

离子色谱法测定土壤中硫酸根离子方法验证与分析

任政娟 朱芸

云南省核工业二〇九地质大队

DOI:10.12238/eep.v8i2.2529

[摘要] 本研究采用离子色谱法测定土壤中硫酸根离子,对该方法进行了标准曲线、空白试验、检出限与测定下限、精密度、正确度及实际样品测定的方法验证。结果表明,该方法校准曲线相关系数 $r>0.999$,空白试验未检出干扰或污染,检出限为 0.003 cmol/kg ,测定下限为 0.012 cmol/kg ,精密度验证测定结果相对标准偏差范围为 $0.7\%\sim 2.9\%$,正确度验证标准物质测定值均落在其给定不确定度区间内,实际土壤样品测定结果相对标准偏差为 6.7% ,结果均满足相关要求。综上所述,本方法准确可靠,适用于土壤中硫酸根离子的测定,且本实验室已具备采用离子色谱法精准测定土壤中硫酸根离子含量的技术能力。

[关键词] 离子色谱法; 土壤水溶性盐分; 浸出液; 硫酸根; 方法验证

中图分类号: S152.7 文献标识码: A

Validation and Analysis of a Method for Determining Sulfate Ions in Soil by Ion Chromatography

Zhengjuan Ren Yun Zhu

Geological Brigade 209 of Yunnan Nuclear Industry

[Abstract] This study employed ion chromatography to determine sulfate ions in soil, and conducted method validation on this approach, including the calibration curve, blank test, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ), precision, accuracy, and the measurement of actual samples. The results demonstrated that the correlation coefficient (r) of the calibration curve was greater than 0.999, no interference or contamination was detected in the blank test, the LOD was 0.003 cmol/kg , and the LOQ was 0.012 cmol/kg . The relative standard deviation (RSD) range of the precision validation measurements was $0.7\%\sim 2.9\%$, and the measured values of the reference materials for accuracy validation all fell within their specified uncertainty intervals. The RSD of the actual soil sample measurements was 6.7% , with all results meeting the relevant requirements. In summary, this method is accurate and reliable, suitable for the determination of sulfate ions in soil, and our laboratory has the technical capability to accurately quantify sulfate ion content in soil using ion chromatography.

[Key words] ion chromatography; soil water-soluble salts; leachate; sulfate; method validation

引言

土壤中硫酸根离子在生态环境领域是一项多维度的生态指标,可反映土壤酸化风险、盐渍化程度,其含量可指导农业施肥、评价土壤质量、评估环境风险、监测修复效果等,因此,准确测定土壤硫酸根离子对于土壤保护、污染治理和可持续发展具备实用价值。现有硫酸钡质量法、EDTA滴定法、硫酸钡比浊法等传统理化方法测定土壤中硫酸根,这些方法普遍存在对操作人员技术水平要求较高,实验流程繁琐,试剂消耗量大、环境友好程度不高等问题^[1-4]。

离子色谱法作为近20年来发展最快的技术之一,已广泛应用于环境监测、食品分析、药物分析等领域的阴离子测定,采用该方法测定土壤中硫酸根离子,土壤浸提液经离子色谱

柱交换分离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,方法具有简便、高效、高灵敏度和重现好的特点,可以克服传统理化方法的不足。本文采用离子色谱法测定土壤中硫酸根离子,依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)、《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规范》、《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》(GB/T 32465-2015)等技术文件要求,对该方法开展了标准曲线、空白试验、检出限与测定下限、精密度、正确度、实际样品6个指标的方法验证,并对验证结果进行评判分析^[5-7]。

1 仪器与材料

1.1 主要仪器设备

离子色谱仪：Eco IC型，配备阴离子色谱柱、阴离子保护柱、阴离子抑制器和电导检测器，瑞士万通中国有限公司；电子天平：BSA124S-CN型，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；多用振荡器：HY-8B型，常州金坛良友仪器有限公司；离心机：TD6型，长沙湘智离心机仪器有限公司；水系微孔滤膜：0.22 μm。

