

离子色谱法测定温泉水中多种阴阳离子*

冉 华, 陈坤华, 孙自刚, 王恩康

(云南省地震局, 昆明 650224)

摘要: 在用离子色谱法测定温泉水样中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{2-} 等阴离子和 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子过程中, 研究了用油泵超声波池内脱气法处理 H_2CO_3 过饱和水样以排除 HCO_3^- 对阴离子检测干扰的方法。研究采用青岛普仁仪器有限公司生产的 PIC-8 型离子色谱仪, 分离柱为 TSK-GEL SuperIC-CationColumn (150 mm \times 4.5 mm) 离子分离柱, 以 1.9 mmol/L 碳酸钠-1.8 mmol/L 碳酸氢钠作为阴离子淋洗液, 流量为 1.5 ml/min; 以 2 mmol/L HNO_3 为阳离子淋洗液, 流量为 1.0 ml/min, 测定了腾冲火山区叠水河、大滚锅两个温泉水中的阴阳离子的含量。研究表明: 该方法简便、快速、准确可靠, 可在火山和地震监测中推广使用。

关键词: 离子色谱法; 阴阳离子; 温泉水; 腾冲火山区

中图分类号: P315.72⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0666(2009)增刊-0498-05

0 引言

温泉水样中溶解的离子能为对流体循环研究、火山监测以及地震前兆研究等提供许多重要信息。温泉水样中的离子组分主要有 8 种常见的阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-}) 和五种常见的阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})。对阳离子的分析已有一些快速灵敏的方法, 如重量法、容量法、原子吸收、高频电极耦合等离子体发射光谱和 X 射线荧光分析法 (孙建之等, 2004; 牟世芬, 刘克纳, 2000), 而对阴离子的分析长期以来缺乏快速灵敏的方法, 一般采用传统的重量法、吸光比浊法、离子选择电极法、滴定法和分光光度法测定 (于秀玲等, 2007; 苏恒熙等, 2007; 武晓丽等, 2007; 金哲男等, 2007)。这些方法操作繁琐, 对不同阴离子需采用不同的测定方法, 灵敏度低、有干扰, 相对比较复杂。离子色谱法具有快速、灵敏、选择性好、操作简单和可同时测定多组分的优点 (孙建之, 2008; 张岩, 王瑜, 2009), 这些组分中很多 (尤其是阴离子) 是目前无法用其他方法同时测

定的。

本文对选定的 2 个有代表性的常规火山监测泉点——腾冲叠水河和热海大滚锅水样的离子色谱法检测条件及水样前处理方法进行了探索研究, 结果表明: 检测结果可靠、方法可行, 可供离子色谱法测定温泉水样离子作参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂配制

青岛普仁仪器有限公司生产的 PIC-8 离子色谱仪, 配有抑制电导检测器、高压双柱塞二元泵、100 μ L 定量环、HW2000 色谱工作站、2 mL 玻璃注射器手动进样、TSK-GEL SuperIC-CationColumn (150 mm \times 4.5 mm, 日本 TOSOH 公司) 离子色谱柱。

标准样品: 北京化学试剂公司生产的优级纯 NaF、KCl、KBr、 $NaNO_3$ 、 $NaNO_2$ 、 H_3PO_4 、 Na_2SO_4 (无水)、LiCl、NaCl、 $MgCl_2$ 、KCl、 $CaCl_2$, 实验用水均为电阻率大于 18 MQ \cdot cm 的超纯水。

1 mg/ml 标准储备液: 准确称取标准样品, 置

* 收稿日期: 2009-10-23.

