

森林土壤中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 测定离子色谱法研究

苏润朋

(苏伊士环境检测技术(北京)有限公司, 北京 100176)

摘要 本文将使用标准方法 LY/T 1251-1999《森林土壤水溶性盐分分析》来对森林土壤中水溶性 Cl^- 、 SO_4^{2-} 进行预处理, 得到的浸出液用离子色谱仪对森林土壤中的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 进行分析试验。通过对检出限、准确度以及精密度的测定, 检验离子色谱仪是否能满足实验室中方法 LY/T 1251-1999 检测氯离子和硫酸根, 旨在为优化多项目检测方法提供参考, 从而提升多个不同项目的效率。

关键词 离子色谱; 检出限; 准确度; 精密度

中图分类号:S714

文献标识码:A

文章编号:1007-0745(2023)08-0061-03

1 仪器概述

1.1 离子色谱仪

1. ICS-600 离子色谱仪为赛默飞世尔科技公司生产制造。其适用于样品中阴离子, 有机酸, 阳离子等的分析^[1]。

2. 30多年来国产离子色谱技术取得了显著的成就, 产品不断的升级换代, 性能也越来越好^[2]。离子色谱法作为目前我国大气、水质、土壤等生态方面环境监测中对离子和离子型化合物的主要分析方式, 近年来发展十分迅猛^[3]。离子色谱法对阴离子的分析是分析化学中的一项新突破, 由于该法具有简便、快速、选择性好、受干扰小、灵敏度高、可同时测定多组分等优点, 其应用已几乎遍及人类生活各领域中, 尤其在医药、环境科学和水质分析等方面^[4]。所以离子色谱仪法检测阴离子具有成熟的技术条件和广阔的前景。同时测定土壤中的阴离子含量, 对了解土壤污染状况和其它科研实验都有重要意义^[5-7]。

3. 分析样品前按照操作程序打开仪器和自动进样器电源, 将设备连接到电脑软件, 连接后清洗仪器设备管路, 清洗完成后关闭清洗阀门打开泵连接待泵压稳定后将抑制器开关打开调到合适的电流位置并监视基线, 等待基线稳定后可以进行样品的测定, 根据保留时间定性、峰高或峰面积定量。

1.2 水平振荡器

1. 水平振荡器为北京国环高科自动化技术研究院生产制造。

2. 打开水平振荡器开关即可调节振荡频率和震荡时间。

2 预处理方法和试剂

2.1 浸出液制备方法

用台秤准确称取通过 2mm 筛孔的风干土样 50.0g, 放入干燥的 500mL 锥形瓶中。用量筒准确加入无二氧化碳的纯水 250mL, 加塞, 振荡 3min。按土壤悬浊液是否易滤清的情况, 选用下列方法之一过滤, 以获得清亮的浸出液, 滤液用干燥锥形瓶承接。容易滤清的土壤悬浊液: 用滤纸在 7cm 直径漏斗上过滤, 或用布氏漏斗抽滤, 漏斗上用表面皿盖好, 以减少蒸发。最初的滤液常呈浑浊状, 必须重复过滤至清亮为止。较难滤清的土壤悬浊液: 用皱折的双层紧密滤纸在 10cm 直径漏斗上反复过滤。碱化的土壤和全盐量很低的粘重土壤悬浊液, 可用素瓷滤烛抽滤。如不用抽滤, 也可用离心分离, 分离出的溶液也必须清晰透明。全部滤完后, 将滤液充分摇匀, 取 10mL 样品过 0.45 μm 滤膜后上机测定。

2.2 试剂

试剂用水为去离子水。碳酸钠和碳酸氢钠由阿法埃莎化学有限公司购得。

3 实验步骤

3.1 样品预处理

依据浸出液方法进行制备。

3.2 标准曲线的配置

3.2.1 Cl^- 标准曲线的配置

取 10.0mL 氯离子标准溶液 (1000mg/L) 到 50mL 容量瓶加去离子水定容至标线, 摆匀, 此中间溶液为 200mg/L, 分别取 0.00, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 20.0mL 到 100.0mL 容量瓶加去离子水定容至标线摇匀, 配制成氯离子含

量分别为0.00, 2.00, 4.00, 10.0, 20.0, 40.0mg/L的标准曲线。

3.2.2 SO_4^{2-} 标准曲线的配置

取2.0mL硫酸根标准溶液(5000mg/L)到50mL容量瓶加去离子水定容至标线, 摆匀, 此中间溶液为200mg/L, 分别取0.00, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 20.0mL到100.0mL容量瓶加去离子水定容至标线摇匀, 配制成硫酸根含量为0.00, 2.00, 4.00, 10.0, 20.0, 40.0mg/L的标准曲线。

4 测定结果

4.1 计算公式

4.1.1 水溶性氯化物

$$\text{水溶性氯化物 (g/kg)} = \frac{c \times V}{m \times 1000}$$

式中:

