

杨海毅, 肖凯青, 陈洁, 等. 高效离子色谱脉冲安培法同时测定饮用水中痕量硫化物及氰化物[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2856-2858.
YANG Haiyi, XIAO Kaiqing, CHEN Jie, et al. Determination of trace sulfur ions and cyanogen in drinking water by high performance ion chromatography pulsed amperometry[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (8): 2856-2858.

高效离子色谱脉冲安培法同时测定饮用水中 痕量硫化物及氰化物

杨海毅¹ 肖凯青^{1*} 陈洁² 吴国权²

(1. 贵州省黔东南凯里生态环境监测中心, 凯里, 556000; 2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 广州, 510800)

摘要 本文建立同时分析饮用水中痕量硫化物及氰化物方法, 优化后的离子色谱条件: Thermo Scientific Dionex IonPac™ AS7 (2 mm×250 mm, Analytical), 100 mmol·L⁻¹ NaOH - 250 mmol·L⁻¹ NaAc 为淋洗液, 流速 0.3 mL·min⁻¹, 柱温 30 °C, 工作电极为 Ag 金电极, 参比电极为 Ag/AgCl 参比电极, 波形: S/CN 标准电位波形, 检测器箱温控 30 °C. 结果表明, 采用该方法、稳定性良好, 连续进样 5 针, RSD 均小于 0.28%; 标曲线性关系良好, $R \geq 0.9992$; 方法灵敏度高, 硫化物 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 氰化物 0.16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测结果准确, 加标回收均大于 91.2%, 故本方法适用于饮用水中硫离子及氰根定量分析.

关键词 离子色谱, 硫化物, 氰根.

Determination of trace sulfur ions and cyanogen in drinking water by high performance ion chromatography pulsed amperometry

YANG Haiyi¹ XIAO Kaiqing^{1*} CHEN Jie² WU Guoquan²

(1. Qiandongnan Kaili Ecological Environment Monitoring Center, Kaili, 556000, China; 2. Thermo Fisher Scientific, Guangzhou, 510800, China)

Abstract A method for simultaneous analysis of trace sulfur ions and cyanogen in drinking water has been developed. Optimized ion chromatography conditions: Thermo Scientific Dionex IonPac™ AS7 (2 mm×250 mm, Analytical), 100 mmol·L⁻¹ NaOH-250 mmol·L⁻¹ NaAc as eluvial solution, Flow rate 0.3 mL·min⁻¹, column temperature 30 °C, working electrode: Ag gold electrode, reference electrode: Ag/AgCl reference electrode, waveform: S/CN standard potential waveform, detector box temperature control 30 °C. The results showed that the method had good stability and RSD were all less than 0.28% after 5 consecutive injections. The relationship between the standard curve is good, $R \geq 0.9992$; The method has high sensitivity, S²⁻: 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, CN⁻: 0.16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, accurate detection results, the recovery of low, middle and high levels of labeling is more than 91.2%, so the method is suitable for quantitative analysis of sulfur ion and cyanide in drinking water.

Keywords Ion chromatography, Sulfur ion, cyanogen.

水源中的硫化物主要源自于工业排污引入和水中空气不足时有机物分解所致, 硫化物不稳定, 光照和高温会产生对人体有害气体, 影响人体健康^[1]. 氰基以其优良的络合能力而广泛应用于工业, 其含有剧毒氰根离子的固废污染物因雨水浸淋及本身析出产生的浸出液势会造成地表、地下水及农田土壤环境的污染, 对人体健康造成严重威胁^[2]. 《GB 5749 生活饮用水卫生标准》中硫化物和氰化物的限量为 0.02 mg·L⁻¹ 和 0.05 mg·L⁻¹^[3], 限量水平较低, 对检测方法的灵敏度和准确度要求较高. 目前硫化物和氰化物常用检测方法有分光光度计法^[4]、气相色谱法^[5]、流动注射分析法^[6]、离子色谱法^[7-8]等. 《GB 5750/T 生活饮用水卫生标准》中硫化物采用分光光度计及直接比色法, 氰化物采用分光光度法及流动注射法, 两者均具有一定的局限性, 前处理繁琐, 无法排除干扰, 对操作要求较高, 实验重现性不理想

* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0855-8061238, E-mail: 971147143@qq.com