基金项目: 云南省地震局青年基金 (200606) 和云南省“十五”重点项目——腾冲火山灾害预测与对策研究 (YN15-02-04) 共同资助。

于 50 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻度，摇匀，在冰箱中于 4 ℃ 下保存。

0.2 mol/L 阳离子流动相储备液：用 1 ml 移液管量取优级纯浓硝酸 0.71 ~ 0.72 ml 于 500 ml 容量瓶，用超纯水定容，流动相储备液于 4 ℃ 下在冰箱中保存。

0.24mol/L Na₂CO₃ 流动相储备液：准确称取定量优级纯无水 Na₂CO₃用去离子水定容于 500 ml 容量瓶，将其转移至聚乙烯瓶中低温保存备用。

0.30 mol/LNaHCO₃ 流动相储备液：准确称取定量优级纯 NaHCO₃，去离子水定容于 500 ml 容量瓶，然后将其转移于 500 ml 聚乙烯瓶中于 4℃ 下在冰箱中保存备用。

1.2 色谱条件设定

(1) 阴离子检测仪器及条件设定

精确量取阴离子流动相储备液配制阴离子流动相洗脱液（浓度 1.9 mmol/L 碳酸钠 - 1.8mmol/L 碳酸氢钠）；调节淋洗液流量 1.5 ml/min；将 HW2000 色谱工作站上定量依据为峰面积；阴离子检测器电流 30 mA；量程：2 档。

(2) 阳离子检测仪器及条件设定

(2) 精确量取阳离子流动相储备液配制阳离子流动相洗脱液（浓度 2 mmol/L HNO₃）；调节淋洗液流量 1.0 ml/min；电流 0 mA；将 HW2000 色谱工作站上定量依据为峰面积；量程：6 档。

2 测试过程与结果及讨论

2.1 水样前处理

本次试验采样主要采集了腾冲热海大滚锅热水泉（>90 ℃）水样和叠水河冷泉（24 ℃）水样。由于温泉水样矿物含量较高，因此在进行样品测试之前必须将样品进行适度的稀释处理，以免污染离子色谱流路系统。另外，两个泉点水温差别较大，因此水样矿物含量差异比较大。

(1) 阴离子检测水样前处理

样品稀释：水样取回后先用去离子水稀释，叠水河水样稀释 5 倍，大滚锅水样稀释 50 倍。

样品脱气：叠水河取样点有大量的自由气体逸出，其中 CO₂ 含量较高（90% 以上），水样温度较低（24 ℃），因此水样中 CO₂ 含量处于过饱和状态，即水样中溶解过量的 H₂CO₃，由于阴离子淋洗液为

CO₃²⁻ - HCO₃⁻ 系统，因此水样中过量的 H₂CO₃ 会在基线中出现一个比较宏厚的 HCO₃⁻ 峰，从而影响其他需要检测的阴离子的定量（如 F⁻、Cl⁻）（图 1a，方框位置为 HCO₃⁻ 干扰），故叠水河水样在稀释完毕之后必须用油泵超声波池内脱气 10 min 以上再检测（图 1b），方框位置为脱气后处理 HCO₃⁻ 干扰，图 1c 为标准液峰型。

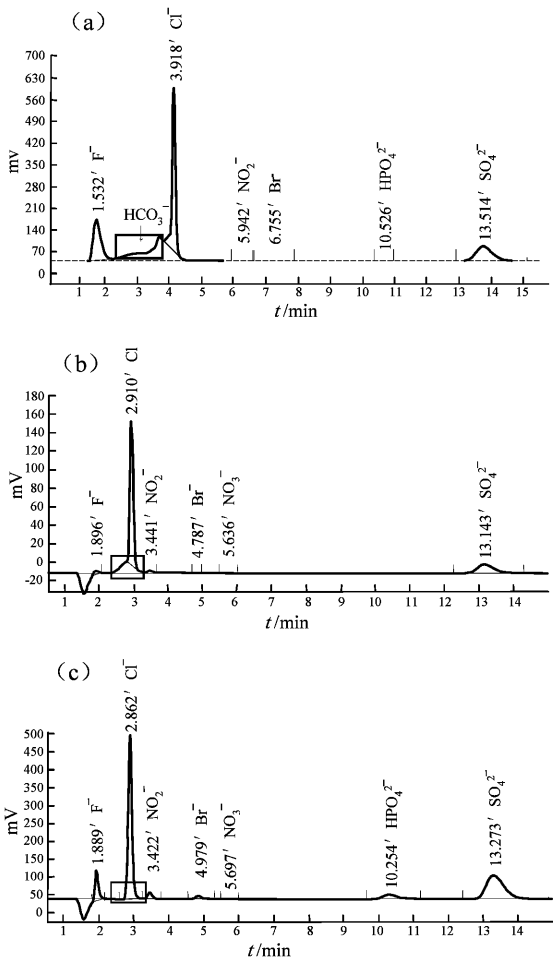


图 1 叠水河水样阴离子色谱图
(a) 未脱水处理；(b) 脱气处理；(c) 标准液峰型图谱
Fig. 1 Anion chromatogram of Dieshui river water samples
(a) without degassing; (b) degassed; (c) chromatogram of anion standard solution

