

淋洗液体系对碱片-离子色谱法测定硫酸盐化速率影响研究

姜燕¹, 王元有²

(1. 江苏省扬州环境监测中心, 江苏 扬州 225000; 2. 扬州工业职业技术学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:分别用碳酸根淋洗液体系和氢氧根淋洗液体系碱片-离子色谱法对硫酸盐化速率样品进行对比试验。结果表明, 2种淋洗液体系在0.00~20.0 mg/L质量浓度范围内线性良好, 标准曲线相关系数均>0.999, 检出限、精密度、准确度和测定结果都没有显著性差异, 说明这2种淋洗液体系方法是等效的。采用氢氧根淋洗液体系分析硫酸盐化速率, 可配备淋洗液发生器, 背景更低, 实验操作步骤更少, 工作效率更高, 建议作为首选方法。

关键词:硫酸盐化速率; 氢氧根体系; 碳酸根体系; 碱片-离子色谱法

中图分类号: X831

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2021)06-0028-03

Study on the Influence of Eluent Liquid System on the Determination of Sulfation Rate by Alkaline Tablet-Ion Chromatography

JIANG Yan¹, WANG Yuan-you²

(1. Jiangsu Yangzhou Environmental Monitoring Center, Yangzhou, Jiangsu 225000, China; 2. Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou, Jiangsu 225127, China)

Abstract: The samples of sulfation rate were analyzed by ion chromatography with carbonate eluent system and hydroxyl eluent system respectively. The results showed that the two systems exhibited a good linearity in the range of 0.00~20.0 mg/L, and the correlation coefficient of the standard curve could reach 0.999, and there was no significant difference in the detection limit, precision, accuracy and determination results. Carbonate eluent system ion chromatography and hydroxyl eluent system ion chromatography are two equivalent methods. The hydroxyl eluent system is recommended to be the first choice to analyze the sulfation rate for the eluent generator can be equipped to lower background, fewer experimental operation steps and higher work efficiency.

Key words: Sulfation rate; Hydroxyl system; Carbonate system; Alkaline Tablet-Ion Chromatography

硫酸盐化速率能较好地反映空气中含硫污染物的污染状况和污染趋势, 目前主要的监测方法有碱片-重量法、碱片-铬酸钡分光光度法和碱片-离子色谱法^[1]。其中碱片-重量法和碱片-分光光度法操作步骤烦琐, 测试周期长, 对分析人员的技术要求较高^[2]。碱片-离子色谱法的前处理简单, 灵敏度高, 精密度和准确度好, 检出限低, 是目前的首选方法^[3-8]。《空气和废气监测分析方法(第四版)》中规定用碳酸根体系淋洗液进行分析时, 碳

酸根淋洗液须手动配制, 再经0.45 μm微孔滤膜过滤后使用, 操作较为烦琐^[1]。而采用氢氧根体系淋洗液进行分析时, 可配备淋洗液发生器, 一方面可以得到较纯的淋洗液, 产生较低的背景; 另一方面无须手动配制淋洗液, 操作相对简单。此外, 对于成分复杂、待测物种类较多的样品, 还可以设置梯度淋洗进行分离。现采用2种淋洗液体系的碱片-离子色谱法测定硫酸盐化速率样品, 并对分析结果进行比对研究。

收稿日期: 2021-05-17; 修订日期: 2021-07-09

基金项目: 江苏省产学研项目基金资助项目(BY2020538); 科技副总基金资助项目(FZ20200344); 扬州市市校合作专项基金资助项目(YZ2018148, YZ2020171); 扬州市自然科学基金资助项目(YZ2018099)

作者简介: 姜燕(1983—), 女, 高级工程师, 博士, 从事环境监测工作。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

