

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.06.020

## 固相萃取-离子色谱法分析硫铁矿区酸性水中阴离子

柳 玲, 王丽香, 吴宇鑫

(陕西省环境科学研究院, 陕西 西安 710061)

**摘 要:** 为快速准确测定硫铁矿区酸性水中5种阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ )浓度,对ICS-1100离子色谱仪、流动相配比等色谱条件进行改进优化,选择亲水性强的IonPac AS19阴离子分离柱(250 mm×4 mm),IonPac AG19阴离子保护柱(50 mm×4 mm)以及AERS 500自动再生抑制器(4 mm);采用20.0 mmol/L的KOH为流动相,流速为1.0 mL/min,进样量为25  $\mu\text{L}$ 。采用固相萃取前处理,以标准色谱图各组分保留时间定性,以色谱峰面积外标法定量。该方法能够在9 min内快速完成检测,分析效率较常规离子色谱法提高了40%,优化后的方法相关性好( $r>0.999$ ),检出限低(0.006~0.016 mg/L),精密度高(相对标准偏差0.2%~3.9%),加标回收率范围为89.2%~103.0%,有证标准物质测定结果在其置信区间内,相对误差范围为1.9%~4.8%。该方法简单快速,灵敏度高,适用于批量复杂基体酸性水质样品中阴离子的检测。

**关键词:** 离子色谱法; 固相萃取; 酸性矿井水; 阴离子; 改进优化

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2025)06-0130-07

## Determination of Anions in Acidic Mine Water from Pyrite Ore Mining Area Using Solid Phase Extraction and Ion Chromatography

LIU Ling, WANG Li-xiang, WU Yu-xin

(Shaanxi Academy of Environmental Sciences, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** To rapidly and accurately determine the concentrations of  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in acidic water from a pyrite ore mining area, the chromatographic conditions such as ICS-1100 ion chromatograph and flow compatibility ratio were improved and optimized. Specifically, the hydrophilic IonPac AS19 anion exchange column (250 mm×4 mm), the IonPac AG19 anion protection column (50 mm×4 mm) and the AERS 500 automatic regeneration inhibitor (4 mm) were selected. A 20.0 mmol/L KOH solution was employed as the mobile phase, with a flow rate of 1.0 mL/min and an injection volume of 25  $\mu\text{L}$ . Solid phase extraction pretreatment was adopted, and the retention time of each component in the standard chromatogram was used for qualitative analysis, while the chromatographic peak area external standard method was used for quantitative analysis. Compared to traditional ion chromatography, this method achieved rapid detection within 9 minutes, thereby enhancing analysis efficiency by 40%. The optimized method exhibited excellent correlation ( $r>0.999$ ), a low detection limit (0.006–0.016 mg/L), high precision (relative standard deviation was 0.2%–3.9%), and a recovery rate range of 89.2%–103.0%. The determined results of the certified reference materials fell within the confidence interval, with a

relative error range of 1.9% to 4.8%. The proposed method is characterized by its simplicity, rapidity, and high sensitivity, making it particularly suitable for the detection of anions in acidic water samples with complex matrix.

**Key words:** ion chromatography; solid phase extraction; acidic mine water; anion; improvement and optimization

酸性矿井水(AMD)是由富含硫化矿物的尾矿、矸石等矿体中硫化物暴露在空气中,并在微生物作用下发生氧化反应,产物溶入地下水中形成的,其pH通常为2~6<sup>[1-2]</sup>。硫铁矿和高硫煤矿带来的环境问题,主要是采矿后矿井中溢出的AMD中含有高浓度的 $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 以及Fe、Mn、Al、As、Cd、Pb、Cr等金属离子,严重污染地下水,影响地表径流及周边农田土壤环境质量<sup>[3-4]</sup>。由于AMD总体呈酸性且基体较为复杂,因此快速准确测定AMD中阴离子对矿区水质及生态环境质量评价具有十分重要的意义。水质无机阴离子的检测方法主要包括离子选择电极法<sup>[5-6]</sup>、分光光度法<sup>[7]</sup>、滴定法<sup>[8]</sup>、重量法<sup>[9]</sup>、流动注射法<sup>[10]</sup>、气相分子吸收光谱法<sup>[11]</sup>和离子色谱法(IC法)<sup>[12-13]</sup>。离子选择电极法的电极易受到污染,测定值准确度不高;重量法、滴定法、分光光度法和流动注射法分析过程复杂繁琐、工作量大、灵敏度低、易受干扰,对操作人员水平要求也较高,同时消耗大量的药品和试剂,成本较高,也容易造成环境二次污染;气相分子吸收光谱法在检测中也存在一定的干扰。

