

离子色谱法同时测定土壤中 7 种水溶性阴离子

柳玲 王浩 赵伟欣

(陕西省环境科学研究院 陕西省环境保护水土污染与修复重点实验室, 西安 710061)

摘要 利用 ECO-IC 离子色谱仪,选择 A5-250 阴离子分离柱及 A5 保护柱,采用化学抑制器降低背景电导率,电导检测器检测。通过对流动相比及进样量等色谱条件进行改进优化,采用 4.5 mmol/L Na_2CO_3 和 1.2 mmol/L NaHCO_3 混合溶液为流动相,流速为 0.7 mL/min,进样量为 25 μL 时,以标准色谱图各组分保留时间定性,色谱峰面积外标法定量,建立了一种快速准确的离子色谱法在 13 min 内同时测定土壤中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 7 种阴离子含量的方法,方法线性相关性好($r>0.999$)、检出限低(0.14~1.84 mg/kg)、精密度高(0.47%~4.6%),有证标准物质测定结果在其标准值范围内,测量结果相对误差为-8.3%~7.9%,加标回收率为 89.0%~108%,方法简单、快速、准确,适合批量土壤样品中阴离子的检测,具有重要的应用价值。

关键词 离子色谱法;水溶性阴离子;土壤样品

中图分类号: O657.7⁺5 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2024)12-1676-09

Simultaneous Determination of 7 Kinds of Water-soluble Anions in Soil by Ion Chromatography

LIU Ling, WANG Hao, ZHAO Weixin

(Shaanxi Academy of Environmental Sciences, Key Laboratory of Soil and Water Pollution and Restoration of Environmental Protection, Xi'an, Shaanxi 710061, China)

Abstract The A5-250 anion separation column and A5 protection column were selected, the chemical repressor was used to reduce the background conductivity, and the conductance detector was used to detect by ECO-IC ion chromatograph. By improving the chromatographic conditions such as flow matching ratio and injection volume, 4.5 mmol/L Na_2CO_3 and 1.2 mmol/L NaHCO_3 were mixed as the eluent. The flow rate was 0.7 mL/min, and the injection volume was 25 μL . The retention time of each component was qualitatively determined by standard chromatogram and quantified by external standard method of chromatographic peak area. Based on the above, a rapid and accurate ion chromatography method was developed for the simultaneous determination of seven soluble anion content in the soil (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-}) within 13 min. It was well relevant ($r>0.999$), low limit (0.14—1.84 mg/kg), and high precision (0.47%—4.6%). The results of the certified standard substances were within confidence interval. The relative error range were -8.3%—7.9%, and the recoveries were 89.0%~108%. This method is simple, rapid and accurate, and is suitable for the detection of anions in soil samples.

Keywords ion-chromatography; soluble anion; soil sample

收稿日期: 2024-01-28 修回日期: 2024-05-11

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2021ZDLSF05-05)

作者简介: 柳玲, 女, 高级工程师, 主要从事土壤污染植物修复研究。E-mail: nxliuling@126.com

引用格式: 柳玲, 王浩, 赵伟欣. 离子色谱法同时测定土壤中 7 种水溶性阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(12): 1676-1684.

LIU Ling, WANG Hao, ZHAO Weixin. Simultaneous Determination of 7 Kinds of Water-soluble Anions in Soil by Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(12): 1676-1684.

土壤水溶性盐是盐碱土的一个重要属性,可影响种子发芽和作物生长,同一浓度的不同盐分对作物的危害程度也不一样。对土壤水溶性盐的分析可以了解土壤的水盐动态,为盐碱土分类和利用提供改良的依据。土壤中阴离子是土壤水溶性盐的重要组成部分,在干旱、半干旱地区盐渍化土壤主要以水溶性的氯化物和硫酸盐为主^[1]。研究表明,土壤中可溶性无机阴离子的含量与土壤的理化性质和人类活动影响因素有关,涉及农业土壤阴离子主要为 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ^[2],墓葬土壤阴离子主要包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ^[3]。水溶性盐作为土壤必测指标,主要涉及了硫酸根和氯根及碳酸根离子。目前,传统的测定水溶性阴离子的方法主要有电极法、重量法、电位滴定法、气相分子吸收光谱法和分光光度法^[4-7],氟离子采用离子选择电极法,电极易污染,测定值准确度不高。重量法、滴定法和分光光度法分析过程复杂耗时、易受干扰,对操作人员水平要求也较高,同时消耗大量的药品和试剂,也容易造成环境二次污染。因此,建立并推广高效环保的土壤阴离子检测方法十分重要。离子色谱法(Ion chromatography,以下简称 IC 法)具有操作方便、选择性好、灵敏度高、准确度好、前处理简单,可同时分离测定多种离子等优点,已在环境监测、食品、生命科学等领域得到广泛应用^[8-9]。IC 法在水质和环境空气监测方面已有成熟的行业标准方法,在土壤监测方面还尚未建立标准方法,但已有土壤检测方面相关研究文献报道^[10-11]。因此,准确快速分析土壤中阴离子含量及其质量浓度变化,可为土壤阴离子检测及监测方法标准体系的建立提供技术支撑,也为指导农业生产科学合理施肥及防止土壤环境污染提供理论依据。

