

监测与分析

离子色谱-原子吸收联用测定水体中的
 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ *

王小芹 赵 瑜 邓 勃

(清华大学化学系, 北京 100084)

摘要 研究离子色谱(IC)与石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)联用测定水体中铁形态的方法。用 Shim-pack 阳离子交换柱分离 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$, 用石墨炉原子吸收法检测, $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的检出限分别为 3.8 ng/ml 和 7.7 ng/ml。本方法已用于检测自来水和河水的铁的价态, 取得了令人满意的结果。

关键词 离子色谱, 石墨炉原子吸收光谱, 铁, 形态分析。

目前, 无机痕量元素分析已成为引人注目的课题, 研究灵敏、简便的价态分析方法是该课题的重要内容之一。铁是分布很广的元素, 在自然界以多种价态存在。由于天然水体和水处理系统中均存在铁的氧化还原反应, 水化学工作者常以 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量的变化作为评价环境氧化还原的方法之一。铁在工农业及生命科学中均占有重要地位, 故铁的价态分析在理论和实际上都有重要的意义。

离子色谱是分离 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的有效的手段, 通常用电导检测或分光光度法检测^[1]。由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 在柱上保留时间短, 常伴随一价离子呈假峰洗脱, 难以定量检测^[2]; 用分光光度法检测时, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 不能直接检测, 必须进行柱后衍生, 将其转化为可在光度计上检测的形态, 又嫌麻烦。本文使用离子色谱作分离、富集手段, 以石墨炉原子化检测, 方法简便灵敏。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

使用岛津 HIC-6A 离子色谱仪, 配以 $\varphi 5 \times 150\text{mm}$ 阳离子柱 (Shim-pack) 进行分离, 日立 180-80 原子吸收分光光度计进行检测, 石墨炉原子化条件按仪器说明书中给出的最佳条件^[3]。

流动相: 以分析纯乙二醇与亚沸蒸馏水配以柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 制成。并用超声法去气。

$\text{Fe}(\text{III})$ 标准溶液: 溶解分析纯 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加适量浓 HNO_3 稀释而成。

$\text{Fe}(\text{II})$ 标准溶液: 溶解分析纯 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加适量浓 HCl 稀释而成。

实验所用溶液均用去离子水配制, 并用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤。

1.2 实验装置改进和操作步骤

由于实验过程中要将去离子水流动相和样品溶液交替流过柱子, 而岛津 HIC-6A 离子色谱只有单泵驱动流动相, 故自配电磁阀于贮液和高压泵之间, 以便于转换溶剂。具体装置如图 1。

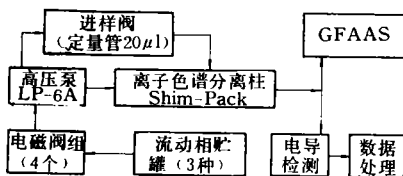


图1 实验装置示意图

开机后先将电磁阀接通淋洗液,使之流过柱子,以电导检测器监测,待基线稳定后进样,由进样管体积保证每次进样 20 μ l。对低浓度的样品,改为先浓缩后分离。用电磁阀关闭淋洗液,将电磁阀接通样品溶液使之流入柱子,进样时间结束后,电磁阀再次接通淋洗液,使淋洗开始计时。在确定的时间开始收集淋洗液,每管收集 0.5min。用微量注射器注入石墨炉进行检测。检测结束后,将电磁阀接通清洗剂,使之进入柱子,以清除淋洗液而保护柱子。以上装置和操作步骤简便易行,能有效地防止气泡进入系统。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

为了分离 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ),样品先进入色谱仪阳离子柱,用乙二胺水溶液作洗脱液将其依次淋出。为改进分离效果,流动相中加入有机改进剂柠檬酸,影响分离的因素主要有柱温、流动相速度、乙二胺浓度、柠檬酸浓度等。以 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)分离度为优化指标,设计正交试验优化分析条件,因素水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

