

离子色谱法检测环境空气中 7 种阴离子

汪素芳, 曹莹, 刘晓雪, 周密

(中国环境科学研究院环境检测与实验中心, 北京 100012)

摘要: 本研究使用离子色谱仪对环境空气颗粒物中水溶性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 进行测定。通过方法验证, 确保在人、机、料、法、环方面都满足标准方法的要求, 确认该方法可用于环境空气颗粒物中水溶性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定, 且在精密度、准确度方面均符合方法质量控制的要求。

一、方法简介

采集的环境空气颗粒物样品, 经去离子水超声提取、阴离子色谱柱交换分离后, 用抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

二、仪器设备

(一) 本方法对仪器设备的要求见表 1。

表 1 仪器设备列表

序号	仪器设备及要求
1	离子色谱仪: 由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。
2	色谱柱: 阴离子分离柱(聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质, 具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱)和阴离子保护柱。一次进样可测定本方法规定的 8 种水溶性阴离子, 峰的分离度不低于 1.5。
3	阴离子抑制器。
4	电导检测器。
5	滤膜盒: 聚四氟乙烯(PTFE) 或聚苯乙烯(PS)材质。
6	样品瓶: 硬质玻璃或聚乙烯材质, 容积 ≥ 100 ml, 带螺旋盖。
7	超声波清洗器: 频率 40~60 KHz。
8	样品管: 聚丙烯(PP)或聚四氟乙烯(PTFE)材质, 具螺旋盖。

(二) 本方法所用仪器设备见表 2

表 2 本方法所用仪器设备清单

序号	设备名称	品牌	型号
1	离子色谱仪	安徽皖仪	IC6100
2	超声波清洗器	北京国环高科自动化技术研究院	GH25-12DT
3	电子天平（分度值 0.1 mg）	Precisa	LS 120Ascs

三、实验环境条件

方法对环境条件无特殊要求，各实验室应满足其内部相应仪器的温湿度要求。天平室应满足分析天平使用的温度和湿度要求：温度：10°C~30°C；湿度：40%~80%。《检验检测实验室设计与建设技术要求 第1部分：通用要求》（GB/T 32146.1-2015），实验室空调房间无特殊要求时，室内温度18°C~28°C；湿度<80%为宜。离子色谱仪器室的环境要求：室温 18~28 °C，相对湿度<80%。

四、标准物质及试剂

本方法所用标准物质、试剂、水见表 3。

表 3 标准物质及试剂清单

序号	试剂名称	纯度	备注
1	无水碳酸钠	高纯试剂	/
2	实验用水	超纯水	/
2	氟离子标准溶液	100mg/L	有证标准溶液
3	溴离子标准溶液	1000mg/L	有证标准溶液
4	氯离子标准溶液	1000mg/L	有证标准溶液
5	亚硝酸根离子标准溶液	100mg/L	有证标准溶液
6	硝酸根离子标准溶液	100mg/L	有证标准溶液
7	磷酸根离子标准溶液	1000mg/L	有证标准溶液
8	硫酸根离子标准溶液	1000mg/L	有证标准溶液

注：该试验过程中使用的 7 种阴离子标准溶液为国家有色金属及电子材料分析测试中心研制的标准溶液；无水碳酸钠为纯度≥99.99%的高纯试剂，生产厂家为“国药集团化学试剂有限公司”，该试剂用于配制淋洗液使用。

五、方法验证情况及评价

(一) 检出限和测定下限

根据《中华人民共和国国家环境保护标准 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 要求, 选择空白标准偏差法, 用公式 4 计算方法检出限, 以 4 倍检出限做测定下限。对全程空白进行测定, 平行测定 7 次, 对全程空白中未检出的金属元素, 对浓度为估计方法检出限的 2~5 倍的空白加标样品进行测定, 平行测定 7 次。按照样品分析的全部步骤, 进行空白实验, 测定空白中各离子的浓度后, 以空气采样体积 60 m³ (标准状态) 计, 换算成样品质量浓度。下表列出了各离子计算参数与结果, 可见检出限与测定下限均满足标准方法要求。

$$MDL = t(n-1, 0.99) S$$

式中:

MDL——检出限;

n——样品的平行测定次数;

t——自由度为 n-1、置信度为 99% 时的 t 分布 (单侧);

t 值引用自 JJF 1059.1-2012 附录 B

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 4 阴离子检出限测试结果

离子		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定次数 (mg/L)	1	0.063	0.787	0.059	0.052	0.663	0.402	0.090
	2	0.063	0.788	0.052	0.052	0.662	0.401	0.094
	3	0.063	0.784	0.050	0.058	0.654	0.424	0.092
	4	0.062	0.788	0.053	0.057	0.660	0.414	0.093
	5	0.063	0.786	0.051	0.053	0.654	0.424	0.096
	6	0.064	0.788	0.051	0.053	0.658	0.427	0.090
	7	0.064	0.791	0.055	0.055	0.654	0.418	0.094
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.063	0.787	0.053	0.054	0.658	0.416	0.093
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0007	0.0021	0.003	0.0024	0.0039	0.0106	0.002
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(μg/L)		2.2	6.6	9.4	7.5	12.2	33.3	6.3
测定下限(μg/L)		8.8	26.4	37.6	30	48.8	133.2	25.2
检出限(μg/m ³)		0.004	0.012	0.016	0.013	0.024	0.056	0.012
测定下限(μg/m ³)		0.016	0.048	0.064	0.052	0.096	0.224	0.048
标准要求检出限		0.01	0.012	0.027	0.027	0.027	0.085	0.030

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
标准要求测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.04	0.048	0.108	0.108	0.108	0.340	0.120
是否满足方法要求	满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足
注： NO_2^- 的检出限为测定实验室全程空白而得； SO_4^{2-} 的检出限为空白加标 0.1 mg/L 而得； F^- 、 Br^- 的检出限为空白加标 0.05mg/L 而得； Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 的检出限为空白加标 0.5 mg/L 而得。							

(二) 方法线性范围

本实验中分别配制了：0、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00 mg/L 的 F^- 、 NO_2^- 、 Br^- 标准系列；0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 mg/L 的 Cl^- 、 NO_3^- 标准系列；0、0.500、1.00、2.50、5.00、10.0 mg/L 的 PO_4^{3-} 标准系列；0、0.200、0.500、1.00、2.00、4.00、10.0、20.0 mg/L 的 SO_4^{2-} 标准系列对各目标离子选取如表 5 所示的浓度范围进行方法线性范围的考察，其标准方程及相关系数亦见表 5。根据标准方法（HJ 799-2016）中质量保证和控制部分 12.4 节的要求，标准曲线的相关系数应大于等于 0.995，可见本实验研究的 7 种阴离子都满足标准要求，有很好的线性关系，能够满足日常测试需要。

表 5 7 种阴离子的工作曲线

离子	曲线类型	实验曲线浓度范围	曲线方程	相关系数	是否满足方法要求
F^-	线性	0~2 mg/L	$Y=20.920X-0.400$	0.9998	是
Cl^-	线性	0~20 mg/L	$Y=16.058X-5.750$	0.9990	是
Br^-	线性	0~2 mg/L	$Y=5.617X-0.138$	0.9998	是
NO_2^-	线性	0~2 mg/L	$Y=8.839X-0.037$	0.9998	是
NO_3^-	线性	0~20 mg/L	$Y=7.801X-1.286$	0.9998	是
PO_4^{3-}	线性	0~10 mg/L	$Y=3.523X-0.910$	0.9992	是
SO_4^{2-}	线性	0~20 mg/L	$Y=12.090X$	0.9999	是

(三) 精密度和准确度

本环节验证 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 7 种阴离子完成空白加标样品（选取低中高三种浓度的有证标准溶液置于整张空白滤膜），各制备 6 份，超纯水超声进行预处理，然后测定其中 7 种阴离子的浓度，各平行测定 6 次。