(2) 水样阳离子检测前处理

阳离子检测干扰较少，只需将水样作定量稀释就可以准确检测。准确量取大滚锅水样，用已经脱气的去离子水稀释 200 倍，叠水河水样稀释 100 倍。两泉点阳离子检测色谱图如图 2。

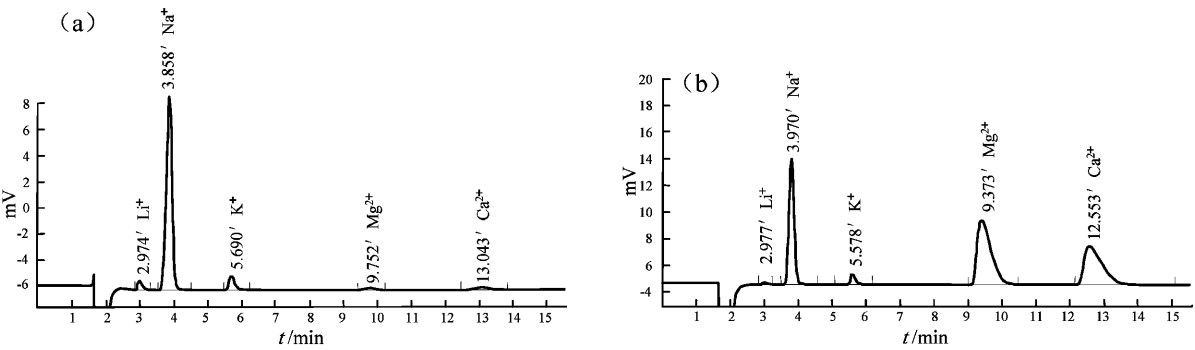


图 2 大滚锅水样阳离子色谱图 (a) 和叠水河水样阳离子色谱图 (b)

Fig. 2 Cation chromatogram of Dagun guo water samples (a) and the cation chromatogram of Die Shui He water samples (b)

2.2 样品分析

在本文 1.2 节中给出的色谱条件下按照 2.1 节中对两个泉点水样的前处理方法对 2007 年 6 月 5 日至 6 月 25 日大滚锅、叠水河水进行了连续监测，每天取样分析一次，结果如表 1、2，其中大滚锅

水样 Na^+ 、 Cl^- 离子含量较高，未检测出 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 离子；叠水河水样中有较高含量的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子，未检出 NO_2^- 、 HPO_4^{2-} 离子，有微量 F^- 、 Br^- 、 NO_3^- 离子。

表 1 大滚锅水样常规离子检测结果 (“ - ” 表示未检出离子)

Tab. 1 Common ions' test results of Da Gunguo water samples (“ - ” indicates not detected ion)