本研究选用 A5-250 阴离子分离柱,采用碳酸钠和碳酸氢钠混合溶液等度洗脱,通过筛选合适的前处理方法及优化离子色谱分析条件,以实现不同样品中阴离子的高精度检测。建立的检测方法可同时快速测定不同土壤中 7 种阴离子,该方法适用范围广、前处理简单、多组分同时测定,检测速度快、灵敏度高、无二次污染,是土壤阴离子分析的首选方法,可为快速准确分析土壤中的阴离子提供方法依据,也为土壤阴离子监测标准体系的建立提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

ECO-IC 离子色谱仪(瑞士万通),阴离子分离柱(Metrosep A Supp 5-250/4.0),保护柱(Metrosep A

Supp 5 Guard/4.0),MSMII 化学抑制器,863 自动进样器。HZQ-X500 大型恒温振荡器,23ZHK 低温离心机,KQ-300DE 数控超声波清洗器,ME204 万分之一天平,Milli-Q Reference 超纯水仪(电阻率 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

阴离子标准溶液 F^- (500 mg/L,101719)、 Cl^- (500 mg/L,101818)、 NO_2^- (100 mg/L,103316)、 NO_3^- (500 mg/L,102124)、 PO_4^{3-} (500 mg/L,102822)、和 SO_4^{2-} (5 000 mg/L,102008)均购自生态环境部标准物质研究所, Cl^- 和 SO_4^{2-} 标准物质 GBW07493、GBW07494、GBW07495、GBW07496 均购自陕西省地质矿产实验研究有限公司,ASA14、ASA16 均为农业农村部环境质量监督检验测试中心产品, Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、浓硫酸、溴化钾均为优级纯;IC-RP 预处理柱、 C_{18} 预处理柱(Thermo Fisher);石英砂,国产一次性医用注射器(10 mL), $0.22 \mu\text{m}$ 的水相过滤头。

1.2 离子色谱条件

以 $4.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 和 $1.2 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 混合溶液为淋洗液等度洗脱,进样量为 $25 \mu\text{L}$,流速为 0.7 mL/min ,柱压 9.05 MPa , 50 mmol/L 硫酸抑制器再生液,通过化学抑制器降低背景电导,提高信噪比,利用抑制型电导检测器检测。

1.3 样品的前处理

分析所用实际样品均为自然风干,研磨全部过 2 mm 孔径的尼龙筛,混合均匀的试样。供试土壤标准样品直接取样分析,其基本性质见表 1。样品的前处理参照标准^[4]和文献^[1]相关方法并稍做改进^[12],称取 5.0 g 土壤样品于 100 mL 塑料离心管中,加入纯水 50 mL ,放置过夜, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 210 r/min 振荡提取 10 min , $3 000 \text{ r/min}$ 离心 15 min ,取上清液过滤处理后进样分析。对较干净的样品提取液只需要用 $0.22 \mu\text{m}$ 水相过滤头过滤后直接进样分析;对含有机大分子物质的土壤样品提取液用 IC-RP 预处理柱或 C_{18} 预处理柱串联 $0.22 \mu\text{m}$ 水相过滤头过滤;对含有较高金属元素的样品提取液需用 IC-H 预处理柱串联 $0.22 \mu\text{m}$ 水相过滤头过滤。所有滤液均在选择优化后的仪器最佳色谱条件下进样分析。IC-RP 预处理柱使用前需用 5 mL 甲醇以 4 mL/min 的流速通过活化处理,再用 10 mL 纯水以 4 mL/min 的流速清洗,将小柱平放 20 min 备用^[13-14]。所有样品均用聚乙烯瓶于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏,避光保存。同时除不加样品外,其他步骤同样品分析做两个空白实验。

