

离子色谱法测定水中亚硫酸根的优化

严瑾, 胡恩宇

(江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013)

摘要:为了提高离子色谱法测定水中亚硫酸根的准确性,通过条件实验,对亚硫酸根稳定性、淋洗液有机改进剂等进行优化。选择 Metrosep A Supp 5-150 色谱柱,以 3.2 mmol/L 的碳酸钠+1.0 mmol/L 的碳酸氢钠+5.0% 的丙酮溶液为淋洗液,经离子色谱检测,亚硫酸盐的质量浓度在 0~10.0 mg/L 范围内与色谱峰面积线性关系良好,检出限为 0.034 mg/L。实际样品测定结果的相对标准偏差为 2.4%~4.7%,加标回收率为 96.8%~103%。该方法可延长亚硫酸盐标准溶液的保存时间,有效分离亚硫酸根和硫酸根,灵敏度高、正确度与精密度良好,适用于水中亚硫酸根的测定。

关键词:离子色谱;亚硫酸根;保存时间;淋洗液;有机改进剂

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2023)04-0063-05

Determination Optimization of Sulfite in Water by Ion Chromatography

YAN Jin, HU Enyu

(Nanjing Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: In order to improve the accuracy of the determination of sulfite in water by ion chromatography, the stability of sulfite and the organic modifiers were optimized through conditional experiments. A Metrosep A Supp 5-150 column was selected, and 3.2 mmol/L Na_2CO_3 +1.0 mmol/L NaHCO_3 +5.0% CH_3COCH_3 was used as eluent. The mass concentration of sulfite has a good linear relationship with the chromatographic peak area in the range of 0~10.0 mg/L, and the detection limit is 0.034 mg/L. The relative standard deviations of the actual sample were 2.4%~4.7%, and the spike recoveries were 96.8%~103%. This method can prolong the storage time of sulfite standard solution, effectively separate sulfite and sulfate, and has the advantages of high sensitivity, good accuracy and precision.

Key words: Ion chromatography; Sulfite; Preservation time; Eluent; Organic modifier

亚硫酸盐是一种被广泛使用的食品添加剂和防腐剂,人体若长期过量摄入亚硫酸盐,会引发过敏反应,从而造成呼吸困难^[1-6]。亚硫酸盐的另一个副作用是与钙结合,导致人体钙质流失,因而准确测定环境中的亚硫酸盐浓度是非常必要的。亚硫酸盐的测定主要有滴定法、比色法、离子色谱法等^[7]。其中滴定法和比色法的操作过程复杂,人为影响因素多,需要消耗较多试剂,且可测定的目标离子种类单一。离子色谱法消耗试剂少,仪器稳定性好,可减少操作过程带来的误差,且能同时测定多种阴离子,目前已成为阴离子测定的首选方法^[8-14]。

环境保护行业标准《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84—2016)中采用离子色谱法测定亚硫酸根,用碳酸盐体系测定时,由于亚硫酸根容易氧化且与硫酸根保留时间接近,分析实际样品时存在分离效果不理想的现象,尤其是当亚硫酸根离子浓度较高时,对测定结果的准确度有较大影响。因此,有效分离亚硫酸根和硫酸根对准确测定亚硫酸根浓度十分必要。现采用碳酸盐体系测定水中亚硫酸根,探讨了亚硫酸根溶液的稳定性,优化了淋洗液的配比,以实现有效分离亚硫酸根和硫酸根的目的。

收稿日期:2022-06-09;修订日期:2022-06-17

基金项目:江苏省环境监测科研基金项目(1807)

作者简介:严瑾(1985—),女,工程师,本科,主要从事环境监测工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Metrohm 930 Compact IC Flex 离子色谱仪, 电导检测器、化学抑制器、在线自动配标单元、在线超滤单元; Metrohm-919 自动进样器; Metrosep A Supp 5-150/4.0 阴离子色谱柱; Metrosep A Supp 4/5 Guard 保护柱。以上均购自瑞士万通公司。