C——仪器测定的氯离子浓度, mg/L。

V——浸出液的体积, mL。

M——样品的称取质量, g。

1000——浸出液由mL到L的换算系数。

4.1.2 水溶性硫酸根

$$\text{水溶性硫酸根 (g/kg)} = \frac{c \times V}{m \times 1000}$$

式中:

C——仪器测定的硫酸根浓度, mg/L。

V——浸出液的体积, mL。

M——样品的称取质量, g。

1000——浸出液由mL到L的换算系数。

4.2 分析四倍检出限空白加标样品的结果

通过向空白中加入4倍检出限的浓度值, 计算7次平行测定的标准偏差, 以下公式计算方法检出限:

$$\text{MDL} = t(n-1, 0.99) \times S$$

式中:

MDL——方法检出限。

N——样品的平行测定次数。

S——n次测定的标准偏差。

其中, 当自由度为n-1, 置信度为99%时t值可参考表1取值。

表1 t值表

平行测定次数(n)	自由度(n-1)	t(n-1, 0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

4.2.1 土壤水溶性氯离子的检出限结果

氯离子加标的7次结果分别是0.875mg/L、0.795mg/L、0.721mg/L、0.825mg/L、0.724mg/L、0.762mg/L、0.841mg/L, 计算后值分别为0.0044g/kg、0.0040g/kg、0.0036g/kg、0.0041g/kg、0.0036g/kg、0.0038g/kg、0.0042g/kg。计算后的土壤水溶性氯离子检出限为0.0009g/kg, 优于方法的检出限。

4.2.2 土壤水溶性硫酸根的检出限结果

硫酸根加标的7次结果分别是0.812mg/L、0.871mg/L、0.834mg/L、0.782mg/L、0.729mg/L、0.864mg/L、0.742mg/L, 计算后值分别为0.0041g/kg、0.0044g/kg、0.0042g/kg、0.0039g/kg、0.0036g/kg、0.0043g/kg、0.0037g/kg。计算后的土壤水溶性硫酸根检出限为0.0009g/kg, 优于方法的检出限。

4.3 分析准确度结果

1. 土壤有效态标准物质 ASA-12 (认定值与不确定度: 氯离子0.030±0.004g/kg; 硫酸根0.118±0.010g/kg), 离子色谱仪的氯离子和硫酸根6次结果分别为5.85mg/L、5.92mg/L、5.73mg/L、5.68mg/L、5.84mg/L、5.81mg/L和23.1mg/L、23.8mg/L、22.7mg/L、22.5mg/L、23.4mg/L、22.8mg/L, 计算后值分别为0.029g/kg、0.030g/kg、0.029g/kg、0.028g/kg、0.029g/kg、0.029g/kg和0.116g/kg、0.119g/kg、0.114g/kg、0.113g/kg、0.117g/kg、0.114g/kg。土壤有效态标准物质 GBW07494 (认定值与不确定度: 氯离子0.013±0.003g/kg; 硫酸根0.066±0.005g/kg), 离子色谱仪的氯离子和硫酸根6次结果分别为2.74mg/L、2.43mg/L、2.53mg/L、2.56mg/L、2.48mg/L、2.45mg/L和12.8mg/L、12.6mg/L、12.9mg/L、13.2mg/L、12.5mg/L、13.5mg/L, 计算后值分别为0.012g/kg、0.012g/kg、0.013g/kg、0.013g/kg、0.012g/kg、0.012g/kg和0.064g/kg、0.063g/kg、0.065g/kg、0.066g/kg、0.063g/kg、0.068g/kg。测定的结果均在标准物质的不确定度范围内。

2. 取某一地块的土壤进行实际样品分析, 同时对其进行加标分析。此地块的氯离子和硫酸根仪器结果分别为8.6mg/L、14.3mg/L, 计算后为0.043g/kg、0.072g/kg。对样品分别加入2.5mg的氯离子和硫酸根, 测得仪器数据为18.2mg/L、23.9mg/L, 计算后为0.091g/kg、0.120g/kg。氯离子和硫酸根回收率分别为95.6%、96.0%。

4.4 精密度测试的结果

分别取1.0mL、2.5mL、10mL、25mL的氯化物标液(1000mg/L), 0.20mL、0.50mL、2.0mL、5.0mL的硫酸根标液(5000mg/L)到4个50mL的容量瓶中用纯水定容, 得到氯离子

