

离子色谱直接检测水中亚硫酸根的稳定方法

赵晟铎, 沈吉敏, 王斌远

(哈尔滨工业大学环境学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 亚硫酸根易于被空气中氧气或水中溶解氧等氧化性物质氧化, 开发安全绿色的稳定剂用于稳定水中亚硫酸根, 对于亚硫酸根浓度的准确评估十分必要。文中开发了一种 KOH-柠檬酸盐稳定剂, 稳定后的亚硫酸根可采用离子色谱法直接测定。与抗坏血酸能稳定亚硫酸根 2 h 相比, 柠檬酸盐可使亚硫酸根稳定存在 20 h 以上。当进样量为 25 μL 时, 在 0.04~0.8 mmol/L 范围内, 亚硫酸根浓度与色谱峰面积呈良好线性关系 ($R^2 = 0.999$), 检出限为 160 $\mu\text{g/L}$ 。该稳定方法工序简单、绿色安全, 确保了离子色谱直接检测水中亚硫酸根的检测结果准确, 此外, 所涉及的分离条件还可用于水中多种阴离子的同时测定, 具有一定的实用性。

关键词: 离子色谱; 亚硫酸根; 稳定; 柠檬酸盐

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

A Stable Method for Direct Detection of Sulfite in Water by Ion Chromatography

Zhao Shengxin, Shen Jimin, Wang Binyuan

(School of Environment, Harbin University, Harbin 150090, China)

Abstract: Sulfite is prone to oxidation by oxidizing substances such as oxygen in the air or dissolved oxygen in water. Developing the safe and green stabilizers for stabilizing sulfite in water is necessary for accurate assessment of sulfite concentration. In the article, a KOH-citrate stabilizer had been developed, and the stabilized sulfite could be directly determined by ion chromatography. Compared to ascorbic acid stabilizing sulfite for 2 h, citrate could stabilize sulfite for more than 20 h. When the injection volume was 25 μL , there was a good linear relationship between the concentration of sulfite in the range of 0.02-0.8 mmol/L and their corresponding chromatographic peak areas ($R^2=0.999$), and the detection limit was 160 $\mu\text{g/L}$. This stable method had a simple, green and safe process, ensuring accurate detection results of sulfite

收稿日期: 2023-10-31; 修订日期: 2023-12

作者简介: 赵晟铎 (1984-), 女, 高级工程师, 从事水环境中污染物分析工作, E-mail: shengxin_zhao@163.com

ions in water directly by ion chromatography. Additionally, the separation conditions involved could also be used for the simultaneous determination of multiple anions in water, which had certain practicality.

Keywords: Ion chromatography; Sulfite; Stable; Citrate

亚硫酸盐是一类重要且广泛使用的食品和药品添加剂,然而,其过量摄入会产生如头痛、腹泻、肝脏损伤、染色体畸变等系列病症。在环境领域,水中 SO_3^{2-} 亦是倍受关注的污染物,有关地表水、大气国家标准中对其残留有相应的限值要求。目前,亚硫酸盐的检测方法有分光光度法、滴定法、碘量法、电化学法和离子色谱法等^[1-3],其中,离子色谱法具有操作简单、准确、灵敏度高、绿色等优势。然而,由于亚硫酸根的不稳定性,其易于被空气中氧气或水中溶解氧等氧化物氧化,导致测定误差增加,因此在采样、保存、运输、测定全过程中需要使亚硫酸盐处于稳定状态。添加比亚硫酸根还原性更强的物质,可以减少溶解氧或溶液中共存的氧化性物质对亚硫酸根的消耗,如抗坏血酸、次磷酸钠等^[4,5]。但是添加的还原性物质并不能完全阻止亚硫酸根氧化过程的发生,并且一旦添加的还原性物质被消耗,亚硫酸根很快会在未被准确检测前发生化学转化。除了添加还原性物质外,添加稳定剂,如甲醛,在以离子色谱法测定亚硫酸根的相关研究中被广泛使用^[6],然而,曾研究表明甲醛不仅是一种有毒试剂且对亚硫酸根在离子色谱中的响应值有抑制作用^[7]。因此,为了准确评估水中亚硫酸根浓度,开发一种安全、绿色的可有助于离子色谱准确检测亚硫酸根的稳定方法十分必要。