表 1 供试土壤标准样品基本性质
Table 1 Basic properties of soil standard samples for test

Physicochemical property	ASA-16 Henan Fluvo-aquic soils	ASA-14 Heilongjiang black soils	GBW07493 Shannxi Lou soils	GBW07495 Ningxia cumulated irrigated soils	GBW07496 Gansu irrigated desert soils	ASA5b-CZ Jiangxi red soils
pH value	8.32±0.08	6.54±0.03	8.44±0.05	8.34±0.07	8.50±0.06	5.09±0.07
Organic carbon(OC)/(g·kg ⁻¹)	8.4±0.8	46.0±1.5	16.5±0.2	9.9±0.8	17.1±0.7	5.3±0.4
Cation exchange capacity (CEC)/ (cmol(+)·kg ⁻¹)	12.8±0.5	29.3±1.1	13.2±1.3	10.5±0.7	9.4±0.7	10.5±0.9
c(Cl)/(mg·kg ⁻¹)	36±5	30±4	21±8	38±4	37±5	40±10
c(SO ₄ ²⁻)/(mg·kg ⁻¹)	144±5	118±10	96±15	410±50	200±20	67±6
c(Na ⁺)/(mg·kg ⁻¹)	70±3	72±3	51±5	99±8	57±5	61±5
c(K ⁺)/(mg·kg ⁻¹)	21±3	22±3	112±15	123±8	117±7	16±2
c(Ca ²⁺)/(mg·kg ⁻¹)	151±9	101±6	210±20	380±20	260±20	14±3
c(Mg ²⁺)/(mg·kg ⁻¹)	18±2	22±2	40±5	84±8	53±6	2.7±0.6
Total water soluble salt/(g·kg ⁻¹)	1.03±0.09	1.15±0.26	12±0.4	2.62±0.20	1.43±0.16	0.33±0.08

1.4 上机分析

使用溴化钾配制 Br⁻ 标准溶液,其他离子使用市售标准溶液按比例稀释配制离子色谱专用标准混合使用液,将标准使用液按比例稀释配制离子色谱不同浓度梯度标准工作液。用标准溶液的浓度对相应的测量响应值绘制标准工作曲线,待各离子校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 时^[15],将土壤样品提取液分别装入 863 自动进样管中,启动色谱仪,待基线平稳后进样分析。以各离子色谱峰的保留时间与对应离子标准物质的保留时间对照定性,峰面积外标法定量。同时做空白实验。

2 结果与分析

2.1 淋洗液浓度的优化

对流动相配比进行改进优化,采用 3.2 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.0 mmol/L NaHCO₃ (a)、4.8 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.6 mmol/L NaHCO₃ (b) 及 4.5 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.2 mmol/L NaHCO₃ (c) 作为淋洗液,对

7 种阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻)多元素混合标准使用液进行分析。实验结果表明,当进样量为 25 μL,淋洗液流速为 0.7 mL/min 时,流动相中 Na₂CO₃ 与 NaHCO₃ 的配比对分析结果影响较大。在(a)淋洗液条件下,需要 18 min 完成 7 种阴离子全分析(图 1)。用(b)淋洗液进行淋洗,在 12 min 内可完成 7 种阴离子全分析,分析用时最短,但 NO₃⁻ 和 PO₄³⁻ 两种离子不能完全分离呈 M 型,NO₃⁻ 和 PO₄³⁻ 两种离子的分离度不理想,影响其准确定量(图 2)。采用(c)淋洗液时,可以使 7 种阴离子能够在 13 min 内达到很好的分离,同时提高了分析效率(图 3)。采用 4.5 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.2 mmol/L NaHCO₃ 混合溶液作为流动相,在进样量为 25 μL,淋洗液流速为 0.7 mL/min 条件下,各阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、和 SO₄²⁻)的保留时间分别为 3.49、4.71、5.21、6.26、9.01、10.27 和 11.88 min,在 13 min 内可使 7 种阴离子标准物质色谱峰完全快速分离,达到准确定量的效果,也提高了分析效率。

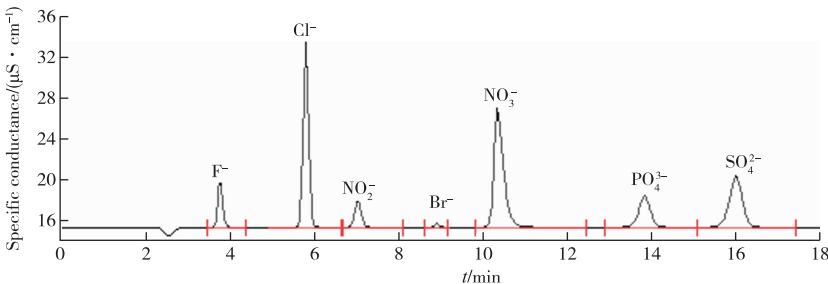


图 1 3.2 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.0 mmol/L NaHCO₃ (a) 淋洗液 7 种阴离子标准色谱图
Figure 1 Standard chromatograms of the 7 kinds of soluble anions in
3.2 mmol/L Na₂CO₃ and 1.0 mmol/L NaHCO₃ (a) eluents.

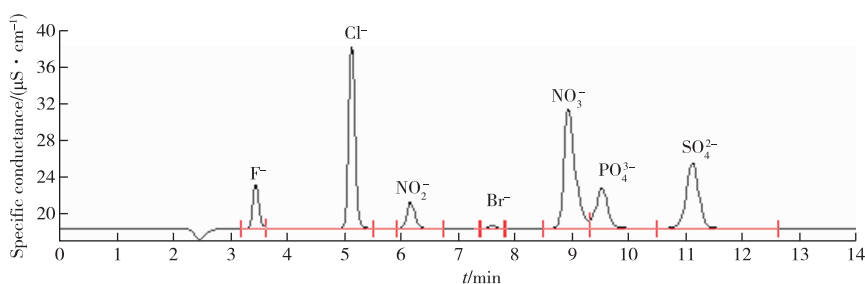


图 2 4.8 mmol/L Na_2CO_3 和 1.6 mmol/L NaHCO_3 (b) 淋洗液 7 种阴离子标准色谱图

Figure 2 Standard chromatograms of the 7 kinds of soluble anions in

4.8 mmol/L Na_2CO_3 and 1.6 mmol/L NaHCO_3 (b) eluents.

