

离子色谱法测定砷酸根、亚砷酸根、溴酸根、氯酸根及常见阴离子

王静远¹ 查飞^{1,2*} 蔡永福¹ 马剑¹ 丁健¹

(1. 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070; 2. 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室, 兰州, 730070)

砷酸盐、亚砷酸盐以及溴酸盐等因具有较大的毒性,对人类健康和生态环境构成了巨大的威胁,日益受到人们的关注.美国疾病控制中心(CDC)和癌症研究机构(LARC)将砷定为第一类致癌物,国际癌症研究机构将溴酸根定为2B级潜在致癌物,氯酸盐定为中等毒性化合物,世界卫生组织(WHO)及《生活饮用水卫生标准》规定砷、氯酸盐、溴酸盐在饮用水中的限量分别为0.01、0.7、0.01 mg·L⁻¹,因此准确测定水和环境中的这些化合物愈显重要.

目前用离子色谱测定饮用水中氯酸盐、溴酸盐、砷酸盐的方法已有报道,如抑制电导检测法、柱后衍生法和离子色谱-电感耦合等离子体质谱法(IC-ICP-MS).其中衍生测定法和电感耦合等离子体质谱法检测灵敏度高、准确性好,但因衍生法衍生试剂有较强的毒性,柱后衍生操作繁琐,衍生条件难以控制,使其应用受到较大的限制;电感耦合等离子体质谱法仪器昂贵,难以普及.抑制电导检测法用于分析水中的阴离子,具有选择性好、测定准确和灵敏度高等优点,此检测器需要用抑制柱扣除洗脱液的本底电导,对于pK_a值>7的某些阴离子,其电导过低以致无法检测.As(V)的pK_a<7,可直接电导测定,而As(III)的pK_a为9.22^[1],不宜用电导检测器直接测定.

本文采用抑制电导离子色谱法结合氧化差减法,建立了水中砷酸根、亚砷酸根、溴酸根、氯酸根以及常见阴离子的分析方法.该法一次进样可同时检测多种阴离子,而且不用有毒试剂,不会对环境造成二次污染,仪器较便宜,操作简单,用于不同水源中砷酸根、亚砷酸根、溴酸根、氯酸根及常见阴离子的检测,得到了满意的结果.

1 实验部分

1.1 仪器和色谱分离条件

Dionex ICS-1500 离子色谱仪(美国 Dionex), AMMS(300 mm×4 mm)阴离子抑制器,抑制电导检测器,Chromeleon 6.80 色谱工作站;IonPac AS23(4 mm×250 mm)型分析柱;IonPac AG23(4 mm×250 mm)型保护柱;Dionex On Guard RP 和 Na 预处理柱(2.5 cm³);等度淋洗,淋洗流速为1.2 mL·min⁻¹;进样体积为25 μL;流动相采用7.0 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃+2.0 mmol·L⁻¹ NaOH;采用84 mmol·L⁻¹ H₂SO₄做再生液;NW10uv Heal Force 超纯水器(上海力康);Neofuge 15R Heal Force离心机(上海力康);AF-640A 原子荧光光谱仪(北京瑞利).

1.2 试剂及标准溶液配制

Na₂CO₃和NaOH为优级纯试剂(上海中泰化学试剂有限公司);1000 mg·L⁻¹的As(V)和As(III)购于国家标准物质中心;其它均为分析纯试剂;标准储备液为1000 mg·L⁻¹,使用时用电阻率18.25 MΩ·cm超纯水稀释.

1.3 水样预处理

将水样放入高速离心机中,以10000 r·min⁻¹转速离心25 min,取上层清液经Na柱、RP前处理小柱(美国Dionex)预处理,用0.45 μm滤膜过滤后进行色谱分析,可测得除亚砷酸外其它阴离子的含量.另取一份样品100 mL,加入1 mL 30%的双氧水放置2 h,超声30 min后进样分析,利用差减法测试亚砷酸含量.