试剂: 亚硫酸根标准贮备液 (1 000 mg/L, B21070383, 坛墨质检科技股份有限公司); 丙酮 (纯度 $\geq 99.8\%$, 德国默克公司); 亚硫酸根标准物质 [(14.1 \pm 1.0) mg/L, B2006129, 坛墨质检科技股份有限公司]; 无水碳酸钠、碳酸氢钠 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 实验用水 (不含目标化合物的去离子水)。

1.2 色谱条件

淋洗液: 碳酸钠 (Na_2CO_3 , 3.2 mmol/L)、碳酸氢钠 (NaHCO_3 , 1.0 mmol/L)、丙酮 (CH_3COCH_3 , 5%) 混合溶液; 抑制器再生液: 硫酸溶液 (H_2SO_4 , 0.5%); 流量: 0.7 mL/min; 色谱柱柱温: 30 $^\circ\text{C}$; 进样体积: 10 μL 。

1.3 样品前处理

使用针筒过滤器进行样品前处理时, 水样直接进入分析系统有可能堵塞进样阀和色谱柱, 细菌也可能在系统中滋生。现使用在线超滤技术处理样品, 无须采用针筒滤头过滤, 可减少交叉污染问题, 且滤头消耗较少, 操作简单, 尤其适合大批量样品的分析, 能够明显提高工作效率。

1.4 溶液配制

亚硫酸根标准使用液 (50.0 mg/L): 移取 5.00 mL 亚硫酸根标准贮备液, 用水稀释定容至 100 mL。

亚硫酸根系列标准溶液: 吸取 50.0 mg/L 亚硫酸根标准使用液, 利用在线自动配标单元, 配制成质量浓度分别为 0, 0.500, 1.00, 2.50, 5.00 和 10.0 mg/L 的标准系列。

1.5 碳酸盐淋洗液

准确称取 0.339 2 g 的 Na_2CO_3 和 0.084 0 g 的 NaHCO_3 , 分别溶于适量水中, 转入 1 000 mL 容量瓶, 于容量瓶内加入 50 mL 的 CH_3COCH_3 , 用水定容至标线, 混匀。溶液中 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2$ mmol/L, $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0$ mmol/L, $\varphi(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 5.0\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

常见的阴离子色谱柱有 Metrosep A Supp 5-150、Metrosep A Supp 5-250、Metrosep A Supp 7-250 和 Metrosep A Supp 10-75 色谱柱等。Metrosep A Supp 7-250 色谱柱需要的分离时间较长, Metrosep A Supp 10-75 色谱柱可进行常规阴离子测定, 但不适合氟离子 (F^-) 分析, 而常规阴离子分析时通常需要进行 F^- 分析, 因此 Metrosep A Supp 5-150 和 Metrosep A Supp 5-250 色谱柱更具备通用性, 这 2 种色谱柱填料相同, 柱长不同。实验发现, Metrosep A Supp 5-150 和 Metrosep A Supp 5-250 均能满足亚硫酸根与硫酸根的分选要求, 完成常见阴离子分析的分选时间分别约为 15 和 24 min, 色谱图见图 1(a)(b)。综合考虑, 选用分离时间较短的 Metrosep A Supp 5-150 色谱柱。