采样时间	大滚锅											
	阳离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					阴离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$						
	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
2007-06-05	9.64	934.10	126.40	12.42	57.18	35.21	775.90	0.96	2.92	-	-	23.31
2007-06-06	11.73	897.80	124.80	5.78	21.80	21.30	801.00	0.97	3.40	-	-	18.54
2007-06-07	10.70	865.20	120.80	7.93	26.39	22.71	795.70	1.29	3.27	-	-	21.57
2007-06-08	9.18	881.00	113.40	5.21	13.57	16.23	793.00	1.19	2.96	-	-	23.13
2007-06-09	10.23	813.00	109.80	1.31	7.57	17.30	749.60	2.17	1.81	-	-	21.10
2007-06-10	8.66	810.80	111.20	7.13	17.03	18.69	752.10	1.08	2.74	-	-	18.70
2007-06-11	9.26	826.30	112.20	7.79	18.50	15.88	777.50	1.18	2.95	-	-	17.19
2007-06-12	8.58	818.20	105.40	7.70	52.66	17.69	689.10	1.06	2.47	-	-	16.13
2007-06-13	10.44	887.30	124.60	9.78	70.85	14.21	829.50	1.31	2.91	-	-	22.13
2007-06-14	9.29	894.60	138.80	36.49	69.44	16.52	838.70	1.38	3.33	-	-	20.21
2007-06-15	9.73	871.40	126.00	13.35	57.80	12.91	831.40	1.39	3.77	-	-	22.69
2007-06-16	9.06	811.40	115.80	7.61	56.12	17.18	810.00	1.23	2.78	-	-	19.21
2007-06-17	9.41	831.60	118.40	5.56	25.81	19.60	810.30	1.44	3.15	-	-	19.92
2007-06-18	9.75	828.90	121.50	6.13	26.13	16.07	812.50	0.84	2.83	-	-	17.85
2007-06-19	9.91	866.40	122.30	10.96	37.81	16.29	818.00	1.13	3.11	-	-	20.05
2007-06-20	9.21	844.30	117.50	6.02	17.11	19.23	825.80	1.29	2.82	-	-	19.64
2007-06-21	9.24	832.10	112.70	6.13	17.32	19.11	813.40	1.12	2.86	-	-	19.56
2007-06-22	9.61	843.90	117.40	4.76	17.49	19.11	852.40	1.13	3.28	-	-	21.88
2007-06-23	9.55	843.60	115.60	4.33	13.74	18.86	845.30	1.32	3.56	-	-	21.58
2007-06-24	9.77	843.20	114.80	5.25	16.78	18.91	836.50	1.30	3.25	-	-	19.03
2007-06-25	9.39	855.60	113.59	2.07	53.53	19.42	813.20	0.94	2.87	-	-	18.94

表 2 叠水河水样常规离子检测结果（“－”表示未检出离子）
Tab. 2 Common ions' test results of Die Shui He River water samples（“－” indicates not detected ion）

采样时间	叠水河											
	阳离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					阴离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$						
	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^{-}	Cl^{-}	NO_2^{-}	Br^{-}	NO_3^{-}	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
2007-06-05	0.40	112.60	20.20	102.90	180.30	1.13	10.88	－	0.04	0.81	－	5.43
2007-06-06	0.45	101.50	18.40	98.96	160.10		6.06	－	0.04	0.06	－	3.60
2007-06-07	0.31	98.06	17.86	96.04	154.60	0.02	5.98	－	0.04	0.03	－	3.26
2007-06-08	0.40	96.57	16.64	96.03	154.50	0.14	5.72	－	0.01	0.00	－	3.23
2007-06-09	0.40	98.71	27.40	94.77	155.30	0.09	5.52	－	0.00	0.00	－	3.38
2007-06-10	0.36	97.57	17.20	94.92	151.50	0.23	5.70	－	0.04	0.03	－	3.44
2007-06-11	0.33	100.30	17.32	96.77	168.90	0.20	5.82	－	0.03	0.01	－	3.39
2007-06-12	0.37	104.10	17.65	98.52	169.10	0.09	6.06	－	0.03	0.01	－	4.32
2007-06-13	0.42	102.00	17.93	106.60	167.40	0.24	6.42	－	0.04	0.03	－	3.65
2007-06-14	0.34	97.15	18.52	107.40	158.90	0.00	6.47	－	0.00	0.00	－	3.72
2007-06-15	0.34	97.99	18.88	106.60	166.10	0.00	6.53	－	0.03	0.00	－	4.00
2007-06-16	0.37	100.50	19.48	106.50	161.50	0.00	6.49	－	0.03	0.00	－	3.86
2007-06-17	0.36	99.17	18.66	102.10	157.50	0.00	6.54	－	0.05	0.05	－	3.89
2007-06-18	0.41	96.92	17.75	102.60	156.40	0.00	6.21	－	0.03	0.00	－	3.81
2007-06-19	0.37	104.20	18.63	106.30	165.00	0.00	6.21	－	0.02	0.02	－	3.80
2007-06-20	0.33	98.94	17.27	99.75	156.50	0.06	6.45	－	0.03	0.04	－	3.82
2007-06-21	0.37	99.16	17.23	100.20	158.80	0.04	6.55	－	0.04	0.05	－	4.02
2007-06-22	0.38	97.99	17.38	100.30	158.80	0.00	6.60	－	0.03	0.03	－	4.07
2007-06-23	0.36	99.72	17.33	99.40	157.90	0.00	6.46	－	0.04	0.03	－	4.06
2007-06-24	0.36	99.87	17.49	100.30	158.70	0.00	6.50	－	0.06	0.03	－	3.88
2007-06-25	0.33	100.80	16.92	97.68	163.50	0.03	6.30	－	0.05	0.02	－	3.98

