别是 0.03976 和 0.7810。7 条校正曲线的截距和斜率的变化都在统计控制范围之内,表明校正曲线是稳定的。

### 2.3.2 质控样的可靠性检查

配制两个标准溶液 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>作为质控样,其浓度分别为(2.5000  $\pm$  0.0175) mg/L 和(4.5000  $\pm$  0.0315) mg/L,在每次样品测试后分别测试这两个质控样。测定结果是:1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>质控样浓度的平均值分别是 2.4911 mg/L 和 4.5316 mg/L,其浓度的 RSD 都在 0.9% 以内,浓度的相对误差都在  $\pm 0.8\%$  以内,由此可知测试方法是可靠的。

### 2.3.3 回收率检验

用配制值为 500 和 2500 mg/L 的两个  $\text{SO}_4^{2-}$  样品稀释后得到样品 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>进行加标回收试验,每个样品重复进样 2 次,结果见表 4。

## 2.4 样品的测试结果

用配制值为 500 mg/L 和 2500 mg/L 的  $\text{SO}_4^{2-}$

表 4 加标回收率

Table 4 Recovery results

Sample	Original/ (mg/L)	Added/ (mg/L)	Found/ (mg/L)	Recovery/ %
3 <sup>#</sup>	1.5138	1.5	2.9459	95.47
4 <sup>#</sup>	9.0900	9.0	18.5580	105.2

溶液分别稀释 167 倍和 833 倍后得到 5<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>样品,每个样品重复进样 8 次。测定结果是:5<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>样品质量浓度的平均值分别是 3.0027 mg/L 和 2.9917 mg/L, RSD 分别是 0.77% 和 1.17%,表明该色谱方法用于  $\text{SO}_4^{2-}$  标准溶液定值是可靠的。

## 2.5 讨论

在本实验中  $\text{SO}_4^{2-}$  校正曲线的线性范围仅做到 1.0 ~ 50.0 mg/L,这是因为在  $\geq 50.0$  mg/L 时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的色谱峰不对称,有部分拖尾现象,不利于定量分析。在配有自动进样器的仪器上进行 24 h 的连续测量时,进样瓶一定要密闭,防止水分蒸发导致测试结果不准确,另外进样瓶长时间暴露在空气中,易吸收  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  溶于水后产生的  $\text{CO}_3^{2-}$  影响  $\text{SO}_4^{2-}$  的保留时间。如果流动相 NaOH 是手工配制的,配制时尽可能速度快,而且配制好后要马上用惰性气体保护,尽可能减少  $\text{CO}_2$  的进入,防止  $\text{SO}_4^{2-}$  的保留

时间在连续测量中发生变化而影响定量测试,同时防止背景电导的波动。如果有条件的话,最好使用“只加水”系统,在线电解 KOH 溶液到所需要的浓度,便可以消除手工配制 NaOH 时因吸收 CO<sub>2</sub> 而带来的影响。

致谢:本文的实验工作和数据处理得到了清华大学分析中心邓勃教授的热情指导和大力帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

[ 1 ] Chen P R , Li J H , Deng B. Experiments and Techniques for Mordern Instrumental Analysis. 2nd ed. Beijing : Tsinghua University Press ( 陈培荣,李景虹,邓勃. 现代仪器分析试验与技术. 第 2 版. 北京:清华大学出版社 ), 2006 : 1

[ 2 ] National Natural Science Foundation Committee. Analytical Chemistry. Beijing : Science Press ( 国家自然科学基金委员会. 分析化学. 北京:科学出版社 ), 1993 : 17 , 35

[ 3 ] Committee on Challenges for the Chemical Sciences in the 21st Century in America. Chen E Q *et al* , transl. Beyond the Molecular Frontier : Challenges for Chemistry and Chemical Engineering. Beijing : Science Press ( 美国 21 世纪化学科学的挑战委员会. 陈尔强等译. 超越分子前沿——化学与化学工程面临的挑战. 北京:科学出版社 ), 2004 : 50

[ 4 ] GB/T 11899-1989

[ 5 ] GB/T 13025. 8-1991

[ 6 ] GB/T 13196-1991

[ 7 ] Qiu X P , Huang C L , Yan J P. Physical Testing and Chemical Analysis Part B : Chemical Analysis ( 邱勋鹏,黄承玲,鄢建平. 理化检验:化学分册 ), 2003 , 39( 12 ) : 711

[ 8 ] Xu P , Wang Y , Xin S G. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory ( 徐鹏,王莹,辛士刚. 光谱实验室 ), 2006 , 23 ( 3 ) : 458

[ 9 ] Small H , Stevens T S , Bauman W C. Anal Chem , 1975 , 47 : 1 801

[ 10 ] Small H. Ion Chromatography. New York : Plenum Press , 1989

[ 11 ] Weiss J. Handbook of Ion Chromatography. New York : Wiley-VCH , 1986

[ 12 ] Park H M , Kim Y M , Lee D W , Lee S W , Lee K B. Anal Sci , 2002 , 18 : 343

[ 13 ] United States Enviromental Protection Agency. Method 300. 1. 1997

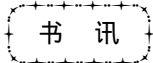
[ 14 ] GB/T 13580. 5-1992

[ 15 ] Nagashima H , Otsuka T , Isozaki A. Bunseki Kagaku , 1993 , 42 : 505

[ 16 ] Waterworth J P. J Chromatogr A , 1997 , 770 : 99

[ 17 ] Mou S F , Liu K N , Ding X J. Method and Applications of Ion Chromatography. Beijing : Chemical Industry Press ( 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用. 北京:化学工业出版社 ), 2005 : 59

[ 18 ] Deng B. Statistical Methods for Processing Data of Analysis and Determination. Beijing : Tsinghua University Press ( 邓勃. 分析测试数据的统计处理方法. 北京:清华大学出版社 ), 1995 : 105 , 158



色谱技术丛书

色谱分析样品处理( 第二版 )

王 立、汪正范 编著

出版日期 : 2006 年 8 月      页数 : 292 页      定价 : ¥ 36.00 元

本书是《色谱技术丛书》中全面介绍色谱分析样品处理技术的分册。全书共五章,介绍了色谱分析样品处理的概况与发展、选择前处理的原则、各类样品采集方法、各种样品制备技术的原理与方法以及应用这些样品制备技术处理各类分析样品的应用实例。在本次修订再版中,新增加了搅动棒吸附萃取技术和低温浓缩技术,对原有的热解吸、固相微萃取、超临界萃取、微波辅助处理、生物样品处理等进行了较大篇幅的修改和更新。另外,书中还列举了这些样品处理方法与技术对环境分析、工业卫生与健康、建筑材料测定、食品和饮料分析、生物样品测定、法庭取证、石化产品分析、药品分析等诸多方面的应用实例,并通过这些应用实例进行比较与研究,阐明所采用的处理方法的特点和综合应用前景。

本书可供各领域中从事色谱分析的工作人员阅读,也可供大专院校相关专业的师生学习参考。

化学工业出版社

购书热线 ( 010 ) 64518888 64518899( 传真 )

售后服务 ( 010 ) 64518899

地址 : 北京市东城区青年湖南街 13 号

电子邮件 : a64518888@ yahoo. com. cn

读者服务部 ( 010 ) 64518811

邮编 : 100011