ICS-2100 离子色谱仪(美国 Thermo 公司),配备原厂 AS-AP 自动进样器(配进样瓶及瓶盖),DS6 电导检测器,ADRS 600 抑制器,氢氧根淋洗液自动发生装置(EGC III KOH RFIC),原厂 AS19 色谱柱(4 mm × 250 mm),AG19 保护柱(4 mm × 50 mm); ICS-90 离子色谱仪(美国 Dionex 公司),配备原厂 AS-DV 自动进样器(配进样瓶及瓶盖),DS5 电导检测器,ADRS 600 抑制器,AS 23 色谱柱(4 mm × 250 mm,美国 Thermo 公司),AG23 保护柱(4 mm × 50 mm,美国 Thermo 公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司);0.45 μm 水系针式过滤器,10.0 mL 塑料注射器。

1.2 试剂

硫酸盐标准溶液(1.00 g/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);无水碳酸钾、丙三醇、无水碳酸钠、碳酸氢钠(AR,国药集团化学试剂有限公司);石英纤维滤膜(直径 7 cm,瑞典 Munktell 公司)。

1.3 溶液配制

30% (m/V) 碳酸钾溶液^[1]:称取 75 g 无水碳酸钾,溶解于水,加丙三醇 7.0 mL,用水稀释至 250 mL,贮于具橡皮塞的细口瓶中。

碳酸根体系流动相:称取 2.544 g 无水碳酸钠和 2.520 g 碳酸氢钠分别溶解于 1 000 mL 水中。使用时各取 200 mL 上述碳酸钠和碳酸氢钠溶液,混匀,用水稀释至 2 000 mL。碳酸钠溶液浓度为 0.002 4 mol/L,碳酸氢钠溶液浓度为 0.003 0 mol/L。经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后使用。

氢氧根体系流动相:在仪器操作软件上设置淋洗液目标浓度为 18.0 mmol/L。

1.4 样品制备

沿塑料垫圈内缘,用锋利的小刀刻下直径 5 cm 的样品膜,置于 100 mL 比色管中,加 100 mL 浸提液(纯水或淋洗液),超声 30 min 后,浸提液经 0.45 μm 滤膜过滤后,采用离子色谱分析。

1.5 空白样品制备

按照 1.4 节相同方法制备空白样品 2 份。石英纤维滤膜在制作过程中会残存少量的硫酸根离子,在计算硫酸盐化速率时需要扣除空白碱片中硫酸根离子的含量。

1.6 色谱条件

氢氧根体系流动相:AS19 色谱柱,AG19 保护

柱,淋洗液浓度 18.0 mmol/L,流量 1.00 mL/min,进样体积 20 μL。

碳酸根体系流动相:AS23 色谱柱,AG23 保护柱,淋洗液流量 0.50 mL/min,进样体积 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

配制质量浓度分别为 0.00,0.50,1.00,5.00,10.0,15.0 和 20.0 mg/L 的硫酸根离子标准溶液系列,在 1.6 节色谱条件下按照质量浓度从低到高的顺序依次分析,以保留时间定性,峰面积定量。2 种淋洗液体系中,硫酸根在 0.00 ~ 20.0 mg/L 质量浓度范围内线性良好,相关系数均 > 0.999。氢氧根淋洗液体系中,硫酸根离子线性方程为 $y = 0.218x - 0.056$;碳酸根淋洗液体系中,硫酸根离子线性方程为 $y = 0.131x - 0.080$ 。

2.2 检出限

取 7 张空白滤膜,按照 1.4 节样品制备方法制备 7 个空白样品,在 1.6 节色谱条件下依次分析,计算测定结果的标准偏差(S),按照公式 $MDL = 3.143 \times S$ 计算检出限^[9],测定结果见表 1。

表 1 2 种淋洗液体系离子色谱检出限结果 mg/L

项目	氢氧根体系	碳酸根体系
样品 1	0.091	0.085
样品 2	0.103	0.057
样品 3	0.076	0.053
样品 4	0.082	0.079
样品 5	0.094	0.064
样品 6	0.097	0.072
样品 7	0.078	0.059
平均值	0.089	0.067
标准偏差	0.010	0.012
检出限	0.032	0.038
平均值 + 检出限/2	0.105	0.086
平均值 - 检出限/2	0.073	0.048

