



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.05.013

农田灌溉水中阴离子的色谱分析

刘金玉, 降升平, 赵娟, 闫仲丽
(天津科技大学现代分析技术研究中心, 天津 300457)

摘要: 为了高效、快速检测农田灌溉水中阴离子, 建立利用离子色谱并结合固相萃取技术测定 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 4种离子的方法. 讨论淋洗液浓度和流量对离子保留时间和分离度的影响, 并优化出最佳色谱条件. 结果表明: 针对此类样品, 选择淋洗液浓度 4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$, 流量为 1 mL/min 作为最优分离条件. 4种离子的检出限为 0.002~0.048 mg/L, 精密度小于 2%, 回收率为 93.79%~104.30%. 该方法简单、可靠, 适用于农田灌溉水中多种阴离子的同时测定.

关键词: 离子色谱; 农田灌溉水; 阴离子

中图分类号: O657.7⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)05-0065-04

Chromatographic Analysis of Anions in Agricultural Irrigation Water

LIU Jinyu, JIANG Shengping, ZHAO Juan, YAN Zhongli

(Research Center of Modern Analysis Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: For efficient and rapid detection of anions in irrigation water, a method for the determination of four anions, namely F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} by ion chromatography (IC) with the solid phase extraction (SPE) was established. Influences of eluent concentration and flow rate on ion retention time and resolution were discussed. Meanwhile, the chromatographic conditions were optimized as follows. The eluent is 4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$ and the flow rate is 1 mL/min. The four anions' detection limit is 0.002~0.048 mg/L, the precision is lower than 2%, and the recovery ranges from 93.79% to 104.30%. The method is simple, reliable and suitable for the simultaneous determination of several anions in agricultural irrigation water.

Key words: ion chromatography; agricultural irrigation water; anion

为了有效缓解水资源紧缺的问题, 再生水已被世界各国广泛使用, 而农田灌溉是再生水利用的主要形式. 美国有近一半的再生水用于农田灌溉, 中国对再生水灌溉的利用处于起步阶段^[1]. 随着再生水利用率的增加, 水质本身的安全性问题引起广泛关注. 水中重金属、有机物及无机离子都会影响农作物的产量和质量, 因此检测水质中的无机离子, 特别是 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等是非常重要的.

目前, 国家标准 GB 5084—2005《农田灌溉水质标准》中规定了氟化物和氯化物的指标, 并未提及硝酸盐和硫酸盐. 主要来源于氮肥的大量施用或含氮废物排出的硝酸盐可转化为亚硝酸盐, 直接或间接危

害人们的健康; 如果硫酸盐过高, 可能是矿区重金属氧化或工业废水污染的结果, 所以检测这些指标是有一定意义的. 国标中规定的氟化物的测定采用离子选择电极法, 但该法受温度、pH 等影响较大; 氯化物的测定采用硝酸银滴定法, 可是滴定终点不易判断; 硝酸盐采用分光光度法测定, 其前处理过程较为复杂; 硫酸盐采用质量法测定, 其杂质干扰对结果影响较大. 离子色谱法作为一种新型的分析技术, 广泛应用于无机离子的测定, 它具有高效、快速、简单、灵敏度高等优点, 目前已广泛应用于饮用水、环境、化工、食品等领域的分析^[2-4]. 本文采用离子色谱法, 并结合固相萃取技术, 对农田灌溉水中 4 种阴离子实现同

收稿日期: 2014-03-10; 修回日期: 2014-06-19

基金项目: 天津科技大学实验室开放基金资助项目 (1231A309)

作者简介: 刘金玉 (1987—), 女, 天津人, 助理工程师, niuniu_ji@126.com.

时测定.

1 材料与方法

1.1 实验水源、试剂与仪器

实验水源为某市不同地区农田灌溉水;质量浓度分别为 1 000 mg/L 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 标准溶液,中国计量研究院.

ICS-1100 型离子色谱仪,美国 Dionex 公司;Mili-Q 型纯水机(电阻率 18.2 M Ω ·cm),美国密理博公司;IC-RP 型和 IC-H 型离子色谱小柱,天津博纳艾杰尔公司.

1.2 色谱条件

色谱柱: IonPacAS23-4 mm 型分析柱, IonPacAG23-4 mm 型保护柱, ASRS300 抑制器;淋洗液: 4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$;流量: 1 mL/min;进样量: 25 μ L;抑制器电流: 25 mA;柱温: 30 $^{\circ}C$;池温: 35 $^{\circ}C$;检测器: 电导池.

