

离子色谱法测定大气降水中阴离子

屠 锦 河

(淮安市环境监测中心站 江苏淮安 223001)

摘 要 阐述了离子色谱法测定降水中的阴离子的方法,该方法具有检测限低、准确度高、精密度高、方便高效的特点;是一种实用、快速的分析方法。中国环境监测总站 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标样测定值均在给定值范围内;淮安市大气降水样品测定中, NO_3^- 加标回收率在 92 % ~ 108 % 之间、 SO_4^{2-} 加标回收率在 94 % ~ 108 % 之间。

关键词 离子色谱法 大气降水 阴离子

降水中的化学成份主要有: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ 等阳离子和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等阴离子^[1]。当污染空气的 SO_2 、 NO_x 溶解于降水中生成硫酸、硝酸时,其 pH 值如果低于 5.6 称为酸沉降,又叫酸雨。由于酸雨对所覆盖的区域会产生严重的破坏作用,加强对降水中 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的监测分析显得尤为重要。测定降水中阴离子的国家标准方法有浊度法和分光光度法等^[2-6],而离子色谱法能同时测定多种阴离子,如 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等^[7],是一种快速、实用的分离、分析方法^[8]。离子色谱法利用离子交换原理进行分离,由抑制柱扣除淋洗液背景电导,然后利用电导检测器测定,根据混合标准溶液中各阴离子出峰的时间以及峰面积(峰高)可进行定性和定量测定各种阴离子。

1 试验

1.1 主要仪器和试剂

DX-100T 离子色谱仪(DENIOX TECHCOMP),微机(安装 N2000 色谱工作站),超声波清洗器和抽真空过滤装置。中国环境监测总站 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标样;混合标准贮备液:称取 0.221 0 g 氟化钠(105 ℃ 烘 2 h)、0.841 2 g 氯化钾(105 ℃ 烘 2 h)、0.150 0 g 亚硝酸钠(干燥器中干燥 24 h)、0.652 4 g 硝酸钾(干燥器中干燥 24 h)、1.814 0 g 硫酸钾(105 ℃ 烘 2 h),用去离子水溶解,移入 1 000 ml 容量瓶,定容至刻度线,则混合标准贮备液中各阴离子浓度分别为 F^- (100 mg/L)、 Cl^- (400 mg/L)、 NO_2^- (100 mg/L)、 NO_3^- (400 mg/L)、 SO_4^{2-} (1 000 mg/L)^[11];混合标准工作液:分别

吸取 0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml、2.50 ml 混合标准贮备液于 5 个 100 ml 容量瓶中,分别用去离子水定容至刻度线,该溶液为标准工作系列;淋洗液:称取 19.1 g 碳酸钠(105 ℃ 烘 2 h)和 14.3 g 碳酸氢钠(105 ℃ 烘 2 h),用去离子水溶解,移入 1 000 ml 容量瓶,定容至刻度线,经 0.45 μ m 微孔滤膜抽真空过滤,贮于聚乙烯塑料瓶,临用时,用去离子水稀释 100 倍,脱气后使用。

1.2 色谱条件

环境温度:15 ~ 35 ℃;相对湿度:85 %;氮气钢瓶减压阀后输出压力:0.5 MPa;流动相:1.8 $\times 10^{-3}$ mol/L 碳酸钠—1.7 $\times 10^{-3}$ mol/L 碳酸氢钠淋洗液;淋洗液流量:1.50 ml/min。

1.3 样品预处理

淋洗液和样品经 0.45 μ m 微孔滤膜抽真空过滤,淋洗液脱气处理;用注射器移取已过滤的样品溶液,注入离子色谱仪进样口,经定量进样系统进入离子色谱仪,进样量为 50 μ l。

2 结果与讨论

2.1 色谱图出峰顺序

五种阴离子于不同保留时间下相继出峰,分离很好,出峰顺序为: F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。