IC法的分离机理主要是离子交换,其优点在于可以同时检测多种离子的浓度,操作方便,选择性好,检测结果具有较高的灵敏度、准确度与精密度,在饮用水、地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水等环境监测领域发挥着十分重要的作用;其缺点是离子交换树脂机械强度差,容易受有机物及重金属离子污染。因此,IC法对样品前处理有一定的要求,对洁净水样只需进行简单的过滤,而对复杂基体水质样品的前处理要求较高<sup>[14]</sup>。随着IC法分离技术不断成熟,扩大其应用范围,实现分析方法的简便化和标准化,降低分析成本,提高分析效率,已成为研究的重点。

该研究选用IonPac AS19阴离子分离柱,以KOH溶液等度洗脱,通过筛选合适的前处理方法并优化离子色谱分析条件,从而实现不同酸性水样中

5种阴离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )的高精度检测。该方法前处理简单、线性范围广、可多组分同时测定,检测速度快、灵敏度高、无二次污染,可为快速准确分析不同酸性水中阴离子提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器及试剂

ICS-1100离子色谱仪(Thermo Fisher)附IonPac AS19阴离子分离柱(250 mm×4 mm), IonPac AG19阴离子保护柱(50 mm×4 mm), AERS 500自动再生抑制器(4 mm), RFC-30淋洗液自动发生器, AS-DV自动进样器, Milli-Q Reference超纯水仪。

氟化物标准溶液:500 mg/L;氯化物标准溶液:500 mg/L;硝酸盐氮标准溶液:500 mg/L;硫酸盐标准溶液:5 000 mg/L;亚硝酸盐标准溶液:100 mg/L(所有标准溶液均由生态环境部环境标准样品研究所提供);OnGuard II系列样品预处理柱:OnGuard II M预处理柱、OnGuard II Ba预处理柱、OnGuard II RP预处理柱(Thermo Fisher)。

### 1.2 离子色谱仪试验条件

采用20.0 mmol/L的KOH为淋洗液,电流为45 mA,流速为1.0 mL/min;采用AERS 500自动再生抑制器抑制背景电导值;采用电导检测器检测,进样量为25  $\mu$ L;柱温30  $^{\circ}$ C,柱压 $(1.45\sim1.72)\times10^4$  kPa。

### 1.3 样品前处理

较清洁的弱酸性地表水、地下水样品只需采用0.45  $\mu$ m水相过滤头过滤后直接进样;强酸性废水需根据其特征污染物,选用OnGuard II系列样品预处理柱进行处理,不同类型的预处理柱可以串联使用,将预处理后的样品以0.45  $\mu$ m水相过滤头过滤后进样分析。需要注意的是,OnGuard II RP预处理柱使用前需采用5 mL甲醇以4 mL/min的流速活化处理,再采用10 mL纯水以4 mL/min的流速清洗,将小柱平放20 min后备用<sup>[15]</sup>。所有样品均采用聚乙烯瓶于4  $^{\circ}$ C以下冷藏,避光保存。

## 1.4 样品的测定

参照《水质 无机阴离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ )的测定 离子色谱法》(HJ 84—2016)中氢氧根淋洗液系统进行分析,并对方法中的色谱条件进行改进优化,采用优化后的方法分析5种阴离子。使用市售有证标准物质按比例稀释配制离子色谱专用标准混合使用液,再稀释成不同浓度梯度标准工作液。通过标准溶液的浓度对相应的测量响应值绘制标准工作曲线,要求各元素校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。将经过前处理的样品分别装入AS-DV自动进样管中进样分析,以各离子色谱峰的保留时间定性,以峰面积外标法定量。同时采用超纯水(电阻率 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )做空白试验,要求结果低于方法检出限。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱条件的选择