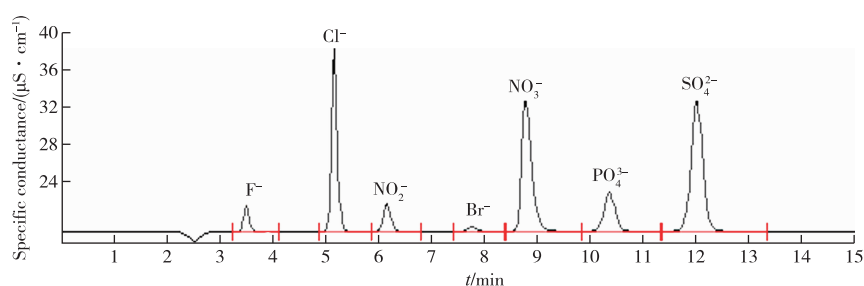


图 3 4.5 mmol/L Na_2CO_3 和 1.2 mmol/L NaHCO_3 (c) 淋洗液 7 种阴离子标准色谱图

Figure 3 Standard chromatograms of the 7 kinds of soluble anions in

4.5 mmol/L Na_2CO_3 and 1.2 mmol/L NaHCO_3 (c) eluents.

2.2 提取条件的选择

水溶性阴离子最经典的提取方式为用土水比为 1:5 的纯水振荡提取 3 min 后过滤,用该滤液再进行分析^[4,16]。因浸提时土水比例和浸提时间对盐分的浸出量都有一定的影响,尤其是土水比对阴离子的提取影响较大^[17],因此,选择适当的浸提条件确保测定结果的准确性尤为重要。本实验先后采用不同土水比(1:5、1:10、1:15)^[1,4,12],选择用振荡提取和超声提取两种提取方式分别对 4 种土壤标准物质(ASA-16、ASA-14、GBW07495、GBW07496)提取时间为 3、10、20 min 进行提取分析,结果发现在相同土水比和相同提取时间的条件下,两种提取方式下有证标准物质测试值均在参考范围内,振荡提取测定结果相对误差更小。因此,本实验选择采用振荡提取的方式。在振荡 3 min 提取前处理条件下,发现在不同土水比的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 测定结果均在其参考范围内,1:10 土水比条件下, Cl^- 和 SO_4^{2-} 的测定结果相对误差分别为 2.7%~7.9%和 -3.0%~-4.9%,其相对误差均小于 1:5 和 1:15 的测定范围。通过比较在土水比 1:10 的条件下,发现不同振荡提取时间中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 测定结果均在参考

范围内,但其振荡提取 10 min 的测定结果相对误差范围分别为 -3.3%~7.9%和 -0.7%~-3.4%,误差较小,说明在该条件下检测准确度较高(表 2)。因此选择提取时间为 10 min。综上,本实验最佳提取土水比为 1:10,振荡提取时间为 10 min。

2.3 提取液前处理方法的选择

土壤样品浸提液前处理方法的选择对分析结果也有一定影响。基体复杂的样品有可能沾污离子色谱柱从而降低柱效,影响分辨率,导致目标离子色谱峰畸形以及出现基线波动等问题,最终降低分析方法的灵敏度,影响样品测定结果的准确性^[18-19]。IC 样品的前处理方法之一,即固相萃取是国内外离子色谱样品前处理应用最广泛的一种方法^[20-22]。目前固相微萃取法用于离子色谱中更为方便,而且一个固相微萃取柱(SPE)可以多次使用,降低分析成本。当复杂基体的稀释样品中其他离子质量浓度大于 1 mg/L 时,用 SPE 小柱进行处理可以达到保护色谱体系的目的。样品中颗粒物及疏水性化合物尤其是不饱和化合物和芳香化合物用 IC-RP 预处理柱或 C_{18} 预处理小柱进行处理,过渡金属离子可用 IC-H 进行处理^[23]。

表 2 不同提取条件下土壤标准物质测定结果

Table 2 The results of soil reference material determination under different extraction conditions