容易出现假阳性;两者分开检测、耗时、低效,因此开发一种前处理简单同时分析硫化物及氰化物的方法尤为重要。

为了克服传统检测方法的不足,本方法利用离子色谱-脉冲安培检测器建立一种同时分析饮用水中硫化物及氰化物的方法。凡是能发生氧化还原反应的化合物均可在安培检测器上产生响应,而硫化物及氰化物均具有氧化还原特性,故两者均可在安培检测器上产生信号^[9];同时安培检测为选择性检测器,具有高灵敏度及高选择性,可排除其余杂质干扰,避免出现假阳性,提高检测结果的准确性^[10]。本方法采用离子色谱-脉冲安培检测法同时分析硫化物及氰化物,具有高选择性、高灵敏度、检出限低、干扰小、检测速度快等优点,适宜检测饮用水中的痕量硫化物及氰化物同时分析。样品无需前处理,只需通过 0.22 μm 滤膜直接进样即可,简单、高效。

1 材料和方法

1.1 仪器及试剂

Thermo Scientific™ Dionex™ Integrion 型离子色谱仪(配备电化学检测器,美国赛默飞世尔科技); Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器(赛默飞世尔科技,美国); Chromeleon 7.3 数据处理系统(赛默飞世尔科技,美国);纯水机(密理博,美国);50%(wt)NaOH(ACROS);乙酸钠(SIGMA);100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硫化物标准溶液(生态环境部标准品研究所);50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氰化物标准溶液(中国计量科学研究院)。

1.2 标准溶液制备

分别取 10.0 mL 硫化物及 20.0 mL 氰化物标准溶液,用 250 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液稀释并定容至 100 mL 容量瓶中,得 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标准溶液,依次用 250 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 逐级稀释,配制系列标准溶液,浓度分别为 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

1.3 样品处理

待测水样应储存在聚乙烯中,加入浓度为 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,使样品 $\text{pH}>12$,同时用惰性氮气或氩气充满样品瓶,使瓶内无气泡,密封。水样应及时进行检测,需于 2.0—8.0 $^{\circ}\text{C}$ 温度下避光保存,并在 24 h 内完成测定。

1.4 实验方法

色谱条件: Thermo Scientific Dionex IonPac™ AS7(2 mm \times 250 mm) 色谱柱及 Thermo Scientific Dionex IonPac™ AG7(2 mm \times 50 mm) 保护柱;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样体积 25 μL ;淋洗液 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH - 250 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc;流速 0.3 $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$;工作电极: Ag 金电极,参比电极: Ag/AgCl 参比电极,波形: S/CN 标准电位波形(表 1),检测器箱温控 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 安培检测器波形

Table 1 Ampere detector waveform

时间/s	电压/V	增益区	Ramp	积分
0.0000	-0.1000	Off	Ramp	Off
0.2000	-0.1000	On	Ramp	On
0.9000	-0.1000	Off	Ramp	Off
0.9100	-0.1000	Off	Ramp	Off
0.9300	-0.3000	Off	Ramp	Off
1.0000	-0.3000	Off	Ramp	Off

2 结果和讨论

2.1 检测器波形的选择

实验考察了直流安培及积分脉冲安培对硫离子及氰根响应的影响,直流安培电压为-0.1 V,积分安培选择赛默飞变色龙软件自带波形(表 1)。50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标准溶液连续 14 d 重复进样,对比峰面积变化,同浓度直流安培响应信号逐渐降低,硫离子响应信号下降更明显,其原因为目标氧化产物富集在工作电极表面,致使其灵敏度越来越低,脉冲安培波形具有自动清洗工作电极表面功能,因此该方法长时间运行响应更稳定,故本方法选择积分脉冲安培检测器波形。

2.2 色谱柱的选择

实验考察了 IonPac AS19(4 mm \times 250 mm)、IonPac AS11 HC(4 mm \times 250 mm)、IonPac AS7(4 mm \times 250 mm)及 IonPac AS7(2 mm \times 250 mm)不同色谱柱的分离效果。其中 IonPac AS19 和 IonPac AS11 HC 是消毒副产物及常规阴离子分析柱,对样品中含盐量耐受性弱于 IonPac AS7,考虑到饮用水中常规离子含量较高,故本实验使用 IonPac AS7 色谱柱。本实验也考察了 IonPac AS7(4 mm \times 250 mm)及 IonPac AS7(2 mm \times 250 mm)不同规格色谱柱,结果表明, IonPac AS7(2 mm \times 250 mm)色谱柱具有更高的灵敏度,考虑到饮用水中硫离子及氰根含量,本实验选择高灵敏的 IonPac AS7(2 mm \times 250 mm)色谱柱。