#### 2.1.1 色谱柱

IonPac AS19柱( $250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ )是以新型超多接枝阴离子交换缩聚物——胺化乙基乙烯基苯-二乙烯基苯(EVB-DVB)为固定相,以氢氧化物为淋洗液的高容量、高选择性阴离子交换分离柱。其基质为超孔型EVB-DVB颗粒,采用多步的超支化修饰,最终得到亲水性较强的季铵烷醇,通过静电作用吸附在大孔聚合物基质的表面,有效增加固定相的亲水性,且对 $OH^-$ 的选择性也较好。AS19柱可以使用较低浓度的淋洗液,可应用于复杂水质样品中常规阴离子的检测,也可用于分析饮用水中痕量阴离子。该色谱柱灵敏度较高,淋洗液由RFC-30淋洗液自动发生器在线产生,操作简便,因此将其作为分离柱。

#### 2.1.2 淋洗液浓度

离子色谱分析阴离子的淋洗液主要分为碳酸盐体系和氢氧根体系。碳酸盐淋洗液存在背景电导过高、水负峰大、进样体积受限等缺点;而氢氧根淋洗液在经过抑制器后转变成水,从而降低背景电导,更有利于梯度淋洗,大体积进样时水负峰较小,能更好地分离并定量弱保留组分,故选择氢氧根淋洗液体系。试验先后对流动相配比、流速及进样量等色谱条件进行改进优化,当流动相为 $20.0 \text{ mmol/L}$ 的KOH、流速为 $1.0 \text{ mL/min}$ 、抑制器电流为 $45 \text{ mA}$ 、进样量为 $25 \mu\text{L}$ 时,可以使5种阴离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、

$NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )很好的分离。流动相KOH与纯水的配比对分析结果影响较大,当 $KOH=18.0 \text{ mmol/L}$ 时,在不改变其他色谱条件下,10 min内完成5种阴离子多元混合标准溶液的全分析,但 $Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 拖尾较严重;当 $KOH=22.0 \text{ mmol/L}$ 时,8 min内完成检测,但 $NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 两种离子不能完全分离,影响其定量结果;当 $KOH=20.0 \text{ mmol/L}$ 时, $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 的保留时间分别为3.561、4.791、5.564、7.144和7.807 min,在9.0 min内可使5种阴离子的标准物质色谱峰有效分离,达到准确定量的效果(见图1)。

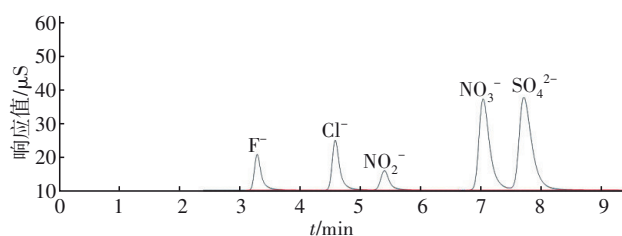


图1 5种阴离子标准色谱

Fig.1 Standard chromatograms of the 5 types of anions

由此可见,当 $KOH=20.0 \text{ mmol/L}$ 时可使各离子组分完全分离,为淋洗液最佳配比,同时检测时间从常规标准方法的 $15.0 \text{ min}$ 缩短至 $9.0 \text{ min}$ ,提高了分析效率。

