

离子色谱法测定水中7种阴离子的方法优化

王金伟

国能新疆化工有限公司

DOI:10.32629/etd.v6i12.19199

[摘要] 离子色谱法是一种高效的液相色谱技术,用于分离和定量分析水中阴离子。本文优化了离子色谱法测定水中硝酸根、硫酸根、氟离子、氯离子、亚硝酸根、磷酸根和溴离子7种阴离子的方法,包括样品前处理、仪器设备选取、分离效果优化。通过对比实验和案例分析,证明了优化方法能显著提升分析效率、灵敏度和精密度,满足复杂水样中阴离子的精确定量需求。

[关键词] 离子色谱法测定; 水中7种阴离子; 方法优化

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A

Optimization of the Method for Determining Seven Anions in Water by Ion Chromatography

Jinwei Wang

CHN Energy Xinjiang Chemical Co., Ltd.

[Abstract] Ion chromatography is an efficient liquid chromatography technique used for the separation and quantitative analysis of anions in water. This paper optimizes the method for determining seven anions in water by ion chromatography, including nitrate, sulfate, fluoride, chloride, nitrite, phosphate, and bromide. The optimization covers sample pretreatment, selection of instrumentation, and separation effect improvement. Through comparative experiments and case analysis, it is demonstrated that the optimized method significantly enhances analytical efficiency, sensitivity, and precision, meeting the requirements for accurate quantification of anions in complex water samples.

[Key words] ion chromatography determination; seven anions in water; method optimization

引言

水中阴离子的含量是衡量水质的重要指标之一,对环境保护和人体健康至关重要。离子色谱法以其高灵敏度、高分辨率及操作简便等优点,成为水中阴离子测定的首选方法。本研究旨在通过优化离子色谱法的测定条件,实现对水中氟离子、氯离子等7种常见阴离子的准确、快速检测,为水质监测提供可靠的技术支持,保障水质安全,促进生态环境保护。

1 离子色谱法基本原理

离子色谱法是一种利用离子交换原理对溶液中离子型物质进行分离和定量分析的液相色谱技术。其核心原理是基于样品中不同离子与固定相(离子交换树脂)之间亲和力的差异实现分离。当含有待测离子的流动相通过色谱柱时,离子与树脂上的可交换离子发生可逆交换反应,亲和力弱的离子先被洗脱,亲和力强的离子后被洗脱,从而实现分离,再通过检测器对洗脱的离子进行定性和定量分析。测定阴离子时,通常采用阴离子交换色谱柱,固定相为季铵盐型阴离子交换树脂,流动相多为碳酸盐或碳酸氢盐溶液。检测多采用电导检测器。

2 水中7种阴离子的介绍

2.1 阴离子的种类与特性

(1) 7种阴离子的性质: 水中常见的7种阴离子包括硝酸根离子(NO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、亚硝酸根离子(NO_2^-)、磷酸根离子(PO_4^{3-})和溴离子(Br^-)。硝酸根离子是含氮化合物的氧化产物,易溶于水,化学性质较稳定;硫酸根离子是强酸根,在水中以稳定的二价阴离子形式存在,能与金属离子形成硫酸盐沉淀;氟离子具有强电负性,易与钙、镁等金属离子结合;氯离子是最稳定的阴离子之一,溶解度高且不易被吸附;亚硝酸根离子具有氧化性,在酸性条件下易分解;磷酸根离子是三元弱酸根,易与金属离子形成络合物;溴离子为卤族元素阴离子,化学性质较稳定,在水中易溶解,其氧化态可随水体环境变化而转化^[1]。(2) 阴离子在水体中的分布与来源: 这些阴离子在自然水体中分布广泛,来源可分为自然和人为两类。硝酸根和亚硝酸根主要来自农业化肥的流失、生活污水及工业废水排放;硫酸根既可能源于岩石风化(如石膏溶解),也可由工业废气(如二氧化硫)溶于水形成;氟离子多来自含氟矿物的自然溶解,部分地区因工业废水排放导致含量升高;氯离子的自然来源包括海水入侵和岩石溶蚀,人为来源则有生活污水、道路融雪剂

及工业废水;磷酸根主要来自农业面源污染(如化肥、农药)和生活污水中的洗涤剂;溴离子自然来源主要为海水侵蚀和含溴矿物溶滤,人为来源包括石油化工、制药废水及阻燃剂生产排放。