1 实验材料与方法

1.1 仪器

离子色谱仪,仪器厂家及型号:美国 Thermo, Dionex Intergrion HPIC; 分析柱: Dionex IonPac AS11-HC (4 × 250 mm); 检测器: ECD。

1.2 试剂

无水乙酸钠(色谱级, >99.0%), 甲酸钠(色谱级, >99.0%), 草酸钠(分析标准品, 99.96%), 柠檬酸二钠(ACS, ≥99.0%), 乙二胺四乙酸二钠(GR, 99%), 抗坏血酸(AR, >99.0%), 无水亚硫酸钠(AR, 98.0%), 硫酸根离子标准溶液(100 μg/mL in water), 氯离子标准溶液(100 μg/mL in water), 均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

将上述试剂溶解于超纯水(18.2 MΩ·cm)中,配制成混合标准溶液,并置于离子色谱

仪中进行检测。

1.3 色谱条件

分离柱：Ion Pac AS11-HC，保护柱：Ion Pac AG11-HC，淋洗液：KOH 溶液，抑制电流：50 mA，柱温：30℃，流速：1 mL/min，进样体积：25 μ L。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

固定柱温、流速和进样体积等影响色谱峰分离度的色谱条件，探索淋洗液浓度对 9 种常见阴离子同时分离测定的影响。依据各种阴离子色谱峰分离度，确定最优的梯度洗脱条件为：0.1~5 min，0→4 mmol/L KOH；5~5.1 min，4→8 mmol/L KOH；5.1~32 min，8 mmol/L KOH；32~32.1 min，8→25 mmol/L KOH；32.1~48 min，25 mmol/L KOH；48~48.1 min，25→4 mmol/L KOH；4.1~50 min，4 mmol/L KOH。图 1 显示了混合标准溶液中多种阴离子的色谱峰，由图可知，上述方法能同时将 9 种阴离子有效分离，可用于水中多种阴离子的同时测定，具有一定的实用性。

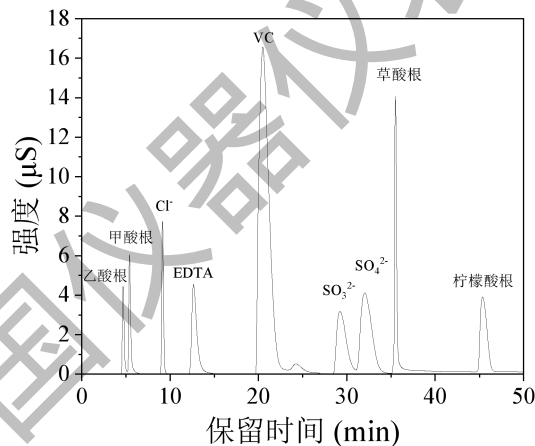


图 1 混合标准溶液中各阴离子色谱图

2.2 SO_3^{2-} 在不同溶液体系中的稳定性比较

准确称量一定质量的 Na_2SO_3 固体样品，并加入到不同溶液体系中，配制成含有一定浓度 SO_3^{2-} 的溶液，采用 2.1 节所述离子色谱仪条件进行 SO_3^{2-} 浓度监测。鉴于离子色谱采用的淋洗液是 KOH 溶液，故碱性溶液选择 KOH 来调节。图 2 分别显示了水中和 KOH 溶液体系中 SO_3^{2-} 在配制时间为 4 h 的转化情况，由图可知， SO_3^{2-} 在两个体系中的转化程度不同，理论浓度为 0.125 mmol/L 的 SO_3^{2-} 在水中和 1 mmol/L KOH 溶液中的转化率分别为 37.24% 和 32.19%，理论浓度为 0.25 mmol/L 的 SO_3^{2-} 在水中和 1 mmol/L KOH 溶液中的转化率分别为 30.24% 和 24.50%，说明碱性条件更有助于 SO_3^{2-} 的稳定，这与碱性条件下亚硫酸盐氧化出现