1.2 主要试剂及标准物质

试剂：无二氧化碳纯水（实验用水一级）、碳酸钠（分析纯）、碳酸氢钠（分析纯）、硫酸（分析纯）。

标准物质：选用具有代表性的土壤有效态成分分析标准物质，详情见表1。

表1 标准物质信息

序号	标准物质编号	类型	研制单位
1	GBW (E) 070396 (ASA-21)	青海草甸土	农业农村部环境保护科研监测所, 津
2	GBW (E) 070400 (ASA-25)	湖北水稻土	标(天津)计量检测有限公司
3	GBW (E) 070032	/	山西省地质工程勘察院
4	BWT20012-W-100-1	5 种阴离子标准储备液	坛墨质检科技股份有限公司

2 实验方法

2.1 测试条件

环境条件：在安装有空调的房间内，环境温度25℃，环境条件满足方法标准要求。

仪器条件：根据仪器使用说明书优化测量条件，定量环：20 μL；流速：1.00mL/min；淋洗液：4.5mmol/L碳酸钠与1.4mmol/L碳酸氢钠混合溶液；再生液：0.5%硫酸溶液；抑制器电流：75mA。

2.2 样品预处理

称取通过2mm筛孔的风干土样50.0g，放入干燥的500mL锥形瓶中。使用量筒量取250mL无二氧化碳纯水，缓慢注入锥形瓶并加盖密封。通过振荡器以180次/min的频率振荡3min，随后采用真空抽滤装置、离心分离获取澄清的土壤浸出液。制备的浸提液可直接用于分析检测，也可采用配备0.45 μm水系微孔滤膜的注射器进行过滤进样。针对含复杂基质干扰的样品，需根据具体干扰类型选择适宜的预处理柱（如SPE固相萃取柱、离子交换柱等）进行前处理，确保目标成分的准确测定^[8-10]。

全程序空白样品需严格遵循上述操作流程制备，使用同批次纯水替代土样，经相同振荡、过滤等步骤获得空白浸提液，用于质量控制及仪器校准，整个制备过程应保持实验环境的洁净度，避免交叉污染。

2.3 验证方法

仪器启动后，依照仪器操作手册，依次完成预热程序、基线校准平衡以及仪器自检环节。在确认仪器设备各项状态参数均处于正常工作范围后，方可进行样品进样操作。按照方法验证相关要求，绘制标准曲线，进行空白、检出限、精密度、正确度试验，并进行实际样品测定，测定结果对照方法要求及《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）进行评定^[5-7]。

3 方法验证

3.1 标准曲线的绘制

分别移取一定体积的标准使用液（浓度为1000 μg/mL）置于一组50mL比色管中，用水稀释定容至标线，混匀，配制9个不同浓度的标准系列。根据被测样品的浓度，按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，详见表2。

表2 标准曲线

校准点	1	2	3	4	5	6	7	8	9
加入标准使用液体积 (mL)	0.00	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	7.50
浓度 (μg/mL)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0	50.0	100	150
峰面积 (μS/cm×min)	0.000	0.129	0.349	0.778	1.500	3.943	11.168	21.710	32.918
校准曲线方程	$y = -0.2887 + 0.0885 x$								
相关系数(r)	0.9997								
标准规定相关系数(r)	0.999								
是否符合标准要求	合格								

3.2 空白试验

按照与试样的测定相同的前处理程序、色谱条件和步骤，将空白试样注入离子色谱仪测定硫酸根浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。共测定6次空白，空白试验目标化合物硫酸根未检出，详见表3。

表3 空白试验及检出限测试数据

序号	硫酸根测定值 (cmol/kg)	
	空白试验	空白加标样品
1	0.000	0.0188
2	0.000	0.0199
3	0.000	0.0176
4	0.000	0.0179
5	0.000	0.0185
6	0.000	0.0179
7	0.000	0.0201
平均值	0.00	0.0187
标准偏差 S	0.000	0.0010
t 值	/	3.14
检出限	/	0.003
测定下限	/	0.012

3.3 方法检出限和测定下限验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A.1规定，空白试验目标化合物未检出，按照标准方法要求，对浓度为0.015cmol/kg的空白加标样品进行7次重复性测定，计算7次平行测定结果的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。其中，当n为7次，置信度为99%时， $t_{(n-1, 0.99)}=3.143$ 。以4倍的样品检出限作为测定下限，即 $RQL=4 \times MDL$ [5-6]，测试数据及计算结果见表3。

$$MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S \tag{1}$$

式中：MDL——方法检出限；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分布值（单侧）；S——n次平行测定的标准偏差。