因素水平	流速 (ml/min)	柱温 (℃)	柠檬酸 (mmol/L)	乙二胺 (mmol/L)
1	0.5	30	7.5	2.5
2	0.8	35	10.0	3.5
3	1.0	40	12.5	5.0

试验结果如图 2。

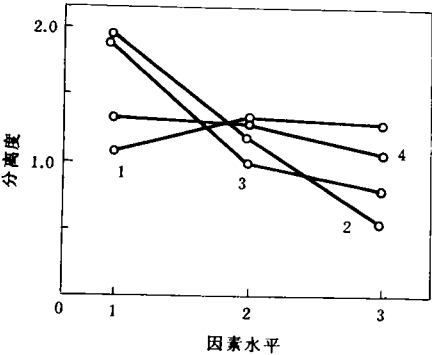


图 2 各因素优化图

1. 柠檬酸浓度 2. 乙二胺浓度 3. 流速 4. 柱温

由图 2 可见,低流速、低乙二胺浓度有利于 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)的分离,柱温的影响不显著。最后选定离子色谱的分析条件为流速 0.5ml/min、柱温 35℃、柠檬酸浓度 10mmol/L、乙二胺 2.0mmol/L。每 0.5min 接色谱淋洗液 1 管,注入原子化器进行分析,得到的吸光度与时间关系图如图 3。

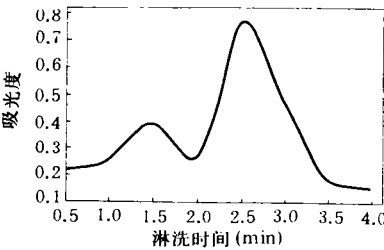


图 3 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)的淋洗曲线

由图 3 可见 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)分别在 1.5 及 2.7min 时达到最大值,故在以后的实验中以 1.5 及 2.7min 作为 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)的保留时间。

2.2 共存离子的干扰

为研究样品中共存离子的干扰,配制含 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺的 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)混合样,其测定结果与不含各离子的样品进行比较,结果列于表 2。经统计检验表明,在实验误差范围内,3 种样品中 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)吸光度无显著性差异,说明各共存离子对 Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)的分离和测定基本上无干扰。

表 2 共存离子对 IC-GFAA 测定铁的干扰

检测元素	吸 光 度		
	样品 ¹⁾	样品 ²⁾	样品 ³⁾
Fe(Ⅲ)	0.240	0.234	0.248
Fe(Ⅱ)	0.231	0.239	0.236

1) 含 Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)各 50ng/ml 混合样 2) 含 Na(Ⅰ)、K(Ⅰ)、Ca(Ⅰ)、Mg(Ⅰ)、Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)各 50ng/ml 的混合样 3) 含 Cu(Ⅰ)、Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)各 50ng/ml 的混合样

为了考察 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)之间是否存在相互干扰,将含 Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)各 50ng/ml 混样(混样 1)中分别加入 Fe(Ⅲ)20ng/ml(混样 2)及 Fe(Ⅱ)20ng/ml(混样 3),实验结果见表 3。

表 3 Fe(Ⅲ)和Fe(Ⅱ)之间的相互干扰

待测元素	吸 光 度		
	混样 1	混样 2	混样 3
Fe(Ⅲ)	0.152		0.158
Fe(Ⅱ)	0.185	0.179	

结果表明,20ng/ml Fe(Ⅱ)对测定 50ng/ml Fe(Ⅲ)与 20ng/ml Fe(Ⅲ)对测定 50ng/ml Fe(Ⅱ),引起吸光度的变化均约为 4%。

3 工作曲线

按照上述实验操作步骤制作了 Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)的标准工作曲线。标准工作曲线的各参数列于表 4。