抑制现象相符^[8]。

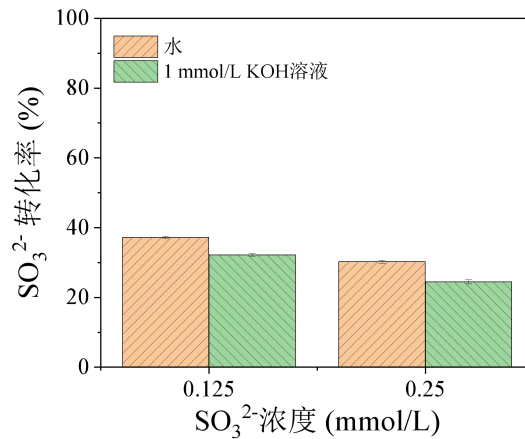
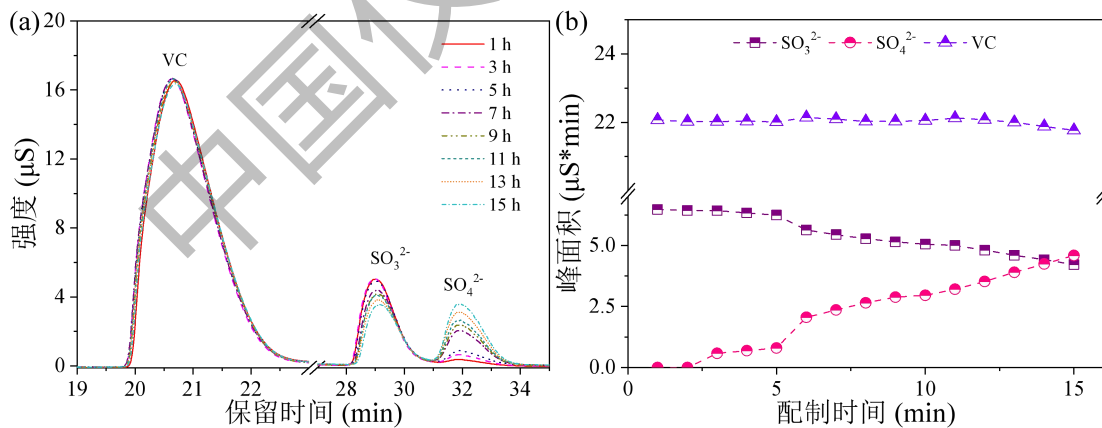


图2 不同溶液体系中SO₃²⁻转化情况

有研究表明，添加还原性更强的物质可以减少溶解氧或溶液中共存的氧化物质对SO₃²⁻的消耗。抗坏血酸（VC）是一种重要的具有抗氧化特性的水溶性物质，具有较强的还原能力，与NaOH配合使用可用作硫抗氧化剂^[9]。将一定质量的Na₂SO₃固体样品加入到含有抗坏血酸（VC）的1 mmol/L KOH溶液中，15 h时间内溶液中VC、SO₃²⁻和SO₄²⁻色谱峰变化如图3所示，由图可知，在配制时间为15 h内，VC的峰面积几乎不发生变化，说明VC在此时间段内可稳定存在于溶液中。然而，SO₃²⁻的峰面积在配制时间为2 h后逐渐减小，同时伴随着SO₄²⁻峰面积的逐渐增大，由此说明溶液中虽然加入VC作为抗氧化剂，其对SO₃²⁻抗氧化效果仍然不理想，仅能维持SO₃²⁻稳定2 h，这将不利于远距离采样后的样品保存。



[SO₃²⁻]₀ = 0.6 mmol/L, [VC]₀ = 400 mg/L, [KOH]₀ = 1 mmol/L, 配制时间 1~15 h

图3 碱性条件下的VC对SO₃²⁻稳定性和影响

(a) 三个组分的色谱图；(b) 三个组分随配制时间变化情况

柠檬酸作为一种常见化学试剂，具有安全、无毒和化学性质稳定等特点。将一定质量的SO₃²⁻置于柠檬酸盐溶液中，如图4所示。对于理论浓度为0.1 mmol/L的SO₃²⁻，在柠檬酸盐