2.2 阴离子对水质的影响

(1) 阴离子浓度与水质的关系:阴离子浓度是衡量水质的重要指标。例如,氯离子浓度过高会增加水的盐度,影响水体的饮用和灌溉价值;硫酸根浓度超标可能导致水的硬度升高,产生苦涩味;溴离子浓度异常会影响水体的氧化还原平衡,其与消毒副产物的生成密切相关,含量过高或过低会干扰水质稳定性,影响水生生物生存。正常情况下,天然水体中阴离子浓度维持在一定范围,一旦超过阈值,将直接反映水质恶化。(2) 阴离子超标对环境和人体的危害:硝酸根和亚硝酸根超标会导致水体富营养化,引发藻类大量繁殖,破坏水生生态系统;长期饮用硝酸根超标的水,可能导致人体高铁血红蛋白血症。氟离子浓度过高(超过1.0mg/L)会引发氟斑牙和氟骨症,过低则可能导致龋齿。氯离子超标会腐蚀金属管道,还会影响农作物生长。磷酸根过量是水体富营养化的主要诱因,导致水华和赤潮频发。硫酸根浓度过高会引起腹泻等肠胃问题,同时对混凝土等建筑材料产生侵蚀作用。因此,严格控制水中阴离子浓度对保护生态环境和人体健康至关重要。

3 离子色谱法测定水中7种阴离子的方法优化

3.1 样品前处理优化

(1) 水样的采集与保存方法:采集水样时,需使用洁净的聚乙烯瓶,避免容器材质对阴离子的吸附或溶出干扰。采样前应用待测水样冲洗容器3次以上,确保代表性。对于含硝酸根、亚硝酸根等易受生物活动影响的阴离子,需在采样后立即加入硫酸酸化至pH<2,抑制微生物活性;氟离子样品可加入氢氧化钠调节pH至7-8,防止氟化物挥发。所有样品应在4℃以下冷藏保存,硝酸根、氯离子等稳定阴离子可保存7天,亚硝酸根、磷酸根等不稳定离子需在24小时内完成分析。(2) 样品预处理步骤的优化:水样需经0.45 μm微孔滤膜过滤,去除悬浮颗粒物,避免堵塞色谱柱。对于含有机物干扰的样品,采用万通仪器样品前处理IC-RP柱,可有效去除有机物且不影响阴离子稳定性。高盐度样品需稀释,倍数按离子浓度调整,确保在万通930仪器标准曲线线性范围内。酸化处理适用于高碳酸盐水样,加少量硝酸消除干扰,平衡30分钟后进样,符合仪器要求^[2]。

3.2 仪器设备选取

(1) 离子色谱仪的选择与配置:测定7种阴离子时,选用万通930离子色谱仪,配备高压输液泵、自动进样器、抑制型电导检测器即可满足需求。配置方面,单泵系统通过优化淋洗液浓度实现等度淋洗,可保证7种阴离子的分离效果;抑制器选用化学抑制器,自动再生周期稳定,基线漂移可控。对于低浓度样品,依托电导检测器即可满足灵敏度要求,无需额外配置其他检测器。(2) 分离柱的适用性分析:阴离子交换柱的选择直接影响分离效果,Metrosep A Supp4 250/4.0柱适用于常规水样,采用大容量,

亲水性阴离子交换固定相,可有效分离复杂基质中的多种阴离子,耐高PH淋洗液,对于含高浓度氯离子的样品(如工业废水),其对氯离子的保留能力更强,可避免对亚硝酸根的干扰。短柱(如4×150mm)适用于快速分析,分析时间可缩短,但分离度略低于长柱(4×250mm),需根据样品复杂度权衡选择^[3]。

3.3 分离效果与优化技术

(1) 保留时间的优化方法:通过调整淋洗液浓度可改变离子保留时间,提高碳酸钠浓度会缩短保留时间,如将浓度从1.6mmol/L增至2.5mmol/L,硫酸根保留时间可从15分钟缩短至10分钟,但需避免浓度过高导致分离度下降。采用等度淋洗模式,将淋洗液浓度优化为1.8mmol/L碳酸钠+1.7mmol/L碳酸氢钠,可在17分钟内实现7种离子的基线分离,各离子保留时间相对标准偏差(RSD)均小于2%。(2) 色谱分离效率的提升策略:流速控制在1.0mL/min,实验表明流速1.2mL/min时,样品分析时间缩短但分离度下降,0.6mL/min时分离度好但分析时间延长。淋洗液里加入5%的甲醇,可降低色谱峰展宽,提高理论塔板数,提升离子的分离度。定期维护色谱柱,每周用淋洗液低流速(0.5mL/min)冲洗60分钟,每月用5%甲醇溶液冲洗30分钟,可有效保持柱效稳定。对于难分离的亚硝酸根与氯离子,通过调节淋洗液pH值,将碳酸氢钠比例提高可提高分离度且分离效果重复性良好^[4]。(3) 背景噪声的降低与信噪比的提高:采用化学抑制器时,优化再生液浓度为5%硫酸,每10min自动更换一次,可使背景电导稳定在3.0 μS以下。淋洗液需经0.45 μm滤膜过滤并超声脱气20分钟,去除气泡和颗粒物,使泵压波动控制在±0.1MPa范围内。