表 4 标准工作曲线的参数

测定形态	Fe(Ⅲ)	Fe(Ⅱ)
回归方程截距 a	-3.03×10 ⁻³	1.24×10 ⁻²
回归方程斜率 b	4.92×10 ⁻³	4.69×10 ⁻³
相关系数 r	0.9989	0.9987
线性范围(ng/ml)	10—100	5—100
剩余标准差 S	1.2×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²
检出限(3σ)(ng/ml)	7.7	3.8

4 实际样品的测定

采用上述方法,分别对自来水和河水进行了测定。各水样均用酸调 pH<2,滤纸过滤后,再用 0.45μm 滤膜过滤。采用标准曲线和标准加入法

表 5 实际水样分析结果(ng/ml)¹⁾

分析样品	分析方法	IC-GFAA 联用法		GFAA 法
		Fe(Ⅲ)	Fe(Ⅱ)	总 Fe
自来水	标准曲线法	35.5±3.9	未检出	35.7±5.2
	标准加入法	34.5±3.0	未检出	35.7±5.2
河水	标准曲线法	33.8±4.2	未检出	32.5±4.7
	标准加入法	31.1±3.7	未检出	32.5±4.7

1) 表中±值为 2 倍标准差 n=3

测定 Fe(Ⅲ)的含量,加入已知量 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)后,再用标准曲线法测定,所得到的结果分别列于表 5 与表 6。

以上结果表明,用 IC-GFAA 联用法测定自来水和河水,均未能检测出 Fe(Ⅱ),这可能是因为自然水样中含氧化性物质,Fe(Ⅱ)形态难以存在。用 IC-GFAA 法测出 Fe(Ⅲ)含量与用石墨炉

表 6 回收实验结果(ng/ml)¹⁾

样品	IC-GFAA 联用法		GFAA 法
	Fe(Ⅲ)	Fe(Ⅱ)	总 Fe
1	35.5±3.9	未检出	35.7±5.2
2	80.4±5.6	103.2±6.4	185.7±5.7
3	33.8±4.2	未检出	32.5±4.7
4	92.0±5.7	92.0±4.9	182.1±10.4
5	0	0	0
6	49.8±5.7	97.0±3.7	150.0±18.6

1) 表 6 中值同表 5,是按 $\mu=\bar{x}\pm t_{0.05,2S}/\sqrt{n}$ 计算的 95%置信区间 式中 S 为标准差,n 为重复测定次数 n=3

1. 自来水 2. 自来水+Fe(Ⅲ)50+Fe(Ⅱ)100 3. 河水 4. 河水+Fe(Ⅲ)50+Fe(Ⅱ)100 5. 去离子水 6. 去离子水+Fe(Ⅲ)50+Fe(Ⅱ)100

法直接测定总铁含量吻合得很好,用标准曲线法与标准加入法测定结果的一致性,说明自然水样的基质对用 IC-GFAA 法测定水中 Fe(Ⅲ)没有影响,测定结果是可靠的。为检查 IC-GFAA 法测定 Fe(Ⅱ)的效果,向河水与自来水样中加入 100ng/ml Fe(Ⅱ)和 50ng/ml Fe(Ⅲ),进行回收实验,Fe(Ⅲ)与 Fe(Ⅱ)的回收率分别为在 90%—116%与 92%—103%。

参考文献

1 Hiroko Saitoh and Kikuo Oikawa. J. of Chrom. . 1985,329:247
2 Hojabri H,Levin A G. Wallace G G et al. Abal. Chem. . 1987, 59(1),54
3 日本 Z800 原子吸收分析说明书

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

sands, measurements should be made also on the concentration of yellow sand aerosol, the distribution of its particle sizes, the chemical compositions in the particles of different sizes, and the changes in rain-borne soils, rainfall, dust deposition, and air temperature.

Key words: surface dust storm, yellow sand, TSP, Haboob phenomenon, The Hexi (Gansu) Corridor.