溶液中几乎全部得到转化，而在碱性柠檬酸盐溶液中，35.56%的 SO_3^{2-} 得到转化。对于理论浓度为 0.2 mmol/L 和 0.4 mmol/L 的 SO_3^{2-} ，同样表现在碱性柠檬酸盐溶液中更稳定。

综上所述，相比于碱性条件下的 VC 溶液， SO_3^{2-} 在碱性条件下的柠檬酸盐溶液中更加稳定。

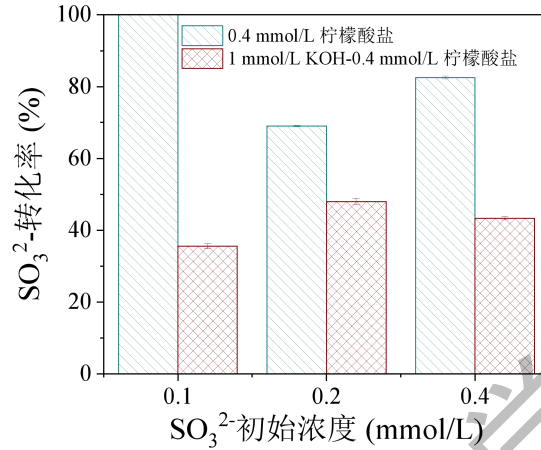
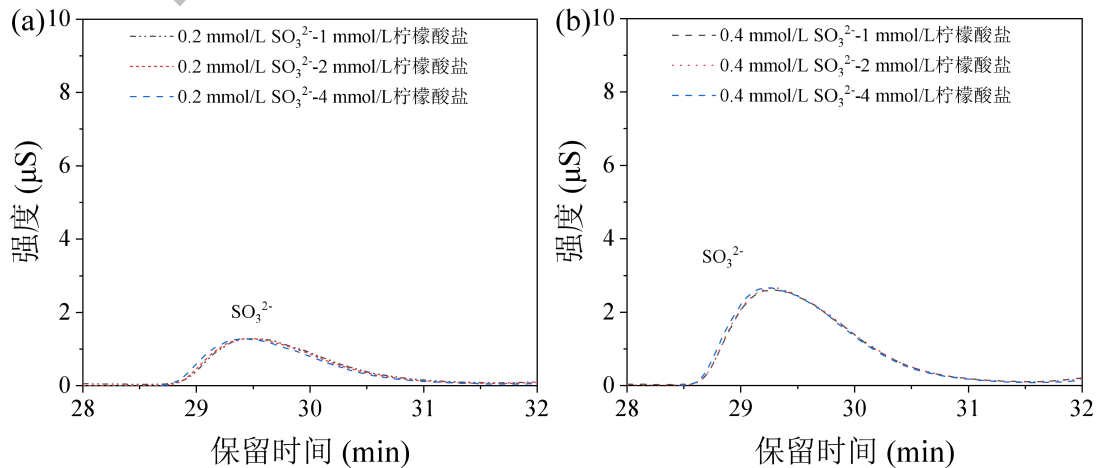