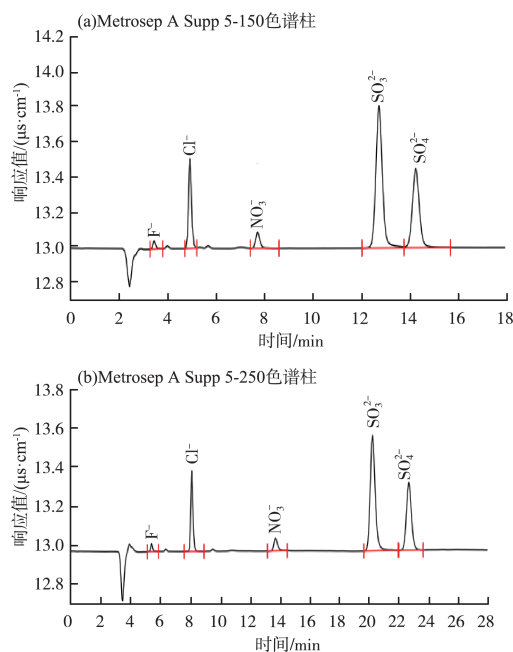


图 1 Metrosep A Supp 5-150 和 Metrosep A Supp 5-250 色谱柱的分选色谱图

2.2 亚硫酸根溶液的稳定性

2.2.1 不同介质对亚硫酸根溶液稳定性的影响

由于亚硫酸根溶液的化学性质不稳定, 容易转化为硫酸根, 给保存带来了极大的不便。分别用纯水、甲醛水溶液为介质, 用固体亚硫酸钠配制 10.0 mg/L 的亚硫酸根标准溶液, 于 25 $^\circ\text{C}$ 下放置 24 h 后测定质量浓度, 考察溶液的稳定性, 结果见

表 1。由表 1 可见,纯水配制的亚硫酸根标准溶液,放置 24 h 后,亚硫酸根质量浓度大幅下降,降幅为 33%,同时硫酸根增加了 2.4 mg/L,表明在纯水介质中,亚硫酸根溶液不稳定,容易转化为硫酸根。在 0.05% 的甲醛介质中亚硫酸根溶液较稳定,24 h 内无显著变化,可见甲醛有利于亚硫酸根溶液的保存。

表 1 亚硫酸根在不同介质中放置 24 h 后的测定结果^①

介质	纯水	0.05% 的甲醛水溶液
ρ (亚硫酸根)	6.7	9.96
ρ (硫酸根)	2.4	—

①“—”代表未检出。

2.2.2 甲醛体积分数对亚硫酸根标准溶液稳定性的影响

在 10.0 mg/L 的亚硫酸根溶液中添加甲醛,甲醛的体积分数分别为 0%, 0.01%, 0.02%, 0.05%, 0.10% 和 0.20%, 放置 24 h 后,测定回收率,结果见图 2。由图 2 可见,亚硫酸盐的质量浓度在 0~10.0 mg/L 范围内,甲醛体积分数的增加,有利于提升亚硫酸根的稳定性。甲醛体积分数为 0.05% 时,回收率为 102%,表明亚硫酸根无明显转化,稳定效果较好;甲醛体积分数 > 0.05% 时,回收率呈下降趋势;甲醛体积分数为 0.20% 时,回收率降至 62.8%。因此在亚硫酸根溶液中加入体积分数为 0.05% 的甲醛,可有效增加溶液的稳定性。

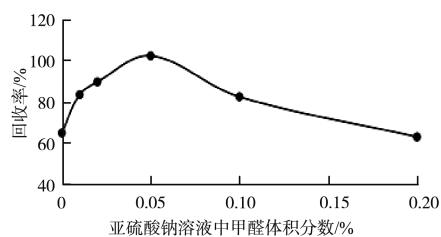


图 2 不同体积分数的甲醛对亚硫酸钠溶液回收率的影响

2.2.3 亚硫酸盐溶液稳定时间

以体积分数为 0.05% 的甲醛水溶液为介质,配制 10.0 mg/L 的亚硫酸根溶液,于 4 °C 下冷藏保存,每隔一段时间测定亚硫酸根的回收率,考察其保持稳定的最佳时长,结果见图 3。由图 3 可见,亚硫酸根溶液放置 19 d,回收率保持在 98% 以上,之后呈下降趋势,21 d 后降为 83.2%。因此体积分数为 0.05% 的甲醛水溶液配制的亚硫酸根溶