### 2.2 酸性水样前处理方法的选择

酸性水指含有较低浓度的硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、有机酸等酸性物质的水样。基体复杂的酸性水样品若直接进样分析,可能污染离子色谱柱进而降低柱效,影响分辨率,导致目标离子色谱峰变宽且拖尾出现畸形,以及出现基线波动等问题,最终降低分析方法的灵敏度,从而影响样品测定结果的准确性。对于高浓度复杂基体酸性水样中痕量离子的测定,直接进样也容易超过分离柱容量,污染色谱柱,最好的方法是对样品做适当前处理。首选方法是将酸性水样品稀释 $100 \sim 1000$ 倍后再进样分析,稀释后的样品可减少基体效应。当复杂基体的稀释水样中其他离子浓度 $>1 \text{ mg/L}$ 时,选用目前应用最广泛的固相萃取(SPE)法进行处理可以达到保护色谱体系的目的。样品中疏水性化合物尤其是不饱和化合物和芳香化合物可采用OnGuard II RP预处理柱或C18预处理柱进行处理;过渡金属离子、卤素阴离子、硫酸根离子可分别采用OnGuard II M预处理柱、OnGuard II Ag预处理柱、OnGuard II Ba预处

理柱进行处理<sup>[16]</sup>。因此,对于酸性废水,需先判定其中的特征污染物,再将稀释的水样通过相应的 SPE 小柱处理后进行分析。该研究将某硫铁矿矿山周边地表水和地下水通过 0.45 μm 水相过滤头过滤后直接进样分析,对超过曲线的阴离子,将水样稀释 10~50 倍后进样分析;对矿硐酸性废水需先稀释 50~100 倍,再通过 OnGuard II M 柱去除铁锰等过渡金属离子后进样分析 5 种阴离子;若酸性废水中含有较高浓度的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,需将稀释 50~100 倍的水样通过 OnGuard II Ba 柱去除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>后,再用来分析 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,将原样逐级稀释 500~1 000 倍后再分析 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;对含有机物浓度较高的酸性废水,需先通过 OnGuard II RP 预处理柱处理后再进样分析。

2.3 方法评价

2.3.1 相关系数及检出限

采用市售标准溶液配制成不同浓度的标准系

列,在已优化的色谱分离条件下进行分析,以各阴离子的浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线,5 种阴离子中标准曲线线性范围为 0.05~80.0 mg/L,相关系数  $r$  为 0.999 1~0.999 7,满足 HJ 84—2016 中线性范围 0.1~40.0 mg/L 及曲线相关系数  $r \geq 0.995$  的要求,且优化后方法的线性范围更大。依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020),对加标浓度为 0.1 mg/L 的样品平行测定 9 次,方法检出限的计算见下式:

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

式中:MDL 为方法检出限; $n$  为样品的平行测定次数; $t_{(n-1,0.99)}$  为自由度为  $n-1$ 、置信度为 99% 时的  $t$  分布值(单侧),该试验取 2.896; $S$  为  $n$  次平行测定的标准偏差。

以 4 倍的检出限为测定下限,5 种阴离子的相关系数及检出限如表 1 所示。

表 1 5 种阴离子相关系数及检出限

Tab.1 Correlation coefficient and detection limit of 5 types of anions

阴离子	线性方程	线性范围/ (mg·L <sup>-1</sup> )	相关系数 $r$	优化方法检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	优化方法测定下 限/(mg·L <sup>-1</sup> )	标准方法检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	标准方法测定 下限/(mg·L <sup>-1</sup> )
F <sup>-</sup>	$y=0.474\ 3x-0.008\ 3$	0.1~8.0	0.999 5	0.006	0.024	0.006	0.024
Cl <sup>-</sup>	$y=0.699\ 4x-0.010\ 0$	0.25~20.0	0.999 1	0.007	0.028	0.007	0.028
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$y=0.565\ 5x+0.004\ 3$	0.05~4.0	0.999 3	0.007	0.028	0.016	0.064
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$y=0.692\ 1x-0.114\ 3$	0.25~20.0	0.999 7	0.016	0.064	0.016	0.064
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$y=0.218\ 5x-0.172\ 1$	1.0~80.0	0.999 5	0.015	0.060	0.018	0.072

优化后的方法检出限范围为 0.006~0.016 mg/L,测定下限范围为 0.024~0.064 mg/L,与 HJ 84—2016 标准方法检出限(0.006~0.018 mg/L)和测定下限(0.024~0.072 mg/L)相比,优化后方法的检出限和测定下限范围更小。