Reference material number	Standard values/ (mg · kg ⁻¹)		Ratio of soil to water/ (g · mL ⁻¹)	Oscillating 3 min measured value/ (mg · kg ⁻¹)				Oscillation time/ min	Soil-water ratio (1 : 10) measured value/ (mg · kg ⁻¹)			
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		Cl ⁻	Relative error/%	SO ₄ ²⁻	Relative error/%		Cl ⁻	Relative error/%	SO ₄ ²⁻	Relative error/%
ASA-16	36±5	144±5	1 : 5	33	-8.3	134	-6.9	5	33	-8.3	139	-3.5
			1 : 10	35	-2.8	137	-4.9	10	38	5.6	140	-2.8
			1 : 15	34	-5.6	139	-3.5	20	38	5.6	141	-2.1
ASA-14	30±4	118±10	1 : 5	27	-10	108	-8.5	5	28	-6.7	110	-6.8
			1 : 10	29	-3.3	114	-3.4	10	29	-3.3	114	-3.4
			1 : 15	31	3.3	111	-5.9	20	31	3.3	113	-4.2
GBW07495	38±4	410±50	1 : 5	40	5.3	392	-4.4	5	40	5.3	396	-3.4
			1 : 10	41	7.9	396	-3.4	10	41	7.9	407	-0.7
			1 : 15	41	7.9	395	-3.7	20	41	7.9	405	-1.2
GBW07496	37±5	200±20	1 : 5	34	-8.1	190	5.0	5	39	5.4	191	-4.5
			1 : 10	38	2.7	194	-3.0	10	39	5.4	194	-3.0
			1 : 15	40	8.1	192	-4.0	20	40	8.1	190	-5.0

2.4 方法效能参数评价

2.4.1 相关系数及检出限

将混合标准使用液用纯水稀释成不同质量浓度的标准系列,在已优化的色谱分离条件下进行分析,以各阴离子的质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线,7 种阴离子中标准曲线方程相关系数 r 见表 3。

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168—2020)进行检出限实验,准确称取 5 g 石英砂代替土壤样品,以曲线最低浓度点浓度平行加标 7 个样品,同时不加标液做两个空白,并对所有样品与土壤样品相同方法进行前处理,在最佳色谱条件下分析,根据方法检出限 $(MDL) = t \times S$, $t = 2.896$,计算实验室方法检出限 MDL ,以 4 倍的

MDL 作为测定下限,具体见表 3。

由表 3 可知,7 种阴离子相关系数 r 为 0.999 3~0.999 9,相关系数 r 均大于 0.999,具有较高的曲线相关系数,方法线性较好。检出限为 0.14~1.84 mg/kg,测定下限为 0.56~7.36 mg/kg,IC 法具有较低的检出限与测定下限。

2.4.2 方法精密度验证

采用本实验筛选的最佳色谱条件和提取条件(土水比为 1 : 10),对不同质量浓度的 3 个标准样品(GBW07493—样品 1、GBW07495—样品 2、ASA16—样品 3)分别平行测定 6 次,计算 7 种阴离子测定结果的平均值和相对标准偏差,以验证方法精密度(表 4)。7 种阴离子的相对标准偏差(RSD)为 0.47%~4.6%,方法精密度好。

表 3 水溶性阴离子相关系数及检出限

Table 3 Soluble anion correlation coefficient and detection limit

Anion	Standard series mass concentration/(mg · L ⁻¹)						Linear equation	Coefficient of association r	Detection limit/ (mg · kg ⁻¹)	Lower limit of determination/ (mg · kg ⁻¹)
	1	2	3	4	5	6				
F ⁻	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	$y=0.3361x+0.0109$	0.999 6	0.29	1.16
Cl ⁻	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	40.0	$y=0.3018x-0.2375$	0.999 8	1.84	7.36
Br ⁻	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	$y=0.0966x-0.0007$	0.999 9	0.14	0.56
NO ₂ ⁻	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	$y=0.5045x-0.0127$	0.999 7	0.15	0.60
NO ₃ ⁻	0.5	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0	$y=0.7012x-0.2178$	0.999 6	0.21	0.84
PO ₄ ³⁻	0.5	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0	$y=0.2100x-0.0111$	0.999 7	0.22	0.88
SO ₄ ²⁻	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	80.0	$y=0.2123x-0.2615$	0.999 3	0.76	3.04