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

通常待测离子在离子色谱中的保留时间受其离子强度的影响,样品离子强度越强,保留时间越长.As(V)在不同的pH条件下,有H₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻、AsO₄³⁻几种形态,用Na₂CO₃/NaHCO₃做淋洗液时,As(V)因质子化会出现3种峰,与其它阴离子峰重叠,给分析带来一定的干扰,而选用Na₂CO₃/NaOH做淋洗液则会避免此情况.固定流速为1.0 mL·min⁻¹,以不同浓度的流动相进行实验,结果表明,当选用的NaOH浓度为1.0 mmol·L⁻¹时,AsO₄³⁻的出峰时间过长,峰形不理想;当选用的NaOH浓度高于3.0 mmol·L⁻¹时,SO₄²⁻出峰时间提前,与其它峰重叠.选择淋洗浓度为7.0 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃/2.0 mmol·L⁻¹ NaOH可获得理想的分离.

2011年4月25日收稿.

* 通讯联系人, E-mail: zhafei.nwnu@gmail.com; Tel: 0931-7971287

2.2 流速的影响

固定流动相,观察流速对分离效果的影响.测试结果表明流速低时,分离好,但出峰太慢;流速高达 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,泵压太高,而且各峰分离不好.结合分离柱的柱压和相邻组分的分离效果,选定流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3 As(III)的氧化条件

氧化剂的选择 常用氧化剂有王水、二氧化锰、双氧水等,由于王水、二氧化锰等氧化后会引入杂质,而双氧水的氧化产物为水和氧气,过量的双氧水在碱性介质中或可见光照下会很快分解,可避免引入杂质;另外根据标准电位电势^[2] $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $E^\theta = 1.776$, $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} = \text{HAsO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $E^\theta = 0.5748$ 可看出,As(III)在双氧水作用下氧化较完全,因此选双氧水做氧化剂.

氧化剂用量的选择^[3] 采用浓度为 30% 的双氧水,改变其用量,用原子荧光光谱法测定 As(III) (不加硫脲和抗坏血酸),研究氧化时间对 As(III) 的氧化率,结果显示,在 $2 \text{ mL } 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III) 中加入 0.5 mL 至 2 mL 的 30% 的双氧水,氧化 2 h 后,As(III) 的氧化率为 95%,氧化 4 h 后,氧化完全.

2.4 方法的线性、精密度及检测限

配制系列阴离子的混合标准溶液,在优化的色谱条件下,分别测得各阴离子的标准曲线 R^2 均大于 0.9990,相对标准偏差均小于 5%,按信噪比等于 3 计算出 F^- 、 BrO_3^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 的最低检测限分别为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.5 样品分析

取甘肃某地水样,经预处理后,采用标准加入回收法检测,测试结果及回收率见表 1.从测试结果看,大部分离子的回收率在 91.79% 到 105.82% 之间,满足测试要求.

表 1 水样中阴离子的测定值及回收率

		F^-	BrO_3^-	Cl^-	NO_2^-	ClO_3^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	As^3-O_3
地下水	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.9189	0.4070	89.9914	0.6674	0.3361	0.5404	250.6919	124.9810	0.9919	0.8723	1.0670
	回收率/%	94.25	93.12	97.45	104.53	105.82	95.76	97.10	101.45	91.79	93.22	99.08
矿区水	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.8825	2.3336	10.0649	3.0734	3.1572	3.2547	33.0099	460.4169	3.3093	6.7170	3.2542
	回收率/%	99.80	99.35	99.48	94.24	98.94	97.19	102.00	99.90	94.56	99.70	99.80

3 结论

常规测定水中 F^- 、 BrO_3^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 需用不同的仪器和方法,操作费时、繁琐.本法用抑制电导离子色谱结合氧化差减法同时测定多种无机阴离子,与传统方法相比具有简捷、灵敏度高等优点,可用于环境水样中砷酸根、亚砷酸根、溴酸根、氯酸根以及常见阴离子的测定.

参 考 文 献

- [1] 李梦龙,蒲雪梅.分析化学数据速查手册[M].北京:化学工业出版社,2009:45
 [2] 姚允斌,解涛,高英敏.物理化学手册[M].上海:上海科学技术出版社,1985:11-32
 [3] 朱岩,朱利中,陈苏晓.离子色谱测定三价砷和五价砷的研究[J].环境化学,1990,9:5-10