图 4 SO_3^{2-} 在柠檬酸盐溶液中的稳定性比较

2.3 SO_3^{2-} 在碱性柠檬酸盐溶液中稳定条件的优化

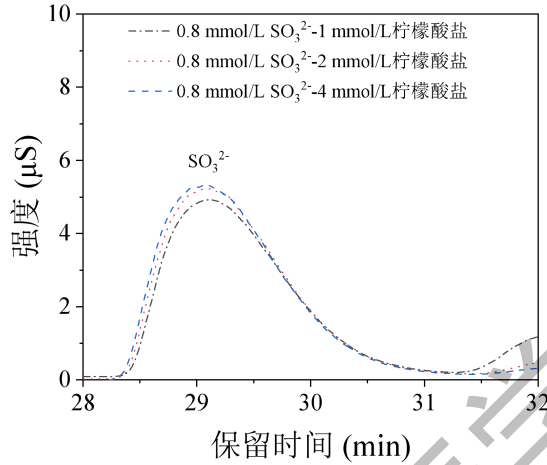
由上述结果可知， SO_3^{2-} 稳定性与柠檬酸盐浓度、碱度及 SO_3^{2-} 存在浓度有关，因此针对这三个因素进行 SO_3^{2-} 稳定条件优化。图 5 显示了柠檬酸盐浓度和 SO_3^{2-} 浓度对 SO_3^{2-} 稳定情况的影响，如图 5 所示，0.2 mmol/L SO_3^{2-} 分别在 1、2 和 4 mmol/L 柠檬酸盐中，具有几乎相等的峰面积，0.4 mmol/L SO_3^{2-} 亦如此，说明在含有 1~4 mmol/L 柠檬酸盐的 1 mmol/L KOH 碱性溶液，可稳定溶液中浓度小于 0.4 mmol/L 的 SO_3^{2-} 。然而，如图 6 所示，0.8 mmol/L 的 SO_3^{2-} 在 2 和 4 mmol/L 的柠檬酸盐碱性溶液中具有近似相等的峰面积，在 1 mmol/L 柠檬酸盐碱性溶液中 SO_3^{2-} 的峰面积大幅度下降，由此说明低浓度柠檬酸盐（1 mmol/L）对高浓度 SO_3^{2-} （0.8 mmol/L）的保护作用有限， SO_3^{2-} 转化为 SO_4^{2-} 。



$[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.2, 0.4 \text{ mmol/L}$, $[\text{柠檬酸盐}]_0 = 1, 2, 4 \text{ mmol/L}$, $[\text{KOH}]_0 = 1 \text{ mmol/L}$, 配制时间 4 h

图 5 SO_3^{2-} 在 1~4 mmol/L 柠檬酸盐碱性溶液中的稳定性

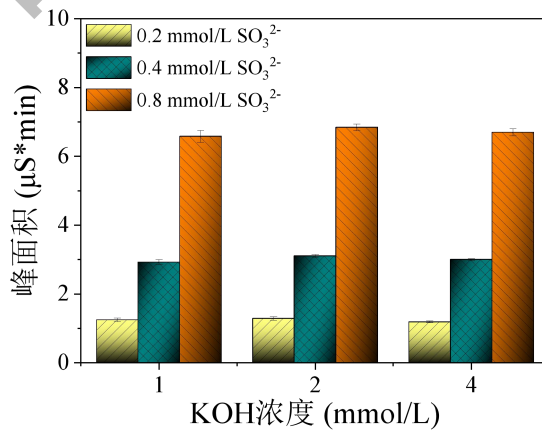
(a) 0.2 mmol/L SO_3^{2-} 在 1~4 mmol/L 柠檬酸盐碱性溶液中的稳定性;(b) 0.4 mmol/L SO_3^{2-} 在 1~4 mmol/L 柠檬酸盐碱性溶液中的稳定性



$[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$, $[\text{柠檬酸盐}]_0 = 1, 2, 4 \text{ mmol/L}$, $[\text{KOH}]_0 = 1 \text{ mmol/L}$, 配制时间 4 h

图 6 0.8 mmol/L SO_3^{2-} 在 1~4 mmol/L 柠檬酸盐碱性溶液中的稳定性

亚硫酸盐在酸性条件下易释放 SO_2 , 在中性或碱性溶液中相对稳定。但当 SO_3^{2-} 所处环境碱度过大, 会导致其与 SO_4^{2-} 在色谱柱中分离度变小^[8], 故无论是 SO_3^{2-} 的稳定过程还是 SO_3^{2-} 的离子色谱测定过程, KOH 浓度均不超过 25 mmol/L。图 7 显示了 4 mmol/L 柠檬酸盐存在情况下, KOH 浓度对 SO_3^{2-} 稳定情况的影响, 由图可知, 在 1~4 mmol/L 浓度范围内, KOH 的浓度对 SO_3^{2-} 的稳定性影响不明显, 为了节省试剂, 建议采用 1 mmol/L KOH 作为稳定溶剂。