表 4 样品精密度测定

Table 4 Sample precision determination

Number of samples	Anion	Determination value/(mg · kg ⁻¹)						Measured value/(mg · kg ⁻¹)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
Sample 1	F ⁻	21.5	21.5	21.8	21.2	21.3	21.5	21.4±0.24	1.1
Sample 2		11.8	12.2	11.4	11.8	12.1	12.2	11.9±0.33	2.8
Sample 3		9.51	9.62	9.56	9.66	9.48	10.2	9.68±0.30	3.1
Sample 1	Cl ⁻	18.9	20.0	19.9	19.5	21.0	20.6	20.0±0.64	3.2
Sample 2		39.5	40.6	41.4	41.4	41.7	41.8	41.1±0.48	1.2
Sample 3		36.8	37.5	40.1	37.1	37.8	40.0	38.2±1.42	3.7
Sample 1	NO ₂ ⁻	3.14	3.26	3.52	3.63	3.67	3.54	3.46±0.16	4.6
Sample 2		0.380	0.380	0.360	0.380	0.370	0.400	0.380±0.02	3.9
Sample 3		0.690	0.719	0.720	0.730	0.720	0.680	0.710±0.02	2.7
Sample 1	Br ⁻	0.410	0.440	0.420	0.410	0.410	0.410	0.416±0.01	3.1
Sample 2		0.430	0.480	0.460	0.450	0.460	0.450	0.450±0.01	2.7
Sample 3		0.570	0.580	0.610	0.570	0.590	0.590	0.585±0.02	2.6
Sample 1	NO ₃ ⁻	14.2	14.4	14.9	14.6	13.9	14.2	14.4±0.37	2.5
Sample 2		115	119	120	119	120	119	119±0.55	0.47
Sample 3		6.30	6.57	6.86	6.29	6.32	6.37	6.45±0.24	3.7
Sample 1	PO ₄ ³⁻	3.76	3.75	3.75	3.73	3.68	3.68	3.72±0.04	0.95
Sample 2		5.41	5.44	5.54	5.52	5.44	5.53	5.48±0.05	0.88
Sample 3		-	-	-	-	-	-	-	-
Sample 1	SO ₄ ²⁻	87.2	89.7	89.3	87.6	86.2	86.4	87.8±1.65	1.9
Sample 2		387	402	399	386	401	402	396±6.95	1.8
Sample 3		139	139	147	140	139	140	141±3.25	2.3

2.4.3 方法正确度

采用本实验筛选的最佳色谱条件和提取条件(土水比为 1 : 10),对 6 个标准样(GBW07493、GBW07495、GBW07496、ASA14、ASA16、ASA-5b-CZ) 分别平行测定 6 次,求出 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的测定均值及相对误差,以验证方法的正确度。由表 5 可知,6 个标准品中 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的测定结果均在标准值参考范围内,其相对误差分别为-4.8%~7.9%和-8.3%~1.2%,均在±10%的要求范围内^[24],测定结果准确。

表 5 有证标准物质测试结果

Table 5 The results of certified reference substance

Anion	Reference material number	Standard values/(mg · kg ⁻¹)	Reference range/(mg · kg ⁻¹)	Standard material measurement mean/(mg · kg ⁻¹)	Relative error/%
Cl ⁻	GBW07493	21	13—29	20	-4.8
	GBW07495	38	34—42	41	7.9
	GBW07496	37	32—42	39	5.4
	ASA-14	30	26—34	29	-3.3
	ASA-16	36	31—41	38	5.6
	ASA-5b-CZ	40	30—50	34	0.7
SO ₄ ²⁻	GBW07493	96	81—111	88	-8.3
	GBW07495	410	360—460	396	-3.4
	GBW07496	200	198—220	194	-3.0
	ASA-14	118	108—128	114	-3.4
	ASA-16	144	139—149	141	-2.1
	ASA-5b-CZ	67	61—73	60	1.2

按照实验方法,选用 2 个不同的土壤样品,分别加入不同量的 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 标准溶液,按照样品前处理方法进行处理分析,计算加标回收率。由表 6 可知,该方法的加标回收率在 89.0%~108%,方法可靠性高,可满足土壤样品中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 7 种阴离子的测定。

2.4.4 实际样品分析

分别对 4 个实际土壤样品(耕地土壤、林地土壤、企业用地土壤和设施菜地土壤),按照样品前处

理方法进行处理,对土壤样品中 7 种阴离子在最佳色谱条件下进行了定性与定量分析,每个样品分别做 6 个平行样,计算各离子测定结果的均值及标准

偏差 RSD,验证测试方法的精密度及重复性,同时计算各离子保留时间的 RSD,验证方法的稳定性,结果见表 7。

表 6 加标回收结果

Table 6 The results of recovery added standard

Anion	1# arable soil				Greenhouse vegetable soil			
	Estimated value/ (mg · L ⁻¹)	Additive quantity/ (mg · L ⁻¹)	Totalestimated value/ (mg · L ⁻¹)	Recoveries/ %	Estimated value/ (mg · L ⁻¹)	Additive quantity/ (mg · L ⁻¹)	Totalestimated value/ (mg · L ⁻¹)	Recoveries/ %
F ⁻	2.03	2	3.91	94.0	0.7	1	1.59	89.0
Cl ⁻	8.91	10	18	90.9	19.4	20	40.1	104
NO ₂ ⁻	0.1	0.2	0.31	105	0.03	0.1	0.12	90.0
Br ⁻	-	0.2	0.19	95.0	0.04	0.1	0.13	90.0
NO ₃ ⁻	6.3	10	15.3	90.0	1.27	2	3.14	93.5
PO ₄ ³⁻	0.39	0.5	0.92	106	-	0.5	0.54	108
SO ₄ ²⁻	6.31	10	15.8	94.9	37.6	30	65.5	93.0