2.3 线性及检出限

将系列溶液由低到高依次进入离子色谱系统分析,以标准品溶液的浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,建立标准曲线。同时对级别 1 标准溶液逐级稀释,以 S/N=3 作为本方法的检出限,确定出各化合物检出限具体结果见表 2。

表 2 线性及检出限

Table 2 Linearity and detection limits

化合物	线性方程	R	检出限(S/N=3)/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
S ²⁻	$y=0.1164x+0.3641$	0.9992	0.05
CN ⁻	$y=0.0670x-0.0462$	0.9995	0.16

2.4 稳定性

将级别 3 标准品溶液重复进样 5 次,以保留时间定性及峰面积定量,并计算其结果的 RSD 值,得到其 RSD 值均小于 0.39%,具体结果如表 3 所示,本方法定性及定量稳定性好。

表 3 标准品溶液重复进样 5 次的 RSD

Table 3 RSD of 5 replicate injections of standard solution

化合物	S ²⁻	CN ⁻
RSD%(保留时间)	0.18	0.22
RSD%(峰面积)	0.28	0.39

2.5 样品检测结果

取实验室自来水,0.22 水相滤膜过滤后,上机检测,结果见表 4。

表 4 自来水样品检测结果($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 4 Detection results of tap water samples

样品	S ²⁻	CN ⁻
1	0.082	<0.16
2	<0.05	<0.16

2.6 准确度

取自来水样本调制 pH>12 后,加入标准溶液、混匀上机检测,折算最终加标浓度分别为 20、50、80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低中高三水平,每个加标浓度测定 3 次,计算其平均回收率,具体结果见表 5,各化合物回收率均在 91.2% 以上,检测结果准确度高。

表 5 样品结果测试结果

Table 5 Sample spike test results

化合物	本底含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标浓度 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		加标浓度 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		加标浓度 80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
		测定浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/%	测定浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/%	测定浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/%
S ²⁻	<0.05	18.235	91.2	45.787	91.6	75.383	94.2
CN ⁻	<0.16	20.035	100.2	48.364	96.7	79.345	99.2

注:由于本底低于方法检出限,本底含量以 0 计。

3 结论

本方法建立了离子色谱快速检测饮用水中硫离子和氰根的方法,13min 即可完成水质中硫化物和氰化物的同时分析,本方法快速高效,灵敏度高,无其他离子干扰,方法准确度高。兼具宽线性范围、低检出限、高准确度、高方法稳定性、操作简单快捷等优势,适合水质中硫离子和氰根含量的高效快速分析测定。

参考文献 (References)

- [1] 王国玲,杨路平,应波,等.水源水中无机硫化物的离子色-脉冲安培法[J].环境与健康杂志,2009,26(10):921-922.
- [2] 林冬,郭晶晶,王鑫.安培检测-离子色谱法测定固废中痕量氰根离子[J].广州化工,2017,45(18):95-97.
- [3] 国家市场监督管理总局.GB/T 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2022
- [4] 李志林,林奕,刘淑娟,等.亚甲基蓝分光光度法测定水中硫化物的方法验证研究[J].云南化工,2022,49(12):52-55.
- [5] 周韩玲,安明哲,赵东,等.高粱中蜀黍氰苷与浓香型白酒中氰化物及氨基甲酸乙酯关系的研究[J].中国酿造,2022,41(10):25-29.
- [6] 张晶,赵永信,王军淋,等.流动注射法和气相色谱法检测生活饮用水中氰化物的比较[J].中国卫生检验杂志,2022,32(23):2832-2835.
- [7] NATASHA L, FERREIRALETÍCIA M, DE CORDOVAADRIANA D S S, et al. Chromogenic and fluorogenic chemodosimeter derived from Meldrum's acid detects cyanide and sulfide in aqueous medium [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 282: 142-153.
- [8] CATERINA G, SILVANO C, ALFREDO G, et al. Ion chromatographic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1023(1): 105-112.
- [9] 傅珠婷,石健,蔡萌,等.离子色谱-安培检测法检测饮用水中氰化物的方法分析[J].南通大学学报(自然科学版),2018,17(4):61-65.
- [10] 吴成新,孙凤,黄彬磊,等.脉冲安培检测器-离子色谱仪的校准[J].化学分析计量,2018,27(5):110-113.