1.3 样品前处理

农田灌溉水中含有土壤颗粒,其中残留的有机物及重金属在直接进样时会污染离子色谱柱,降低柱容量,使得测定结果可靠性变差,分离度降低,减少使用寿命,因此必须进行严格的前处理.最简单常用的方法就是利用固相萃取(SPE)技术^[5].这些 SPE 小柱只需要少量的样品就能快速对样品进行前处理.根据本实验所选待测水样,选择了 IC-RP 型(用于除去水中有机物)和 IC-H 型(用于除去水中的重金属和碳酸根离子)离子色谱小柱.

为了避免色谱柱过载和降低干扰物污染,对未知样品中阴离子的浓度进行控制,使所测样品值在标准曲线范围内.通过实验证明,将农田灌溉水稀释 10 倍较为合理.取稀释后的水样 5 mL,用注射器以 3 mL/min 的流量依次通过 0.22 μ m 滤膜,IC-RP 小柱和 IC-H 小柱(使用时保持柱体垂直),为了避免残留在柱子内的活化液对样品的稀释,需要弃去一定体积的水样,1 mL 规格的小柱要弃去前 3 mL 水样.收集 2 mL 洗脱液待测.

1.4 标准溶液的配制

将质量浓度分别为 1 000 mg/L 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 单个标准溶液配制成质量浓度分别为 2 mg/L 的 F^- 、50 mg/L 的 NO_3^- 、50 mg/L 的 Cl^- 、50 mg/L 的 SO_4^{2-} 的混合离子的储备液,分别吸取一定体积的储备液,稀释成不同质量浓度的混合标准溶液待测.

2 结果与讨论

2.1 淋洗液浓度和流量的选择

结合待测离子和色谱柱本身的特性,本实验选择 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 作为淋洗液.为了高效、快速检测农田灌溉水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 4 种离子,选择流量为 1 mL/min.实验表明,减小或增加 $NaHCO_3$ 的浓度都不同程度地使保留时间增加,但变化并不大,对结果影响较小,故此处并未再讨论.采用固定 $NaHCO_3$ 为 0.8 mmol/L,改变 Na_2CO_3 浓度的方式,探讨在不同淋洗液浓度下 4 种离子最佳出峰时间,结果如图 1 所示.由图 1 可知:随着 Na_2CO_3 浓度的增大,保留时间会相应地缩短.当 Na_2CO_3 浓度为 4.5 ~ 8.5 mmol/L 时,4 种离子的出峰时间从 22.0 min 缩短至 12.3 min;当 Na_2CO_3 的浓度升至 10.5 mmol/L 时,虽然保留时间减小至 10.4 min,但 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 无法分离.因此,若只考虑 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子,其分离的最佳条件:淋洗液浓度为 8.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$.

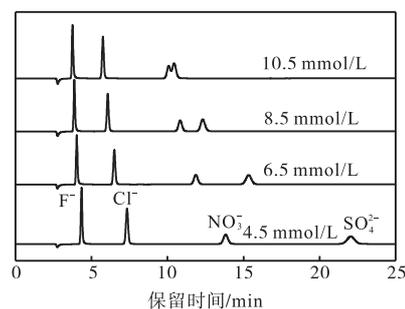


图 1 碳酸钠溶液的浓度对各离子保留时间影响的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of the influence of the concentration of Na_2CO_3 solution on ion retention time

农田灌溉水样中很有可能含有少量的 NO_2^- 和 PO_4^{3-} ,因此本文还对 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 6 种阴离子的色谱分离条件进行了探索.

淋洗液浓度对离子保留时间(t)和分离度(R)的影响见表 1.当在 3.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$ 条件下,虽然各离子的分离度较好,但最后被分离的离子 SO_4^{2-} 的保留时间较长.当淋洗液浓度为 4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.3 mmol/L $NaHCO_3$ 时, PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的分离度减小为 1.2, R 小于 1.5 表示两峰未完全分离^[6].在淋洗液浓度变为 4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$ 时,各离子的分离度均在 2.5 以上,总分析时间在 25 min 以内,其色谱图如图 2 所

示. 因此, 选择该淋洗液浓度作为 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 6种阴离子的最优分离条件.