表 7 实际样品测试结果

Table 7 The results of practical soil samples

Anion	2# arable soil		Forest soil		Industrial enterprise soil		Greenhouse vegetable soil		Mean value of retention time/ min	RSD/ %
	Measured value/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/ %	Measured value/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/ %	Measured value/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/ %	Measured Value/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/ %		
F ⁻	4.93±0.02	4.47	2.31±0.11	4.77	3.04±0.10	3.40	3.39±0.06	1.63	3.46	0.070
Cl ⁻	28.4±0.16	0.55	10.7±0.03	0.24	16.4±0.76	4.61	97.6±0.51	0.52	5.19	0.090
Br ⁻	-	-	-	-	-	-	0.17±0.01	2.71	7.75	0.081
NO ₂ ⁻	0.351±0.01	3.13	0.350±0.01	1.17	0.740±0.02	2.33	0.18±0.01	3.06	6.29	0.091
NO ₃ ⁻	12.9±0.40	3.11	4.48±0.01	0.15	7.05±0.11	1.54	6.30±0.02	0.39	9.23	0.52
PO ₄ ³⁻	4.78±0.13	2.74	-	-	-	-	1.24±0.11	1.02	10.03	0.050
SO ₄ ²⁻	46.6±0.80	1.71	18.6±0.16	0.87	239±5.14	2.15	188±0.10	0.53	11.58	0.080

由表 7 可知,在 4 个实际土壤样品中均检出 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻和 SO₄²⁻等 5 种阴离子,其含量大小变化规律保持一致性,依次为 SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻>F⁻>NO₂⁻,与赵春燕^[25]研究测定东下冯遗址土壤中阴离子结果变化趋势保持一致性。4 个土壤中除设施菜地土壤 Br⁻检出之外,其他土壤均未检出,PO₄³⁻除在耕地和设施菜地土壤中检出之外,其他 2 个土壤中也未检出。通过对 5 种离子比对分析,SO₄²⁻在企业用地土壤中含量最高,其次为设施菜地;Cl⁻在设施菜地中含量最高,F⁻和 NO₃⁻在耕地土壤中含量最高,NO₂⁻在企业用地中含量最高。林地土壤中各阴离子含量相对较低。4 个实际土壤中阴离子的检测结果的 RSD 为 0.15%~4.8%,各离子保留时间的 RSD 为 0.050%~0.52%,表明优化后的色谱条件分析 7 种阴离子比较稳定,此方法重复性较好,本方法适合不同类型土壤中 7 种阴离子的分析。

3 结论

建立了离子色谱法同时快速测定土壤中 7 种阴离子含量的方法,其检出限低,精密度和准确度均满足分析要求,前处理和操作步骤简便,分析过程快速,可在 13 min 完成结果输出,对于大批量土壤样品的分析具有一定优势,在不同类型土壤阴离子检测方面可推广使用。

参考文献

- [1] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第三版. 北京:中国农业出版社,2019.
BAO Shidan. Agrochemical analysis of soil [M]. 3rd ed. Beijing:China Agriculture Press,2019.
- [2] 杨春霞,李彩虹,赵银宝. 离子色谱法测定土壤中无机阴离子含量[J]. 理化检验-化学分册,2012,48(10): 1999-1202.
YANG Chunxia, LI Caihong, ZHAO Yinbao. IC