由表 1 可见,7 次空白测定值都在“空白试验测定值的均值 ± 检出限/2”以内,说明 7 次空白试验的测定值变动不大,可以计算检出限。氢氧根体系离子色谱检出限为 0.032 mg/L,碳酸根体系离子色谱检出限为 0.038 mg/L,2 种淋洗液体系离子色谱法的检出限结果无显著差异。

2.3 精密度及准确度

对 3 个实际样品在 1.6 节色谱条件下分别进

行6次平行测定,计算6次平行测定结果的相对标准偏差;再对上述3个实际样品进行低质量浓度(2.00 mg/L)和高质量浓度(10.0 mg/L)加标回收试验,计算加标回收率,结果见表2。由表2可见,2种淋洗液体系离子色谱法的分析结果相对标准偏差都<1%,结果无显著差异。2种淋洗液体系离子色谱法的分析结果中,低质量浓度加标回收率和高质量浓度加标回收率都为90%~110%,结果也无显著性差异。

表2 2种体系离子色谱实际样品精密度及准确度

项目	mg/L					
	氢氧根体系			碳酸根体系		
	样品1	样品2	样品3	样品1	样品2	样品3
第1次	2.04	4.07	5.23	2.00	3.99	5.24
第2次	2.03	4.06	5.18	1.98	3.96	5.21
第3次	2.05	4.09	5.22	2.03	4.03	5.22
第4次	2.03	4.09	5.12	2.00	4.00	5.13
第5次	2.04	4.08	5.22	2.00	3.98	5.26
第6次	2.05	4.07	5.16	2.01	3.99	5.16
平均值	2.04	4.08	5.19	2.00	3.99	5.20
标准偏差	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.05
相对标准偏差/%	0.44	0.30	0.83	0.82	0.58	0.97
低质量浓度加标测定值	4.08	6.01	7.03	3.95	6.02	7.14
低质量浓度加标回收率/%	102	96.7	92.1	97.3	101	96.8
高质量浓度加标测定值	11.8	14.01	15.2	12.2	14	15.1
高质量浓度加标回收率/%	97.6	99.3	100	102	100	99.0

3 结论

采用碱片-离子色谱法测定空气中硫酸盐化速率时,氢氧根淋洗液体系和碳酸根淋洗液体系离子色谱法的标准曲线在0.00~20.0 mg/L质量浓度范围内线性良好,相关系数均>0.999。2种淋洗液体系离子色谱法的检出限结果均<0.04 mg/L,相对标准偏差都<1%,加标回收率都为90%~110%,均无显著性差异,说明2种方法等效。由于氢氧根淋洗液体系离子色谱可配备淋洗液发生器,既可以得到较纯的淋洗液,产生较低的背景,又无须手动配制淋洗液,操作相对简单,建议实验室将该方法列为首选。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [2] 任磊, 王媛媛. 硫酸盐化速率测定中影响因素的探讨[J]. 山东环境, 1998, 32(4): 32-33.
- [3] 王坚. 硫酸盐化速率的两种分析方法比较[J]. 广东化工, 2005, 32(5): 44-45.
- [4] 刘晶, 沈敏, 董晶晶. 碱片-离子色谱法测定硫酸盐化速率影响因素[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(2): 36-38.
- [5] 崔丽英, 王泽俊, 冷家峰. 离子色谱法测定大气硫酸盐化速率方法的改进[J]. 化学分析计量, 2002, 11(2): 40-42.
- [6] 郭银玉, 潘伟林, 朱文荣. 离子色谱法测定大气中硫酸盐转化速率的研究[J]. 中国环境监测, 1989, 5(4): 41-43.
- [7] 蔡慧, 方东明, 王建军. 离子色谱法测定硫酸盐化速率[J]. 仪器仪表与分析监测, 2010, 26(4): 31-32.
- [8] 严瑾. 碱片-离子色谱法测定硫酸盐化速率中空白滤膜的处理[J]. 化学分析计量, 2019, 28(Z1): 41-47.
- [9] 国家环境保护总局. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.