表 1 淋洗液浓度对离子保留时间和分离度的影响

Tab. 1 Influence of eluent concentration on ion retention time and resolution

离子	3.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$		4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.3 mmol/L $NaHCO_3$		4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$	
	t/min	R	t/min	R	t/min	R
F^-	4.64	13.70	4.43	13.26	4.347	13.11
Cl^-	8.07	6.53	7.54	6.40	7.330	6.35
NO_2^-	10.45	9.52	9.69	9.46	9.383	9.42
NO_3^-	15.54	11.15	14.31	10.15	13.810	7.94
PO_4^{3-}	25.60	2.83	22.56	1.20	19.593	2.66
SO_4^{2-}	29.00	—	23.80	—	22.027	—

注: —表示不存在分离度.

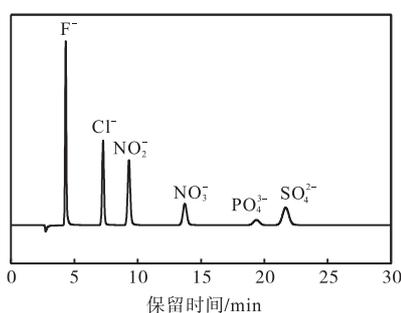


图 2 淋洗液为 4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$ 、流量为 1 mL/min 时混合离子溶液的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of mixed ion solution when eluent concentration is 4.5 mmol/L Na_2CO_3 /0.8 mmol/L $NaHCO_3$ and the flow rate is 1 mL/min

在淋洗液不同流量(Q)条件下, 各离子的分离情况, 如图 3 所示. 随着系统流量的增加, 各离子的保留时间逐渐减小, 其中 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的变化最为明显, 这可能是由于其电荷是多价态的原因. 与此同时, 系统的压力也在增加, 流量为 0.8、0.9、1.0、1.1、1.2 mL/min 时系统压力分别为 8.06、9.01、9.93、10.90、11.83 MPa. 系统压力过大, 会造成柱压升高, 也容易造成漏液等故障. 虽然选择色谱条件主要依据分析时间和分离度, 但考虑到柱压的影响, 选择柱

流量为 1 mL/min 进行测定较合适.

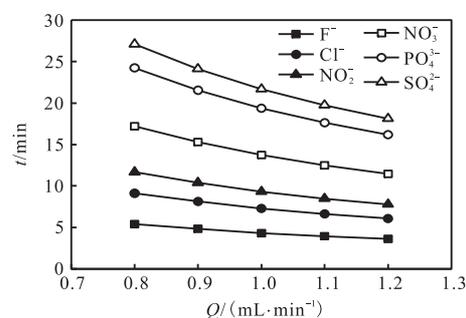


图 3 淋洗液流量对离子保留时间的影响

Fig. 3 Influence of eluent flow rate on ion retention time

2.2 线性方程及检出限

由于只有部分样品中含有 NO_2^- 和 PO_4^{3-} , 且含量较低, 因此只对常规 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 4种离子的线性方程和检出限进行了研究和测定. 具体步骤如下: 配制一系列不同质量浓度的混合标准溶液, 以各离子质量浓度为横坐标, 相应的峰面积为纵坐标作标准曲线, 并作线性回归处理. 以空白样品溶液平均噪声的 3 倍作为方法的最低检出浓度. 线性回归方程、相关系数 r 和检出限见表 2. 由表 2 可知: 相关系数 $r > 0.999$, 线性范围较宽, 并且检出限较低.

表 2 各离子的线性范围、回归方程、相关系数和检出限

Tab. 2 Linear range, regression equation, correlation coefficient and detection limit of ions

离子	线性范围/($mg \cdot L^{-1}$)	线性方程	r	检出限/($mg \cdot L^{-1}$)
F^-	0.02 ~ 2	$y = 0.2431x - 0.0013$	0.9998	0.010
Cl^-	0.5 ~ 20	$y = 0.1902x - 0.0817$	0.9992	0.002
NO_3^-	0.1 ~ 25	$y = 0.0957x - 0.0013$	0.9999	0.048
SO_4^{2-}	0.1 ~ 30	$y = 0.1293x - 0.0192$	0.9998	0.010

2.3 方法的精密度

在最佳条件下, 取前处理好的待测水样, 进行色谱分析. 连续重复 6 次, 将得到的各离子测定的质量

浓度求平均值, 并计算出方法的精密度, 结果见表 3. 由表 3 可知: 该方法的相对标准偏差(精密度)小于 2%, 在误差允许的范围.