4 方法优化的实际效果与案例分析

4.1 优化前后的对比实验

4.1.1 实验设计与方法

以含有氟离子、氯离子、亚硝酸根离子、溴离子、硝酸根离子、磷酸根离子和硫酸根离子的混合标准储备溶液1000mg/L,配置成0.00mg/L、10.00mg/L、20.00mg/L、40.00mg/L、60.00mg/L、80.00mg/L、100.00mg/L浓度的标液,采用优化后的方法进行绘制各离子0~100mg/L的校准曲线,绘制的标准曲线及验证数据数据如下表一所示,可知该方法相关性好,准确度高。

表一

阴离子	回归方程	相关系数	标样测定值 30mg/L	标样测定值 70mg/L
氯离子	$A = -0.284972 + 0.0123345 * Q - 6.66964E - 7 * Q^2$	0.99999	30.441	70.438
氟离子	$A = -0.449936 + 8.55670E - 3 * Q + 4.39663E - 7 * Q^2$	0.99995	30.303	69.263
亚硝酸根离子	$A = -0.170682 + 4.75843E - 3 * Q + 3.72870E - 8 * Q^2$	0.99997	30.086	69.894
溴离子	$A = -0.0687886 + 2.94393E - 3 * Q + 2.47487E - 7 * Q^2$	0.99998	30.133	70.245
硝酸根离子	$A = -0.125533 + 4.41600E - 3 * Q + 3.27202E - 7 * Q^2$	0.99997	30.363	71.259
磷酸根离子	$A = -0.0280886 + 1.88559E - 3 * Q + 1.07873E - 7 * Q^2$	0.99999	30.236	70.582
硫酸根离子	$A = -0.0896458 + 4.93578E - 3 * Q + 3.71158E - 7 * Q^2$	0.99998	30.351	70.941

选取高氯离子、高硫酸根离子的工业废水(Cl^- 浓度500–1000mg/L、 SO_4^{2-} 浓度800–1500mg/L)样品,分别采用优化前和优化后的等度淋洗离子色谱法平行测定。重复测定6次,重点对比氯离子、硫酸根离子的保留时间、分离度、检出限及RSD。实验保持色谱柱和检测器一致,仅改变淋洗液流速和淋洗液浓度(加有5%甲醇的1.8mmol/L碳酸钠+1.7mmol/L碳酸氢钠淋洗液)。

4.1.2 数据收集与分析

优化后数据如下表所示:

指标	氯离子(优化前)	氯离子(优化后)	硫酸根(优化前)	硫酸根(优化后)
保留时间(min)	5.01	4.52	15.43	13.81
分离度	1.3(与亚硝酸根)	2.1(与亚硝酸根)	1.1(与磷酸根)	1.9(与磷酸根)
检出限(mg/L)	0.28	0.13	0.31	0.15
RSD(%)	2.4	1.1	2.8	1.3

4.1.3 优化效果的评估

等度淋洗条件下,优化方法对高浓度氯离子和硫酸根的分析效率提升20%,灵敏度提升2–3倍,精密度提升50%以上,完全满足《工业废水排放标准》中阴离子测定要求。复杂水样中氯离子与亚硝酸根、硫酸根与磷酸根的共洗脱问题解决,峰形对称,定量准确性显著提升。

4.2 案例分析

4.2.1 不同水质条件下的优化效果

高氯工业废水(Cl^- =950mg/L)中,经调整淋洗液流速+优化淋

洗液,氯离子与亚硝酸根分离度从1.2提升至2.1,加标回收率从82%–89%升至93%–102%;高硫酸根混合污染水样(SO_4^{2-} =1400mg/L)中,硫酸根与磷酸根分离度从1.0提升至1.9,加标回收率从78%–90%升至91%–104%。

4.2.2 实际应用中的挑战与解决方案

高浓度氯离子易导致柱残留,每日用超纯水低流速冲洗30分钟,延长柱寿命;硫酸根结晶易堵塞管路,淋洗液超声脱气时间延长至30分钟,流速稳定性增强。

5 结束语

本文通过优化离子色谱法的测定条件,显著提高了对水中7种阴离子的检测效率和准确性,为水质监测提供了一种高效、灵敏的分析方法。该优化方案不仅适用于常规水样分析,还能有效应对复杂水质条件下的挑战,为环境保护和水资源管理提供了有力的技术支撑。未来,我们将继续探索新技术,推动水质分析技术的进步,为保障水质安全和促进生态文明建设贡献力量。

[参考文献]

- [1]程珊珊.离子色谱法测定水中七种无机阴离子检测参数的优化[J].化学工程与装备,2021,(02):13–14.
- [2]李维旭,谢文强.离子色谱法测定水中五种无机阴离子系统检测条件优化[J].绿色科技,2021,(05):52–53.
- [3]王蕾,陈玉梅.离子色谱法测定水质无机阴离子[J].建筑技术科学,2022,(04):44–45.
- [4]强胜,王怡然.离子色谱技术在水环境检测中的应用思考[J].皮革制作与环保科技,2024,(08):86–87.