2.2 检测限和精密度试验

以 Cl^- 为例进行方法检测限和精密度试验。

2.2.1 检测限测定

配制一较低浓度 KCl 溶液,进样 4 次。据公式计算检测限:2 \times 噪声峰高 $\times Cl^-$ 浓度/ Cl^- 峰高。

1 次:2 \times 300 \times 0.306 0 / 6 500 = 0.03 mg/L

2 次:2 \times 300 \times 0.297 1 / 5 800 = 0.03 mg/L

3 次 :2 ×300 ×0.301 3/ 6 000 = 0.03 mg/L
4 次 :2 ×300 ×0.296 2/ 6 200 = 0.03 mg/L
由计算结果可知 :该方法测定 Cl⁻ 的检测限为 1。
0.03 mg/L。

2.2.2 精密度试验
用 2.0 mg/L KCl 溶液进样 10 次 ,峰面积见表

表 1 精密度试验

1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次	8 次	9 次	10 次
614 406.3	597 593.0	612 211.3	599 559.9	630 756.9	661 417.6	656 678.5	648 499.4	645 324.8	647 195.2

计算 :均值 \bar{x} = 631 364.3
标准偏差 s = 23 765.49
相对标准偏差 = $s/\bar{x} \times 100\%$ = 3.76 %。
由上述试验可知 :该方法测定 Cl⁻ 具有较低检测限和较好的精密度。

2.3 标准工作曲线、检测限和标样测定
采用 N2000 色谱工作站中外标法 ,用峰面积和阴离子含量 (μg) 进行回归分析 ,回归方程、检测限和标样测定结果如表 2 所示 :

表 2 回归方程、检测限和标样测定结果

测 定 子	回 归 曲 线 方 程	相 关 系 数	检 测 限 (mg/L)	标样测定浓度值 (mg/L)	标样给定值 (mg/L)
F ⁻	$Y = 1.30 \times 10^{-6} X + 0.0176$	0.997 4	0.03	0.408	0.404 ±0.020
Cl ⁻	$Y = 1.78 \times 10^{-6} X + 0.0156$	0.999 3	0.03	103	100 ±3
NO ₂ ⁻	$Y = 3.22 \times 10^{-6} X + 0.0307$	0.999 3	0.05	0.108	0.113 ±0.005
NO ₃ ⁻	$Y = 3.41 \times 10^{-6} X + 0.260$	0.999 8	0.10	1.18	1.20 ±0.04
SO ₄ ²⁻	$Y = 2.45 \times 10^{-6} X + 0.777$	0.999 6	0.10	74.2	74.8 ±2

用去离子水配制混合标准工作液时 ,谱图中 F⁻ 峰前面附近存在水负峰 ,影响了 F⁻ 峰的积分 ,导致 F⁻ 标准工作曲线的线性关系不好 ,用淋洗液代替去离子水配制混合标准工作液 ,可去除负峰 ,消除对 F⁻ 的影响。由测定结果可知 :标样测定浓度值均在给定值范围内 ,该方法有较高的准确性。

2.4 降水样品中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的测定
用离子色谱法对淮安市半年中降水样品进行 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 分析 ,测定结果见表 3 :

表 3 降水样品分析结果

降水日期	测 点 代 码	降 水 类 型	NO ₃ ⁻ 浓度 (mg/L)	NO ₃ ⁻ 加标量 (mg/L)	NO ₃ ⁻ 加标回收率 (%)	SO ₄ ²⁻ 浓度 (mg/L)	SO ₄ ²⁻ 加标量 (mg/L)	SO ₄ ²⁻ 加标回收率 (%)
1. 15	401	雨	2.66	2.00	93	14.8	5.00	107
	403		2.52	2.00	94	15.4	5.00	108
1. 25	401	雪	0.10	2.00	92	2.94	5.00	94
	403		0.10	2.00	92	2.92	5.00	96
2. 21	401	雨	5.31	2.00	102	24.1	5.00	97
	403		4.90	2.00	104	28.9	5.00	96
4. 28	401	雨	5.86	2.00	95	21.5	5.00	96
	403		5.59	2.00	93	26.1	5.00	98
6. 13	401	雨	7.57	2.00	106	18.8	5.00	106
	403		7.60	2.00	108	17.8	5.00	104

降水样品中 NO₃⁻ 浓度在 0.10 ~ 7.60mg/L 之间、加标回收率在 92 % ~ 108 % 之间 ;SO₄²⁻ 浓度在 2.92 ~ 28.9mg/L 之间、加标回收率在 94 % ~ 108 % 之间。