优化后 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的方法检出限分别为 0.007 和 0.015 mg/L,低于标准方法(0.016 和 0.018 mg/L),主要是因为优化后的检测方法中各阴离子洗脱时间缩短,相邻峰之间分离度变小,基线波动对测定样品时总峰面积的影响较小<sup>[17]</sup>。

2.3.2 精密度

采用优化后色谱条件对低、中、高 3 种浓度的标准样品分别平行测定 6 次,计算平均值、相对标准偏差(RSD),以验证方法的精密度,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,5 种阴离子的空白加标 RSD 范围为 0.2%~3.9%,与 HJ 84—2016 标准方法中 RSD 范围(0.1%~5.0%)相比,优化后方法测定结果的精密

度更高。

表 2 测定方法的精密度

Tab.2 Precision of measurement method

阴离子	空白加标 样品/(mg· L <sup>-1</sup> )	平均值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	标准偏差 $S$ /(mg·L <sup>-1</sup> )	优化方法 RSD/%	标准方法 要求 RSD/%
F <sup>-</sup>	0.2	0.184	0.007 3	3.9	0.4~5.0
	2.0	1.97	0.022 1	1.1	0.4~2.6
	4.0	3.96	0.027 5	0.7	0.3~4.6
Cl <sup>-</sup>	0.5	0.599	0.013 6	2.3	0.6~2.6
	5.0	4.67	0.023 7	0.5	0.2~2.7
	10.0	9.42	0.022 1	0.2	0.1~1.2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.098	0.002 3	2.3	0.3~2.5
	1.0	1.05	0.017 1	1.6	0.1~1.9
	2.0	1.97	0.027 1	1.4	0.1~1.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.5	0.535	0.004 5	0.8	0.3~2.3
	5.0	4.81	0.045 1	0.9	0.1~1.4
	10.0	9.62	0.022 0	0.2	0.1~2.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.0	2.22	0.031 5	1.4	0.3~4.6
	20.0	19.8	0.204 8	1.0	0.1~1.2
	40.0	39.4	0.204 4	0.5	0.1~0.6

### 2.3.3 方法正确度

取 50 mL 实际样品分别进行加标回收试验, 计算 6 组测定的平均值及加标回收率。同时对混合有

证标准物质  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  (204728) 和  $NO_2^-$  (200644) 平行测定 6 次, 考察方法正确度, 结果见表 3。

表 3 加标回收率及有证标准物质测试结果

Tab.3 Recovery rates and the results of certified reference substance

阴离子	试样测定值/( $mg \cdot L^{-1}$ )	加标体积/mL	加标量/ $\mu g$	加标试液浓度/( $mg \cdot L^{-1}$ )	加标样品测定值/( $mg \cdot L^{-1}$ )	回收率/%	标准方法回收率/%	标准物质测定均值/( $\mu g \cdot mL^{-1}$ )	真值/( $\mu g \cdot mL^{-1}$ )	置信区间/( $\mu g \cdot mL^{-1}$ )	相对误差/%
$F^-$	1.26	1.0	100	100	3.10	92.0	92.6~112.2	1.27	1.30	1.23~1.37	2.3
$Cl^-$	6.68	1.0	500	500	15.6	89.2	81.7~118.2	8.10	7.95	7.58~8.32	1.9
$NO_2^-$	0.098	0.1	50	50	0.189	91.0	89.5~113.2	0.053	0.051	0.048~0.053	3.9
$NO_3^-$	0.274	0.3	30	100	0.810	89.3	91.7~108.3	0.396	0.378	0.353~0.403	4.8
$SO_4^{2-}$	5.48	1.0	500	500	15.8	103.0	91.5~114.5	15.8	16.2	15.5~16.9	2.5

由表 3 可知, 采用优化后方法测定实际样品的加标回收率范围为 89.2%~103.0%, 相较于标准方法 HJ 84—2016 的回收率(81.7%~118.2%), 优化后方法回收率更高。有证标准物质的测定结果均在置信区间范围内, 相对误差范围为 1.9%~4.8%。因此, 优化后方法的测定结果准确可靠。