液,在 4 °C 下冷藏可保存 19 d。

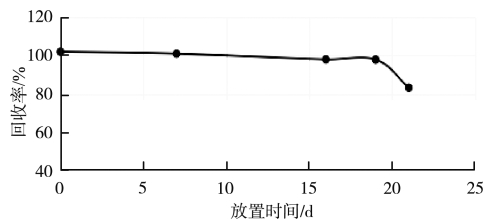


图 3 不同放置时长对亚硫酸钠溶液回收率的影响

2.3 淋洗液的优化

采用常规阴离子淋洗液 (3.2 mmol/L 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.0 \text{ mmol/L}$ 的 NaHCO_3) 进行分析时,亚硫酸根和硫酸根出峰时间非常接近。有机改进剂可以调节离子交换过程的选择性,改变分离柱对目标物的保留特性。丙酮作为常见的有机改进剂,可改变保留时间,改善峰形,有效调节亚硫酸根和硫酸根的分度。在淋洗液中分别加入体积分数为 0%, 5% 和 10% 的丙酮,对同一质量浓度的混合标准溶液进行分析,不同丙酮体积分数对亚硫酸根和硫酸根分离度的影响见图 4(a)~(c)。

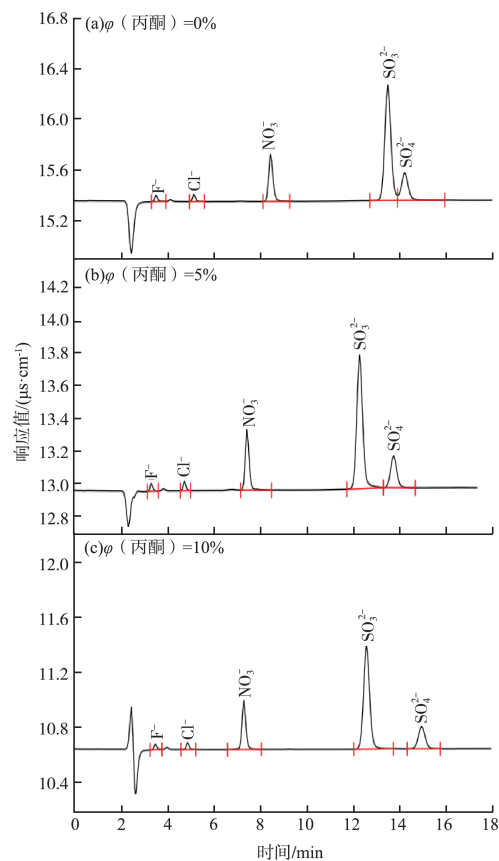


图 4 不同丙酮体积分数对亚硫酸根和硫酸根分离度的影响

由图 4 可见,当丙酮体积分数为 0% 时,亚硫酸根与硫酸根互相干扰,难以完全分离,样品中亚硫酸根质量浓度较高,硫酸根质量浓度较低;当丙酮体积分数为 5% 和 10% 时,亚硫酸根与硫酸根均可以完全分离,分离度 > 3.0,满足分离要求。随着有机改进剂体积分数的增加,亚硫酸根和硫酸根保留时间缩短,但柱压升高(分别为 7.09, 7.71 和 8.50 MPa),峰高、峰面积减小,灵敏度降低。结合目标物分离度、色谱柱使用寿命、试剂毒性等方面综合考虑,选取淋洗液为 3.2 mmol/L 的 Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L 的 NaHCO_3 + 5.0% 的丙酮混合溶液。

2.4 标准曲线与方法检出限

按照 1.2 节色谱条件对亚硫酸根系列标准溶液进行测定,峰面积测定结果见图 5。以亚硫酸根的质量浓度 x 为横坐标,色谱峰面积 y 为纵坐标进行线性回归,计算得线性回归方程为 $y = 2.40 \times 10^{-2}x + 0.001$,相关系数(r) = 0.999 8。结果表明,当水样中亚硫酸根的质量浓度为 0 ~ 10.0 mg/L 时,线性关系良好。