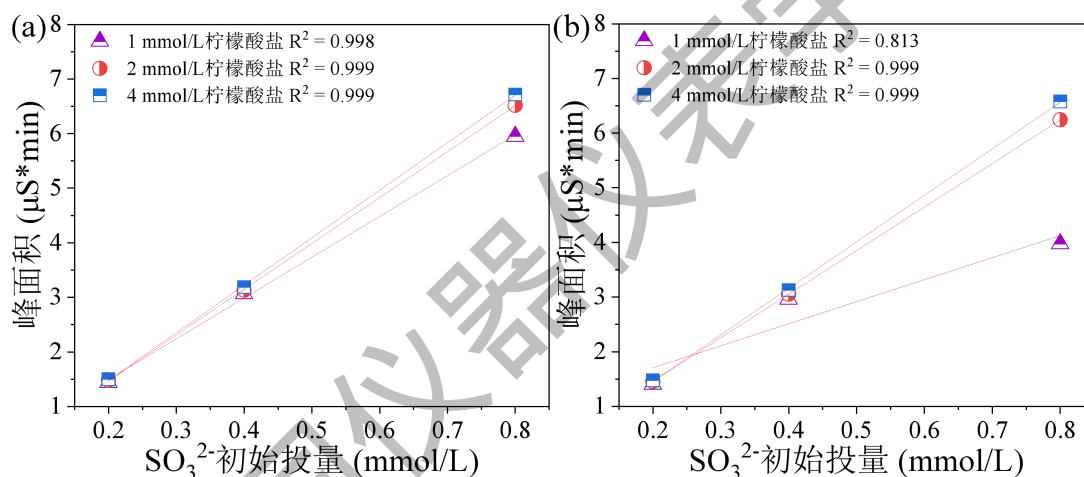
$[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.2, 0.4, 0.8 \text{ mmol/L}$, $[\text{柠檬酸盐}]_0 = 4 \text{ mmol/L}$, $[\text{KOH}]_0 = 1, 2, 4 \text{ mmol/L}$, 配制时间 4 h

图 7 KOH 浓度对 SO_3^{2-} 稳定性的影响

2.4 SO₃²⁻在碱性柠檬酸盐溶液中的稳定性监测

图 8 显示了配制时间为 4 h 和 28 h 时，1 mmol/L KOH 溶液中 SO₃²⁻浓度与峰面积之间的线性关系。由图可知，当配制时间为 4 h，SO₃²⁻浓度与峰面积之间的线性关系良好（R²≥0.998），当配制时间为 28 h 时，1 mmol/L 柠檬酸盐存在碱性溶液中，SO₃²⁻浓度与峰面积之间的线性关系较差（R²=0.813）。图 9 显示了 0.8 mmol/L SO₃²⁻在含有 4 mmol/L 柠檬酸盐的 1 mmol/L KOH 溶液中，在 24 h 内的稳定情况，由图可知，SO₃²⁻在前 20 h 较为稳定，从第 20 h 开始，峰面积稍微下降，而柠檬酸盐一直保持稳定状态，说明柠檬酸盐对 SO₃²⁻稳定，不是以牺牲柠檬酸盐为代价。

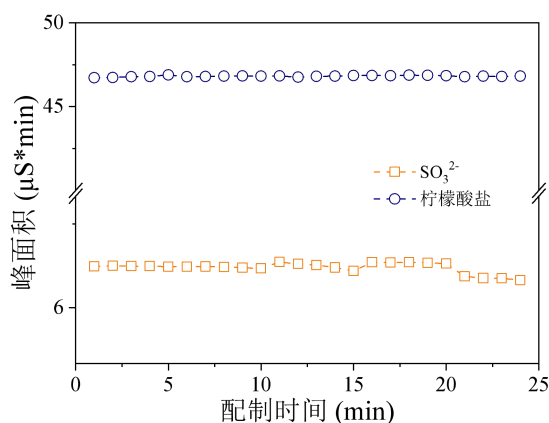
以含有 4 mmol/L 柠檬酸盐的 KOH（1 mmol/L）溶液为保护剂，采用上述离子色谱方法进行 SO₃²⁻浓度检测，图 10 显示了 SO₃²⁻标准曲线。由图可知，在 0.04~0.8 mmol/L 范围内，亚硫酸根浓度与色谱峰面积呈良好线性关系（R² = 0.999），最小检出浓度为 160 μg/L。