由实验结果可见，各元素相对标准偏差均符合《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求（GB/T 32465-2015）》中对于方法精密度的要求。

表 6 精密测试数据及评价表（低浓度含量）

离子		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定次数 (mg/L)	1	0.212	2.134	0.207	0.261	2.157	0.874	1.963
	2	0.214	2.131	0.228	0.257	2.148	0.902	1.975
	3	0.216	2.145	0.210	0.258	2.161	0.920	1.965
	4	0.218	2.154	0.223	0.263	2.160	0.948	1.986
	5	0.219	2.162	0.221	0.258	2.172	0.918	1.954
	6	0.217	2.163	0.218	0.263	2.182	0.920	1.976
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.216	2.148	0.218	0.260	2.163	0.914	1.970
标准偏差 S_i (mg/L)		0.003	0.014	0.008	0.003	0.012	0.024	0.011
相对标准偏差 RSD(%)		1.39	0.65	3.67	1.15	0.55	2.63	0.56
标准要求相对标准偏差 RSD(%)		11	7.3	11	11	7.3	11	7.3
是否满足方法要求		满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足

注：各离子的“标准要求相对标准偏差 RSD%”的取值，是依据《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求（GB/T 32465-2015）》7.4 节中“表 4 不同浓度或含量的待测物精密度期望值”。

表 7 精密测试数据及评价表（中浓度含量）

离子		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定次数 (mg/L)	1	0.494	4.703	0.494	0.577	4.905	2.703	4.779
	2	0.490	4.708	0.486	0.577	4.930	2.715	4.787
	3	0.493	4.716	0.482	0.576	4.926	2.715	4.933
	4	0.493	4.720	0.489	0.584	4.909	2.707	4.776
	5	0.495	4.715	0.498	0.581	4.912	2.718	4.816
	6	0.494	4.724	0.477	0.582	4.900	2.622	4.888
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.493	4.714	0.488	0.580	4.914	2.697	4.830
标准偏差 S_i (mg/L)		0.002	0.008	0.008	0.003	0.012	0.037	0.066
相对标准偏差 RSD(%)		0.41	0.17	1.64	0.52	0.24	1.37	1.37
标准要求相对标准偏差 RSD(%)		11	7.3	11	11	7.3	7.3	7.3
是否满足方法要求		满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足

表 8 精密测试数据及评价表（高浓度含量）

离子	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
----	----------------	-----------------	-----------------	------------------------------	------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

测定次数 (mg/L)	1	1.599	16.214	1.660	1.679	15.872	7.908	14.918
	2	1.607	16.194	1.683	1.675	15.881	8.138	15.231
	3	1.598	16.134	1.647	1.677	15.780	8.159	15.052
	4	1.595	16.178	1.665	1.680	15.840	8.265	14.893
	5	1.605	16.207	1.647	1.693	15.899	8.513	14.944
	6	1.612	16.177	1.667	1.695	15.904	8.526	14.909
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.603	16.184	1.662	1.683	15.863	8.252	14.991
标准偏差 S_i (mg/L)		0.006	0.029	0.014	0.008	0.046	0.238	0.093
相对标准偏差 RSD(%)		0.37	0.18	0.84	0.48	0.29	2.88	0.62
标准要求相对标准偏差 RSD(%)		7.3	5.3	7.3	7.3	5.3	7.3	5.3
是否满足方法要求		满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足

(四) 方法准确度

本环节的验证, F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 7种阴离子采用空白加标样品(低中高三种浓度的有证标准溶液置于整张空白滤膜), 各制备6份, 用超纯水超声进行预处理, 平行测定6次。计算标准物质的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。计算方法见《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中A3、A4部分的规定。准确度测试数据见表9~表11。

表9 准确度测试数据及评价表(低浓度含量)