离子色谱法测定降水中的阴离子 ,具有检测限低、准确度高、精密度好、方便高效的特点 ;是一种实用、快速的分析方法。

(下转第 32 页)

1.3.2 样品的处理及测定

取样品过氯乙烯滤膜剪碎,放入锥型瓶中,加入硝酸 5 ml 和硫酸 0.5 ml,浸泡过夜。然后放在电热板上加热至微沸,近干时再次加入浓硝酸 5 ml,润湿残渣,蒸干至不再冒烟,停止加热,稍冷,然后用水反复洗涤,用中速定量滤纸过滤,将滤液定容到 50 ml 容量瓶中,按石墨炉法的测定条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

石墨炉原子吸收光度法锡的曲线范围为 0.00 ~ 50.00 μg/L。在上述浓度范围内进行非线性曲线拟合,曲线见表 2。

表 2 锡的标准系列						
编 号	1	2	3	4	5	6
标准浓度(μg/L)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
吸收峰面积(A·S)	0.080	0.192	0.265	0.320	0.384	0.442

经非线性回归,该曲线斜率为 0.0150,相关系数为 0.9957。

2.2 干扰试验

石墨炉法测定锡时,当介质浓度(HNO₃) 5% 时基本无干扰,介质中含有 HCl 达 10% 以上,则完全抑制锡信号,硫酸降低信号并产生严重的散射信号。锡以硝酸镁作为基体改进剂,用 D₂ 灯扣背景,以减少其背景的影响。

2.3 空白试验

过氯乙烯滤膜中均含有金属杂质,所以每次分析均做两次以上的全程序空白实验。不同牌号、不同批号的滤膜中的金属含量也不同。从近年来所做的近十批样品的分析看,空白滤膜的全程序空白值均在 pg 级水平上。

2.4 方法的精密度

由于滤膜的全程序空白值的波动比水质分析中的全程序空白值的波动大,因而使得该方法的精密度也比水质分析中的精密度要稍差。散源的精密度试验相对要难操作一些,我们以源强较大的厂家作为对象,适当延长采样时间,采样后的滤膜在实验室分成等样的 6 份,分别按前述方法进行消解、定容和测试。锡为 0.069 4 mg/Nm³ 样品的 RSD 为 7.5%。

2.5 方法的准确度

对某厂的散源样品进行直接法和标准加入法的对比试验,结果见表 3。

表 3 散源样品对比测定 mg/ Nm ³		
样品	锡	
	直 接 法	加 标 法
1	0.069 4	0.046 5
2	0.046 5	0.046 0
3	0.075 9	0.076 2
4	0.098 6	0.099 3

由表 3 可见,直接法和标准加入法的测试结果基本一致。

2.6 方法检出限

以试剂空白值的 3 倍标准差(n = 12) 作为检出限。石墨炉法采样量为 12 m³,锡的检出限为 4.17 mg/ Nm³。

参考文献

1 孙汉文著. 原子吸收光谱分析技术. 中国科学技术出版社,1992 ,211
2 威尔茨[西德]著. 原子吸收光谱法. 地质出版社,1985 ,318 ~ 378
3 国家环保局编. 空气和废气监测分析方法. 中国环境科学出版社,1990 ,20 ~ 40 ,327 ~ 345 413

(上接第 28 页)

参考文献

1 国家环保局. 空气和废气监测分析方法[M]. 第一版,北京:中国环境科学出版社,1990
2 GB13580.6 - 92. 大气降水中硫酸盐的测定,硫酸钡浊度法[S]
3 GB13580.7 - 92. 大气降水中亚硝酸盐的测定,N - (1 - 萘基) - 乙二胺光度法[S]
4 GB13580.8 - 92. 大气降水中硝酸盐的测定,紫外分光光度法[S]

5 GB13580.9 - 92. 大气降水中氯化物的测定,硫酸汞高铁分光光度法[S]
6 GB13580.10 - 92. 大气降水中氟化物的测定,新氟试剂分光光度法[S]
7 GB13580.5 - 92. 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定,离子色谱法[S]
8 J. S. 弗里茨, D. T. 吉里德, C. 布朗特. 离子色谱[M]. 第 1 版,上海:上海科技文献出版社,1990