Study on Acrylic Wastewater Treatment Using an Internal Circulating Bio-Fluidised Bed. Zhou Ping and Qian Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 58—61

A pilot study on acrylic wastewater treatment by using an internal circulating three phase bio-fluidised bed was conducted. There were N_v of 4.0 and 6.8 kgCOD/(m³ · d) and N_s of 1.6 and 2.8 kgCOD/(kgVSS · d) when the influent had COD of 710 to 992 mg/L and 1277 to 2276 mg/L, respectively. Oxygen utilization rate was about 17%. Post-treatment experiment of the effluent from fluidised bed was also carried out and an acrylic wastewater treatment process was suggested.

Key words: acrylic wastewater, internal circulating three phase bio-fluidised bed, wastewater treatment.

Determination of Iron (I) and (II) in water by Ion Chromatography Combined with Atomic Absorption Spectrometry. Wang Xiaoqin et al. (Dept. of Chemistry, Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 62—64

A method for determination of Fe(I) and Fe(II), which combines ion chromatography and atomic absorption spectroscopy, is described. Fe(I) and Fe(II) were first separated on a Shima Pack column packed cation-exchange resin, and then determined by a graphite furnace atomic absorption spectrometry. The detection limits of Fe(II) and Fe(I) were at the 7.7 ng · ml⁻¹ and 3.8 mg · ml⁻¹, respectively. The method has been successfully used in iron species of tap water and river water.

Key words: ion chromatography, atomic absorption spectrometry, iron, species analysis.

Analysis of Atmospheric Particulates and Organic Pollutants in Datong. Liu Ruilian et al. (Datong Municipal Institute of Environmental Protection, Datong 037006), Zhao Zhenhua (Beijing Municipal Research Academy of Environmental protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 65—67

This paper reports the determination of atmospheric

particulates from different functional districts in Datong. The inhalatable particulates (< 10μm) concentration accounts for about 50% of the total suspended particulates (TSP). The extracts in methylene chloride representing the total polluted organic materials account for about 20% of TSP. The compounds in the total polluted organic materials identified with GC, GC/MS and HPLC included 38 compounds of benene series and other aromatic hydrocarbons, 31 compounds of paraffins, and 14 compounds of phenols, ketones, nitrogen-containing organic and phthalates.

Key words: air pollution, particulate, organic pollutants.

Sequential Determination of Trace Chromium(VI), Nickel and Zinc in Electroplating Waste Waters by Flow-injection Spectrophotometry. Wang Peng et al. (Dept. of Applied Chemistry Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 68—70

An automated flow-injection system is described for the sequential spectrophotometric determination of trace Cr(VI), Zn and Ni in waste waters. The sample analysis frequency is 60h⁻¹ and the detection limit is 0.1 mg/L(Cr), 0.2mg/L(Zn), and 0.3mg/L(Ni), respectively. The relative standard deviation is around 1%. Results obtained with the proposed method are in a good agreement with the standard manual spectrophotometric methods.

Key words: environmental monitoring, flow-injection analysis, chromium(VI), nickel, zinc, wastewater.

Studies on the Determination of Nitrite with a Stopped Flow-Catalytic Spectrophotometric Procedure. Wang Jianhua and He Ronghuan (Chemistry Dept. of Yantai Teachers College, Yantai 264025); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 71—73

A stopped flow-catalytic spectrophotometric procedure for the determination of nitrite was established based on its catalytic effect on the bromate-rhodamine B oxidation decolouring reaction. The optimal conditions for the determination were established as: [KBrO₃] = 5.0 × 10⁻² mol · L⁻¹, [rhodamine B] = 4.8 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹, [H₂SO₄] = 0.75 mol · L⁻¹, and 50°C. The calibration graph was linear for 0—0.6 μg · L⁻¹ NO₂⁻, and the detection limit was 2 ng · L⁻¹. The reproducibility of the method was good, and the selectivity was improved significantly, with respect to conventional procedures. Nitrite contents in soil, vegetable, rain water and wastewater had been determined, and the results were satisfactory, the