离子		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定次数 (mg/L)	1	0.212	2.134	0.207	0.261	2.157	0.874	1.963
	2	0.214	2.131	0.228	0.257	2.148	0.902	1.975
	3	0.216	2.145	0.210	0.258	2.161	0.920	1.965
	4	0.218	2.154	0.223	0.263	2.160	0.948	1.986
	5	0.219	2.162	0.221	0.258	2.172	0.918	1.954
	6	0.217	2.163	0.218	0.263	2.182	0.920	1.976
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.216	2.148	0.218	0.260	2.163	0.914	1.970
加标量(mg/L)		0.2	2.0	0.2	0.2	20.0	1.0	2.0
加标回收率(%)		108	107	109	103	108	91	95
标准要求偏差(%)		80-120	80-120	80-120	80-120	80-120	80-120	80-120
是否满足方法要求		满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足

注: NO₂⁻、SO₄²⁻的测定结果为扣除空白滤膜数据后的值

注: 各离子的“标准要求偏差(%)”的取值, 是依据《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、

Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016) 12.6 的准确度。

表 10 准确度测试数据及评价表 (中浓度含量)

离子		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定次数 (mg/L)	1	0.494	4.703	0.494	0.577	4.905	2.703	4.779
	2	0.490	4.708	0.486	0.577	4.930	2.715	4.787
	3	0.493	4.716	0.482	0.576	4.926	2.715	4.933
	4	0.493	4.720	0.489	0.584	4.909	2.707	4.776
	5	0.495	4.715	0.498	0.581	4.912	2.718	4.816
	6	0.494	4.724	0.477	0.582	4.900	2.622	4.888
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.493	4.714	0.488	0.580	4.914	2.697	4.830
加标量(mg/L)		0.5	5.0	0.5	0.5	5.0	2.5	5.0
加标回收率(%)		99	94	98	105	98	108	95
标准要求偏差(%)		80-120	80-120	80-120	80-120	80-120	80-120	80-120
是否满足方法要求		满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足
注: NO ₂ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 的测定结果为扣除空白滤膜数据后的值								

表 11 准确度测试数据及评价表 (高浓度含量)

离子		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
测定次数 (mg/L)	1	1.599	16.214	1.660	1.679	15.872	7.908	14.918
	2	1.607	16.194	1.683	1.675	15.881	8.138	15.231
	3	1.598	16.134	1.647	1.677	15.780	8.159	15.052
	4	1.595	16.178	1.665	1.680	15.840	8.265	14.893
	5	1.605	16.207	1.647	1.693	15.899	8.513	14.944
	6	1.612	16.177	1.667	1.695	15.904	8.526	14.909
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.603	16.184	1.662	1.683	15.863	8.252	14.991
加标量(mg/L)		1.5	15.0	1.5	1.5	15.0	7.5	15.0
加标回收率(%)		107	108	111	109	106	110	99
标准要求偏差(%)		80-120	80-120	80-120	80-120	80-120	80-120	80-120
是否满足方法要求		满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足
注: NO ₂ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 的测定结果为扣除空白滤膜数据后的值								

六、结论

从方法验证实验情况来看，标准曲线的线性参数、方法检出限和测定下限、检测结果精密度及准确度等方面均符合标准要求，可以采用该方法开展实际样品的检测工作。

(1) 检出限：环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积为 60m^3 （标准状态），提取液体积为 100 mL，进样体积为 $25\mu\text{L}$ 时，检出限为 $0.004\ \mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.056\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.016\ \mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.224\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，满足《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）方法中的环境空气滤膜样品检出限 $0.010\ \mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.085\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 $0.040\ \mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.340\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的要求；

(2) 精密度：三种浓度空白加标样品的相对标准偏差为 0.17%~3.67%，满足《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T32465-2015）7.4 节中“表 4 不同浓度或含量的待测物精密度期望值”的要求；

(3) 准确度：空白低、中、高浓度加标样品的加标回收率为 91%~111%，满足《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）方法中的第 12.6 节加标回收率的要求。