[SO₃²⁻]₀ = 0.2, 0.4, 0.8 mmol/L, [柠檬酸盐]₀ = 1, 2, 4 mmol/L, [KOH]₀ = 1 mmol/L

图 8 SO₃²⁻浓度与峰面积之间的线性关系

(a) 配制时间为 4 h; (b) 配制时间为 28 h



[S032]₀ = 0.8 mmol/L, [柠檬酸盐]₀ = 4 mmol/L, [KOH]₀ = 1 mmol/L, 配制时间 1~24 h

图9 配制时间对 S032-稳定性的影响

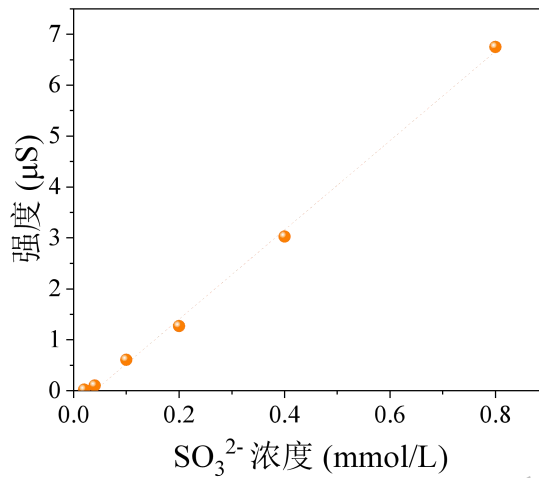


图10 碱性柠檬酸盐溶液中的 S032-标准曲线

3 结语

相对于现有方法的有益效果为:建立以安全绿色的柠檬酸盐为稳定剂的亚硫酸根离子色谱检测方法。取样时,在水样中加入以 KOH-柠檬酸盐配制的稳定剂,用于稳定样品中的亚硫酸根,再采用离子色谱法直接、准确地测定水中亚硫酸根离子。

与其它离子色谱法的前处理方法相比,工序简单、绿色安全、检测结果准确。与抗坏血酸能稳定亚硫酸根 2 h 相比,含有 4 mmol/L 柠檬酸盐的 KOH 溶液可使浓度为 0.8 mmol/L 以下的亚硫酸根稳定存在至少 20 h,这将有利于远距离采样时的样品保存。

参考文献:

- [1]Isaac A, Davis J, Livingstone C, et al. Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(6): 589-598.
- [2]Pundir C S, Rawal R. Determination of sulfite with emphasis on biosensing methods: a review [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405 (10): 3049-3062.
- [3]Koch M, Köppen R, Siegel D, et al. Determination of total sulfite in wine by ion chromatography after in-sample oxidation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58 (17): 9463-9467.
- [4]邵光印, 张锦梅, 崔成来. 稳定剂对 IC 直接检测亚硫酸盐的影响研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32 (02): 221-226.

- [5]江峰, 彭国良, 苏青仙, 等. 离子色谱测定含硫污水中 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的方法研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2012, 44 (02): 76-89.
- [6]胡艳巧, 魏军, 朱永晓, 等. 氢氧化钠浸提-离子色谱法同时测定烟气脱硫灰中 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的含量[J]. 环境工程, 2023, 41 (S2): 618-621.
- [7]郭长虹, 夏泽敏, 谭建华, 等. 离子色谱法测定牙膏中的亚硫酸盐含量[J]. 日用化学工业, 2014, 44 (07): 410-412.
- [8]邵宏宏, 周向阳, 周秀锦, 等. 离子色谱法测定水产品中亚硫酸盐的含量[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2011, 30 (04): 326-330.
- [9]Keller-lehmann B, Corrie S K, Ravn R, et al. Preservation and Simultaneous Analysis of Relevant Soluble Sulfur Species in Sewage Samples [R]. Proceedings of the Second International IWA Conference on Sewer Operation and Maintenance. Austria, 2006, 1.

中国仪器仪表表学