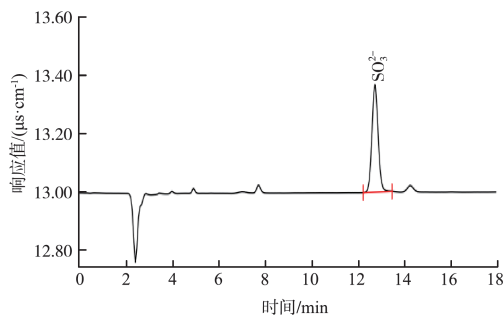


图 5 5.00 mg/L 亚硫酸根标准溶液色谱图

在空白水样中加入估计检出限 3 ~ 5 倍的亚硫酸根标准溶液,即加入 0.150 mg/L 的亚硫酸根标准溶液,重复测定 7 次,计算测定值的标准偏差(S)。由单侧 t 分布表查得,当置信水平为 99% 时,自由度 $f = n - 1 = 6$, $t = 3.143$ 。根据检出限计算公式 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1, 0.01)}$,计算得到检出限^[15]。当进样体积为 10 μL 时,亚硫酸根检出限为 0.034 mg/L。

2.5 正确度及精密度

分别对亚硫酸根质量浓度为 0.500 和 5.00 mg/L 的标准溶液以及质量浓度为 (14.1 ± 1.0) mg/L 的亚硫酸根标准物质进行测定,每种质量浓度重复测定 6 次,结果见表 2。由表 2 可见,测定结果的相对标准偏差(RSD)为 1.5% ~

2.5%,相对误差为 0.4% ~ 2.1%,说明该方法具有较高的正确度和精密度。

表 2 正确度及精密度测定结果 ($n = 6$)

项目	$\rho(\text{亚硫酸根})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	0.500	5.00	14.1 ± 1.0	
测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1	0.492	5.08	14.2
	2	0.496	5.04	14.6
	3	0.508	4.96	14.0
	4	0.500	4.92	14.6
	5	0.479	4.88	14.4
	6	0.488	5.00	15.0
平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.494	4.98	14.4	
RSD/%	2.0	1.5	2.5	
相对误差/%	1.2	0.4	2.1	

2.6 实际样品测定

分别在 2 个实际水样中进行不同质量浓度的加标回收实验,每种加标量平行测定 6 次,结果见表 3。由表 3 可见,加标回收率为 96.8% ~ 103%,加标样品测定结果的 RSD 为 2.4% ~ 4.7%,该方法在测定实际样品时能很好地进行亚硫酸根和硫酸根分离,不影响其他常规阴离子的测定,准确度较高。

表 3 实际样品测定结果 ($n = 6$)^①

项目	水样 1 加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		水样 2 加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		
	0.500	2.00	1.00	5.00	
测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1	0.558	2.12	1.54	5.71
	2	0.567	1.96	1.58	5.88
	3	0.550	2.00	1.62	5.62
	4	0.546	1.92	1.50	5.42
	5	0.567	2.04	1.54	5.79
	6	0.583	1.88	1.71	5.96
平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.562	1.99	1.58	5.73	
RSD/%	2.4	4.3	4.7	3.4	
回收率/%	102	96.8	98.3	103	

①水样 1 本底值为 0.054 mg/L,水样 2 本底值为 0.600 mg/L。

3 结语

对离子色谱法测定水中亚硫酸根方法进行了探讨和优化,选择 Metrosep A Supp 5-150 色谱柱,亚硫酸根溶液加入 0.05% 的甲醛,碳酸盐淋洗液调整为 3.2 mmol/L 的 Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L 的 NaHCO_3 + 5.0% 的丙酮混合溶液。经离子色谱检测,优化后亚硫酸根与硫酸根分离情况良好,方法