- determination of inorganic anions and cations in soil[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(10): 1999-1202.
- [3] 邱立萍, 吕瑞亮. 离子色谱法测定墓葬土壤中 5 种阴离子[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(8): 963-966.
QIU Liping, LYU Ruiliang. Determination of 5 anions in burial soil by ion chromatography[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(8): 963-966.
- [4] 国家林业局. 森林土壤水溶性盐分分析: LY/T 1251—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
State Forestry Administration. Analysis of water soluble salinity in forest soil: LY/T 1251—1999[S]. Beijing: China Standards Press, 1999.
- [5] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 第二版. 北京: 中国农业出版社, 2006: 93-107.
National Agricultural Technology Extension Service Center. Technical specification for soil analysis[M]. 2nd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2006: 93-107.
- [6] 陈莹, 白昕, 王伟华, 等. 气相分子吸收光谱法测定水中硝酸盐氮[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(4): 330-334.
CHEN Ying, BAI Xin, WANG Weihua, et al. Determination of nitrate nitrogen in water by gas phase molecular absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(4): 330-334.
- [7] 周弛, 郭晋君, 刘建利, 等. 全自动电位滴定法测定水中氯化物[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(11): 1171-1175.
ZHOU Chi, GUO Jinjun, LIU Jianli, et al. Determination of chloride in water by automatic potentiometric titration method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1171-1175.
- [8] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 24-29.
MOU Shifen, LIU Kena. Ion chromatography methods and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 24-29.
- [9] 柳玲, 郑海, 高晓庆, 等. 离子色谱法同时测定地下水中多种阴离子含量的研究[J]. 水资源与水工程学报, 2014, 25(3): 237-240.
LIU Ling, ZHENG Hai, GAO Xiaoqing, et al. Study on measuring anions content in underground water by ion chromatography[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2014, 25(3): 237-240.
- [10] 蒋倩, 韩勇, 孙晓丽, 等. 离子色谱法和毛细管电泳法测定土壤中氯离子、硫酸根及其差异性[J]. 土壤, 2016, 48(2): 343-348.
JIANG Qian, HAN Yong, SUN Xiaoli, et al. Determination of chloride, sulfate ions and its differences in soil by ion chromatography and capillary electrophoresis[J]. Soil, 2016, 48(2): 343-348.
- [11] 李龙飞, 朱永晓, 张宁, 等. 离子色谱法同时测定土壤中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- [J]. 中国无机分析化学, 2020, 11(1): 39-43.
LI Longfei, ZHU Yongxiao, ZHANG Ning, et al. Simultaneously determination of Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 11(1): 39-43.
- [12] 马兵兵, 姜滢, 罗燕, 等. 超声提取-离子色谱法测定土壤中 10 种水溶性阴离子[J]. 土壤, 2019, 51(6): 1253-1256.
MA Bingbing, JIANG Ying, LUO Yan, et al. Supersonic extraction-determination of 10 water-soluble anions in soil by ion chromatography[J]. Soil, 2019, 51(6): 1253-1256.
- [13] 袁宏宇, 王欣泽, 沈剑, 等. 固相萃取-微波衍生化-GC-MS 法同时测定水中 6 种雌激素物质[J]. 化工环保, 2020, 40(2): 218-224.
YUAN Hongyu, WANG Xinze, SHEN Jian, et al. Simultaneous determination of six kinds of estrogens in water by SPE-microwave derivatization-GC-MS[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(2): 218-224.
- [14] 解彦平, 胡平, 任永红. 固相萃取-离子色谱法测定土壤中三种有效阴离子[J]. 应用化工, 2013, 42(3): 565-571.
XIE Yanping, HU Ping, REN Yonghong. Determination of three anions in soil by solid phase extraction ion chromatography method[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(3): 565-571.
- [15] 中华人民共和国环境保护部. 水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定 离子色谱法: HJ 84—2016[S]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of inorganic anions(F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) with ion chromatography: HJ 84—2016[S]. Beijing: China Environment Press, 2016.
- [16] 杜维莎, 景博文, 付菲, 等. 离子色谱法快速测定秦陵土遗址中无机阴、阳离子含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(10): 1097-1103.
DU Weisha, JING Bowen, FU Fei, et al. Rapid determination of inorganic anions and cations in earthen site of

- Qishihuang's Mausoleum by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(10): 1097-1103.
- [17] 杨叶琴, 赵昌平, 赵杰. 离子色谱法测定土壤中的 3 种阴离子[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(3): 293-296.
- YANG Yeqin, ZHAO Changping, ZHAO Jie. Determination of three anions in soil by ion chromatography[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(3): 293-296.
- [18] SLINGSBY R, KISER R. Sample treatment techniques and methodologies for ion chromatography[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2001, 20(6/7): 288-295.
- [19] 李进. 离子色谱分析中样品预处理方法[J]. 四川化工, 2014, 17(2): 40-43.
- LI Jin. Pretreatment of samples in ion chromatography[J]. Sichuan Chemical Industry, 2014, 17(2): 40-43.
- [20] 丁晓静, 牟世芬. 离子色谱的样品前处理新技术[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 507-516.
- DING Xiaojing, MOU Shifen. New technology of sample pretreatment in ion chromatography [J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(5): 507-516.
- [21] HENDERSON I K, SAARI-NORDHAUS R, ANDERSON J M. Sample preparation for ion-chromatography by solid phase extraction[J]. Chromatography, 1991, 546: 61-71.
- [22] SAARI-NORDHAUS R, NAIR L M, ANDERSON J M. Elimination of matrix interferences in ion-chromatography by the use of solid phase extraction disks[J]. Chromatography, 1994, 671: 159-163.
- [23] 杨璟爱, 关玉春, 韩少强. 固相萃取—离子色谱法测定多种水样中丙烯酸[J]. 化工环保, 2022, 42(1): 101-106.
- YANG Jing' ai, GUAN Yuchun, HAN Shaoqiang. Determination of acrylic acid in various water sample by solid phase extraction-ion chromatography [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022, 42(1): 101-106.
- [24] 全国质量监督重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC374). 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求: GB/T 32465—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- National Quality Supervision Key Product Inspection Methods Standardization Technical Committee (SAC/TC374). Chemical analysis method validation and internal quality control requirements: GB/T 32465—2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.
- [25] 赵春燕. 离子色谱法测定东下冯遗址土壤中的无机阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(3): 22-23.
- ZHAO Chunyan. Determination of inorganic anions in the soil from Dongxiafeng ancient ruins by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(3): 22-23.