### 2.4 方法初步应用

2023 年 10 月分别采集硫铁矿山周边酸性矿废水、地表水和地下水各 6 个水样, 对不同类型的水样按照样品前处理方法分类进行预处理, 采用优化后的分析方法对其中 5 种阴离子进行定性与定量分析, 结果见表 4。

表 4 不同类型水质的阴离子分析结果

Tab.4 Analysis results of anions in different types of water quality

样品类别	样品编号	pH	$F^-$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )	$Cl^-$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )	$NO_2^-$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )	$NO_3^-$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )	$SO_4^{2-}$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )
酸性废水	RLS-LHKYKQ	2.4	8.62	12.3	2.48	7.31	$3.23 \times 10^3$
	RLS-JLY	2.2	4.64	16.0	1.60	7.34	$1.37 \times 10^3$
	RLS-JLYX	2.3	4.52	10.5	1.71	7.30	767
	RLS-DBS	3.5	4.17	10.4	1.62	7.21	367
	RLS-JCG	2.2	1.72	14.5	0.836	5.18	793
	YS-LHKYKQ	2.5	10.1	145	22.6	12.5	$4.42 \times 10^4$
地表水	DBS-15	3.0	0.508	6.22	—	0.274	5.48
	DBS-16	3.4	0.294	6.42	—	0.283	5.66
	DBS-30	4.1	0.614	1.62	0.058	0.927	215
	DBS-31	4.7	0.464	1.94	0.076	0.987	254
	DBS-45	2.6	1.26	6.68	0.098	0.274	5.48
	DBS-46	2.5	1.72	5.80	0.084	0.262	5.24
地下水	DXS-5	7.2	0.132	1.13	—	0.445	33.0
	DXS-6	6.9	0.165	0.899	—	1.13	18.7
	DXS-7	7.1	0.166	0.841	—	0.541	48.3
	DXS-8	6.3	0.110	1.08	—	0.859	13.0
	DXS-9	6.2	0.102	1.10	—	1.25	33.7
	DXS-10	6.2	0.101	1.13	—	1.34	33.7
《铁矿采选工业污染物排放标准》(GB 28661—2012)表 3 中特别排放限值			8.0				
《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)表 1 中Ⅲ类限值、表 2 中标准限值			1.0	250		10	250
《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)表 1 中Ⅲ类限值			1.0	250	1.0	20	250

由表4可知,该方法完成了所采集的18个实际样品中5种阴离子的检测,其中酸性废水中5种阴离子均检出,且明显高于地表水和地下水中相应离子测定值。6个酸性废水水样中 $F^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 均超出GB 3838—2002表1中Ⅲ类限值,其他离子均未超标;有2个酸性水样中 $F^-$ 的测定结果超出GB 28661—2012表3中特别排放限值。所采集的地表水除2个样品中 $F^-$ 超出GB 3838—2002表1中Ⅲ类限值,1个样品中 $SO_4^{2-}$ 超出GB 3838—2002表2中标准限值之外,其他离子均未超标。地下水中 $NO_2^-$ 均未检出,其他离子均检出但未超出GB/T 14848—2017表1中Ⅲ类限值。由此可知,此次所采集的酸性矿硐水中的 $F^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 对周边地表水有一定的影响,对地下水未造成影响。

### 3 结语

建立了可以同时快速测定酸性水中5种阴离子浓度的离子色谱法,其性能指标参数均满足国标方法要求,测定结果的精密度和正确度高;采用固相萃取前处理更加简单易操作,能够有效降低仪器受污染的可能;分析过程更加快速,可在9 min完成结果输出。该方法对于大批量复杂基体酸性水质样品的分析具有一定优势,在硫铁矿酸性水中阴离子浓度检测方面具有较好的实用和推广价值。