检出限为 0.034 mg/L, 标准样品测定的 RSD 为 1.5%~2.5%, 相对误差为 0.4%~2.1%, 实际样品的 RSD 为 2.4%~4.7%, 回收率为 96.8%~103%。该方法灵敏度好、精密度高、正确度好、操作简便, 适用于水中亚硫酸根的测定。

[参考文献]

- [1] 王永根, 王剑波, 包玲月, 等. 在线渗析-离子色谱法测定食品亚硫酸盐含量研究[J]. 预防医学, 2017, 29(1): 44-48.
- [2] 宋莲芳. 食品中亚硫酸盐的离子色谱法测定分析[J]. 生物技术世界, 2016(2): 57.
- [3] 李小蕾, 刘文琴, 黄冬梅, 等. 离子色谱法测定虾蟹肉中亚硫酸盐残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(3): 310-312, 315.
- [4] 褚红英. 离子色谱法对食品中亚硫酸盐含量的测定[J]. 食品安全导刊, 2018(24): 92.
- [5] 党卫红, 徐启红. 亚硫酸盐在食品加工中的应用[J]. 食品工程, 2008(3): 22-25.
- [6] 姜川, 唐旭伟, 张夏翊, 等. 离子色谱法测定燕窝中的亚硫酸盐[J]. 分析仪器, 2019(1): 114-116.
- [7] 郭晓艳, 罗晓, 宋卫得, 等. 快速蒸馏-离子色谱法测定干红葡萄酒中的亚硫酸盐含量[J]. 中国酿造, 2020, 39(3): 162-165.
- [8] 陈辰康, 藤根发, 虞雄华. 离子色谱法测定干货制品中的二氧化硫[J]. 化学世界, 2014, 4(1): 25-27.
- [9] 张会娟, 谢雅兰, 王朝亚. 测定饮用水中碘化物的含量-离子色谱法和化学法的比较[J]. 城镇供水, 2017(6): 35-38.
- [10] 蒋园园, 程海, 徐蕾. 电导和直流安培双检测器离子色谱法测定清洁水样中的碘化物[J]. 环境监控与预警, 2020, 12(2): 31-35.
- [11] 郭爱华, 王玮, 袁佗, 等. 离子色谱法同时测定饮用水中 11 种无机阴离子[J]. 化学分析计量, 2015, 24(4): 32-35.
- [12] 高岩. 离子色谱法测定 PM_{2.5} 中水溶性无机阴离子[J]. 环境与可持续发展, 2015, 40(4): 220-221.
- [13] 陈泓霖, 邱国良, 曾琴. 离子色谱法同时测定地下水中 5 种无机阴离子[J]. 广州化工, 2017, 45(7): 96-99.
- [14] 姜燕, 王元有. 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[J]. 环境监控与预警, 2021, 13(6): 28-30.
- [15] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2023 年《环境监测管理与技术》

《环境监测管理与技术》杂志是由江苏省生态环境厅主管, 江苏省环境监测中心和江苏省南京环境监测中心联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科技双月刊。本刊为全国中文核心期刊(2004)、中国科技核心期刊、中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊, 江苏省一级期刊。国内统一刊号: CN32-1418/X, 国际标准刊号: ISSN1006-2009。以从事环境管理、环境监测、环境监察和环境教学的专业技术人员、管理干部、教师及其他环境科技工作者为服务对象, 从多角度向读者介绍国内外环境保护的新成果、新技术、新动态和新经验。常设栏目有: 管理与改革、专论与综述、研究报告、调查与评价、监测技术、创新与探索等。

本刊邮发代号: 28-341, 全国各地邮局均可订阅。本刊逢双月 25 日出版, 定价为 15.00 元/期, 全年定价 90.00 元, 热忱欢迎新、老订户订阅。

联系电话: (025) 83701931

电子信箱: HJJS@chinajournal.net.cn

《环境监测管理与技术》编辑部