3.4 方法精密度与正确度验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)附录A.1规定,采用标准样品进行方法精密度验证。按全程序每个样品平行测定6次,分别计算各浓度或含量样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差、相对误差等参数,并对精密度和正确度进行评判,精密度评估以相对标准偏差(RSD)作为核心指标,正确度参照标准物质标准值及其合格范围进行判定,测定结果见表4^[5-6]。

表4 精密度与正确度测试数据

平行样品号	ASA-21	ASA-25	GBW(E)070032	实际样品	
测定结果 (<i>cmol/kg</i>)	1	0.257	0.163	6.77	0.0165
	2	0.265	0.164	6.82	0.0192
	3	0.251	0.164	6.85	0.0193
	4	0.245	0.162	6.81	0.0203
	5	0.252	0.168	6.77	0.0191
	6	0.248	0.164	6.72	0.0189
平均值 \bar{x} (<i>cmol/kg</i>)	0.253	0.164	6.79	0.0189	
标准偏差 $S\bar{x}$	0.007	0.002	0.092	0.001	
相对标准偏差 RSD (%)	2.9	1.1	0.7	6.7	
实验室内相对标准偏差合格范围 (%)	5.3	5.3	3.7	7.3	
精密度是否符合标准要求	合格	合格	合格	合格	
标准值 (<i>cmol/kg</i>)	0.25±0.05	0.17±0.02	6.8±0.4	/	
合格范围 (<i>cmol/kg</i>)	0.20~0.30	0.15~0.19	6.4~7.2	/	
正确度是否符合标准要求	合格	合格	合格	/	

3.5 实际样品验证

按照标准方法要求,称取实际土壤样品,经2.2步骤制备土壤浸出液,以相同的离子色谱分析条件测定。实际样品测定结果见表4。

4 结论

在本实验室的分析条件下,该方法的校准曲线相关系数 $r>0.999$,表明其线性良好;空白试验结果未检出,可见前处理及分析过程未引入干扰或污染;实验室检出限MDL=0.003cmol/kg,测定下限RQL=0.012cmol/kg,满足土壤检测要求;在平行样品测定中,不同含量水平的标准物质测定结果相对标准偏差范围为0.7%~2.9%,符合各含量水平对应的精密度控制标准;标准物质测定值均落在其给定不确定度区间内,验证了方法的正确度符合预期要求;针对实际土壤样品开展的6次平行测定结果显示,其相对标准偏差为6.7%,同样满足该含量水平下的精密度控制标准。上述各项性能指标的全面验证,充分证明了测定结果的准确性和可靠性。综上所述,本方法准确可靠,适用于土壤中硫酸

根离子的测定,为土壤保护、污染治理及可持续发展提供了技术支持。所有性能验证结果均符合方法规范要求,表明本实验室已具备采用离子色谱法精准测定土壤中硫酸根离子含量的技术能力。

[参考文献]

[1]全国农业技术推广服务中心.土壤分析技术规范[M].2版.北京:中国农业出版社,2006.

[2]中华人民共和国农业部.土壤检测.第18部分:土壤硫酸根离子含量的测定:LY/T1251-1999[S].北京:中国农业出版社,2006.

[3]国家林业局.森林土壤水溶性盐分分析:LY/T1251-1999[S].北京:中国标准出版社,1999.

[4]中华人民共和国住房和城乡建设部.土工试验方法标准:GB/T50123-2019[S].北京:中国计划出版社,2019.

[5]生态环境部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ168-2020[S].北京:中国科学出版社,2020.

[6]中国环境监测总站.生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南[EB/OL].[2024-1-24].

[7]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.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,2016.

[8]王立宛,张杨.离子色谱法测定土壤中的氯根离子和硫酸根离子[J].山西化工,2023,43(12):57-58,85.

[9]王文杰,刘彤彤,刘安安.离子色谱法测定土壤中3种水溶性阴离子的不确定度评定及方法改进[J].冶金分析,2023,43(6):90-97.

[10]孔令娥,晋琪,李寒,等.盐碱土壤水溶性 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子提取与离子色谱仪同时测定技术研究[J].中国土壤与肥料,2024(6):269-278.

作者简介:

任政娟(1990--),女,彝族,云南省禄劝县人,本科,生态环境监测与分析中级工程师,从事环境监测分析测试、质量管理等工作。

*通讯作者:

朱芸(1984--),女,哈尼族,云南省金平县人,硕士,地质实验测试高级工程师,从事环境监测分析测试工作。