和硫酸根浓度分别为 20.0mg/L、50.0mg/L、200mg/L、500mg/L 的溶液。

测得的氯离子 20.0mg/L 浓度点的结果为 21.4mg/L、21.0mg/L、20.4mg/L、19.6mg/L、19.8mg/L、20.4mg/L，计算后的值为 0.301cmol/kg、0.296cmol/kg、0.287cmol/kg、0.276cmol/kg、0.279cmol/kg、0.286cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 3.37%。氯离子 50.0mg/L 浓度点的结果为 50.3mg/L、51.6mg/L、52.4mg/L、49.5mg/L、50.2mg/L、48.6mg/L，计算后的值为 0.708cmol/kg、0.727cmol/kg、0.738cmol/kg、0.697cmol/kg、0.707cmol/kg、0.685cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 2.74%。氯离子 200mg/L 浓度点的结果为 212mg/L、196mg/L、205mg/L、197mg/L、207mg/L、203mg/L，计算后的值为 2.986cmol/kg、2.761cmol/kg、2.887cmol/kg、2.775cmol/kg、2.915cmol/kg、2.859cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 2.99%。氯离子 500mg/L 浓度点的结果为 513mg/L、508mg/L、519mg/L、506mg/L、517mg/L、501mg/L，计算后的值为 7.225cmol/kg、7.155cmol/kg、7.310cmol/kg、7.127cmol/kg、7.282cmol/kg、7.056cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 1.35%。

测得的硫酸根 20.0mg/L 浓度点的结果为 20.3mg/L、20.9mg/L、20.4mg/L、19.5mg/L、19.7mg/L、19.2mg/L，计算后的值为 0.211cmol/kg、0.218cmol/kg、0.213cmol/kg、0.203cmol/kg、0.205cmol/kg、0.200cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 3.19%。硫酸根 50.0mg/L 浓度点的结果为 49.8mg/L、51.8mg/L、50.6mg/L、49.1mg/L、52.1mg/L、50.3mg/L，计算后的值为 0.519cmol/kg、0.540cmol/kg、0.527cmol/kg、0.511cmol/kg、0.543cmol/kg、0.524cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 2.28%。硫酸根 200mg/L 浓度点的结果为 203mg/L、209mg/L、196mg/L、194mg/L、212mg/L、202mg/L，计算后的值为 2.115cmol/kg、2.177cmol/kg、2.042cmol/kg、2.021cmol/kg、2.208cmol/kg、2.104cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 3.47%。硫酸根 500mg/L 浓度点的结果为 506mg/L、498mg/L、502mg/L、508mg/L、496mg/L、511mg/L，计算后的值为 5.271cmol/kg、5.188cmol/kg、5.229cmol/kg、5.292cmol/kg、5.167cmol/kg、5.323cmol/kg，相对标准偏差 (RSD) 为 1.16%。

5 结果分析

5.1 准确度

通过对土壤有效态标准物质 ASA-12 和 GBW07494 的分析，从实验中离子色谱仪对于氯离子和硫酸根的测定结果来看，6 次平行测定均在标准物质的不确定度

范围内，同时实际样品回收率也较好，所以其用于测定森林土壤中水溶性氯离子和硫酸根有较好的准确度。

5.2 精密度

从实验结果来看，氯离子在 20.0mg/L、50.0mg/L、200mg/L、500mg/L 浓度下测得的相对标准偏差分别为 3.37%、2.74%、2.99%、1.35%，硫酸根在 20.0mg/L、50.0mg/L、200mg/L、500mg/L 浓度下测得的相对标准偏差分别为 3.19%、2.28%、3.47%、1.16%，都具有较好的精密度。

6 总结

从本论文实验数据结果来看，通过用离子色谱仪测定土壤水溶性氯离子和硫酸根的数据结果具有较好的检出限、精密度和准确度，可以满足 LY/T 1251-1999《森林土壤水溶性盐分分析》测定森林土壤中水溶性 Cl^- 、 SO_4^{2-} 标准需求。

综上所述，离子色谱仪可以用来测定森林土壤中的 Cl^- 、 SO_4^{2-} ，即可以通过离子色谱仪测定氯离子和硫酸根来解决方法中每个离子需要单独测定需要花费更多时间、测定方法繁琐的问题，从而提升测定样品的效率，同时节约了购买其它试剂的成本。从实验中可以看到，通过一些自动化的仪器可以将人工常规测定的项目进行整合，从而提升实验室中样品测定的效率，节约测定的成本。

参考文献：

- [1] 金朝辉. 环境检测 [M]. 天津：天津大学出版社, 2007.
- [2] 张经华, 朱新勇, 吴爱华主编. 我国离子色谱仪发展 30 年回顾 [M]. 北京：北京科学技术出版社, 2017.
- [3] 朱岩. 离子色谱原理及其应用 [M]. 杭州：浙江大学出版社, 2022.
- [4] 牟世芳, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 (第二版) [M]. 北京：化学工业出版社, 2005.
- [5] 王祖伟, 戈良朋, 高文燕, 等. 碱性土壤盐化过程中阴离子对土壤中镉有效态和植物吸收镉的影响 [J]. 生态学报, 2012(23):7512-7518.
- [6] 邢维芹, 王亚利, Kirk G Scheckel, 等. 不同阴离子对水溶性磷酸盐稳定污染土壤中重金属的影响 [J]. 环境科学学报, 2013(10):2814-2820.
- [7] 李广之, 陈银节, 尹红军, 等. 近地表土壤中可溶态阴离子的石油地质意义 [J]. 物探与化探, 2011(02):198-202.