3 结 语

离子色谱法作为环境监测测定水质样品的有效手段，已经得到广泛应用（赵新颖等，2009；王娟，戴军，2008）。从以上谱图和分析结果可以看出，用离子色谱法分析天然水样中的阴阳无机离子速度快（15 min 测出结果），各种阴离子和阳离子可以分别同时测出，与传统方法相比具有简单、快捷、灵敏度高的优势，尤其适用于火山和地震监测。

叠水河水样由于 HCO_3^{-} 含量过高，水样前处理曾尝试过多种方法，最后选用超声脱气方法，干扰相对减小，但仍不够理想（图 1b），给定量准确性带来一定难度，需要进一步改进。

参考文献：

金哲男,熊雪松,李席孟,等.2007. 吸附法深度除去氯化锂中硫酸根

的实验研究[J]. 稀有金属,31(3):404-406.

牟世芬,刘克纳.2000. 离子色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社.

苏恒熙,王秀丽,蔡泽坚.2007. 无机盐复合体系脱除 sol 一的工艺研究[J]. 盐业与化工,36(3):1-3.

孙建之.2008. 离子色谱法测定高纯氯化锂中的五种微量阴离子[J]. 盐业与化工,37(5):17-19.

孙建之,邓小川,宋士涛,等.2004. 离子色谱法测定高纯氯化锂中的微量杂质离子[J]. 海湖盐与化工,34(4):24-26.

王娟,戴军.2008. 离子色谱法测定饮用水中溴酸根[J]. 分析仪器,(5):21-23.

武晓丽,戴建涛,赵英.2007. CPA—DBS 作为指示剂用滴定法测定硫酸根[J]. 理化检验(化学分册),43(1):72-74.

于秀玲,赵俊喜,李炳权.2007. 食用盐中亚硝酸盐的测定方法[J]. 盐业与化工,36(4):23-25.

张岩,王瑜.2009. 离子色谱法快速测定盐水中氯酸根和硫酸根含量[J]. 中国氯碱,(3):37-39.

赵新颖,焦霞,夏敏,等.2009. 离子色谱法同时测定水源水中的 5 种生物胺[J]. 色谱,27(4):505-508.

Determination of Several Ions in Hot Spring Water by Ion Chromatography

RAN Hua, CHEN Kun-hua, SUN Zi-gang, WANG En-kang

(*Earthquake Administration of Yunnan Province, Kunming 650041, Yunnan, China*)

Abstract

Determination of inorganic anion and cation in hot spring water sample are widely used in the volcano and earthquake monitoring. To eliminate interference of HCO_3^- on the anion detection by using ultrasonic pump ikeuchi degassing treatment H_2CO_3 supersaturation water samples, the anions (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{2-}) and cations (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) in the hot spring were determined by Ion Chromatography. The content of ions in two hot spring water samples, Dieshui river and Dagunguo in Tengchong volcano area, was detected by the PIC-8 ion chromatograph with TSK-GEL ions separation column (150 mm \times 4.5 mm). The mixed solution of 1.9mmol/L Na_2CO_3 – 1.8mmol/L NaHCO_3 was using as anion flow-phase system at a flow rate of 1.5 ml/min, and as cation flow-phase system, the solution of 2 mmol/L HNO_3 was using at a flow rate of 1.0 ml/min. The method was proved to be accurate, convenient and rapid, could be widely used in the volcano and earthquake monitoring.

Key words: Ion Chromatography, anion and cation, hot spring water, Tengchong volcano area