表3 精密度实验结果 (n=6)

Tab.3 Results of precision test (n=6)

离子	$\bar{\rho} / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	标准偏差	精密度/%
F ⁻	0.084 3	0.001 2	1.42
Cl ⁻	12.425 6	0.165 4	1.33
NO ₃ ⁻	8.113 3	0.092 2	1.14
SO ₄ ²⁻	9.763 1	0.149 0	1.53

2.4 方法的回收率

为了验证方法的准确性,原液样品中加入高、中、低 3 个浓度的标准物质,并按照 1.3 节所述的样品前处理方法来测定回收率,结果见表 4. 为了使所测值在标准曲线范围内,选取两种样品分别测加标回收率,第一份样品中加入 F⁻离子,第二份样品中加入 Cl⁻、NO₃⁻和 SO₄²⁻的混合标准溶液. 结果表明,该方法的回收率在 93.79%~104.30%,说明用此方法测定农田灌溉水中的阴离子是准确可行的.

表4 加标回收率实验结果

Tab.4 Results of recovery tests

离子	$\rho / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			平均回收率/%
	本底均值	加标值	测定均值	
F ⁻	0.084 3	0.02	0.104 2	99.50
		0.06	0.146 7	104.00
		0.10	0.188 6	104.30
Cl ⁻	6.090 9	1	7.100 0	100.91
		5	10.780 3	93.79
		10	15.626 0	95.35
NO ₃ ⁻	4.857 3	1	5.888 9	103.16
		5	9.801 3	98.88
		10	14.548 2	96.91
SO ₄ ²⁻	7.201 4	1	8.238 4	103.70
		5	12.232 1	100.61
		10	16.761 9	95.61

注:平均回收率=(测定均值-本底均值)/加标值×100%.

2.5 农田灌溉水样分析

某市不同地区的农田灌溉水样的测定结果见表 5. 由于农田灌溉水质标准中未规定硝酸盐和硫酸盐的含量,所以这两种离子根据水质标准中其他类别的水质标准限值进行了评价. 不同地区水样 4 种离子的含量有所差别,其中 NO₃⁻离子含量的差别最大,某些水样含量达 95 mg/L,超过地下水水质标准中 IV 类水质(适用于农业用水)规定的标准限值 30 mg/L,应适当采取脱除技术. SO₄²⁻离子含量均在 160 mg/L 以下,比生活饮用水标准中规定的硫酸盐的标准限值 250 mg/L 还要低,所以此批水样中硫酸盐的含量较

合理. F⁻的测定结果均小于 1 mg/L, Cl⁻均在 200 mg/L 以下,均符合国标中规定氟化物的含量小于等于 2 mg/L,氯化物小于等于 350 mg/L 的要求.

表5 某市不同地区农田灌溉水样的测定结果

Tab.5 Testing results of agricultural irrigation water samples in the different regions of a city

水样 编号	$\rho / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	0.384	162.184	9.656	120.492
2	0.553	186.457	52.191	153.418
3	0.628	188.073	95.414	139.687
4	0.644	184.845	36.073	141.189

3 结 语

本实验利用离子色谱法并结合固相萃取技术测定了农田灌溉水中常见的阴离子. 在 12.3 min 内完成 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 4 种离子的完全分离. 针对样品中含有 NO₂⁻和 PO₄³⁻两种离子的情况,本文通过讨论淋洗液浓度和流量变化,选出了 6 种离子最优色谱分析条件. 结果表明该方法线性良好、检出限低、重现性高、精密度达到要求,并且操作简便快速,可为今后农田灌溉水中检测无机离子提供参考.

参考文献:

[1] 吴文勇, 刘洪禄, 郝仲勇, 等. 再生水灌溉技术研究现状与展望[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 302-306.

[2] 俞幸幸, 俞明飞, 郑江. 离子色谱法同时测定饮用水中七种阴离子的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(1): 47-48.

[3] 李国强, 李药兰, 梁志红, 等. 离子色谱法测定清洗液废酸中的 4 种阴离子[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 982-984.

[4] 黄艳梅, 孙春蕾. 离子色谱法测定燕窝中亚硝酸盐的含量[J]. 化学分析计量, 2011, 20(2): 79-81.

[5] Buldini P L, Cavalli S, Trifirò A, et al. State-of-the-art ion chromatographic determination of inorganic ions in food[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 789(1/2): 529-548.

[6] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

责任编辑: 周建军