### 参考文献:

- [1] 陈宏坪,韩占涛,沈仁芳,等. 废弃矿山酸性矿井水产生过程与生态治理技术[J]. 环境保护科学, 2021, 47(6): 73-80.  
CHEN Hongping, HAN Zhantao, SHEN Renfang, *et al.* Generation processes and ecological restoration techniques of acid mine drainage from abandoned mines [J]. Environmental Protection Science, 2021, 47(6): 73-80(in Chinese).
- [2] 朱明澹,李波,刘国. 广元市周边废弃煤矿酸性矿井涌水水质分析及地下水健康风险评估[J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(3): 1097-1107.  
ZHU Mingtan, LI Bo, LIU Guo. Water quality analysis and groundwater health risk assessment of acid mine inflow from abandoned coal mines around Guangyuan City [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(3): 1097-1107(in Chinese).
- [3] FENG Q Y, LI T, QIAN B, *et al.* Chemical characteristics and utilization of coal mine drainage in

- China [J]. Mine Water and the Environment, 2014, 33: 276-286.
- [4] 徐友宁,陈华清,柯海玲,等. 蒿坪河流域石煤矿区河流铝的白色污染及其成因分析[J]. 西北地质, 2023, 56(4): 128-140.  
XU Youning, CHEN Huaqing, KE Hailing, *et al.* Analysis of white pollution of river aluminum in stone coal mining area in Haoping River basin and its causes [J]. Northwestern Geology, 2023, 56(4): 128-140(in Chinese).
- [5] 李建新,黄双庆,李秋梅,等. 氟离子选择电极法测定氟离子不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 11(23): 8670-8675.  
LI Jianxin, HUANG Shuangqing, LI Qiumei, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of fluoride ion by fluoride ion selective electrode method [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 11(23): 8670-8675(in Chinese).
- [6] 张宏忠,李聪,陈文亮,等. 大修渣浸出液中氟离子快速测定方法研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(7): 105-108.  
ZHANG Hongzhong, LI Cong, CHEN Wenliang, *et al.* Research on rapid determination method of fluoride ion in leachate of overhaul residue [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(7): 105-108(in Chinese).
- [7] 李嘉敬,韦明肯,卢勇杰,等. 小体系连续快速批量测定淡水亚硝酸盐氮分光光度法[J]. 中国环境监测, 2022, 38(5): 105-108.  
LI Jiajing, WEI Mingken, LU Yongjie, *et al.* Continuous and rapid batch determination of nitrite nitrogen in fresh water by small system spectrophotometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2022, 38(5): 105-108(in Chinese).
- [8] 周弛,郭晋君,刘建利,等. 全自动电位滴定法测定水中氯化物[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(11): 1171-1175.  
ZHOU Chi, GUO Jinjun, LIU Jianli, *et al.* Determination of chloride in water by automatic potentiometric titration method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1171-1175(in Chinese).
- [9] 朱元彤,袁挺侠,刘航,等. 大气中硫酸盐化速率试验测定方法的比对研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(7): 130-133.  
ZHU Yuantong, YUAN Tingxia, LIU Hang, *et al.* Comparative study on experimental determination

- methods of sulfation rate in atmosphere [J]. *Environment and Development*, 2020, 32(7): 130-133 (in Chinese).
- [10] 蒋和梅,杨东静,陈姝娟,等. 流动注射法在线同时测定水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J]. *皮革科学与工程*, 2012, 22(5): 73-77.
- JIANG Hemei, YANG Dongjing, CHEN Shujuan, *et al.* On-line determination of nitrite and nitrate in sea-water by flow injection analysis [J]. *Leather Science and Engineering*, 2012, 22(5): 73-77 (in Chinese).
- [11] 陈莹,白昕,王伟华,等. 气相分子吸收光谱法测定水中硝酸盐氮[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4): 330-334.
- CHEN Ying, BAI Xin, WANG Weihua, *et al.* Determination of nitrate nitrogen in water by gas phase molecular absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(4): 330-334 (in Chinese).
- [12] 柳玲,郑海,高晓庆,等. 离子色谱法同时测定地下水中多种阴离子含量的研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2014, 25(3): 237-240.
- LIU Ling, ZHENG Hai, GAO Xiaoqing, *et al.* Study on measuring anions content in underground water by use of ion-chromatography [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2014, 25(3): 237-240 (in Chinese).
- [13] 李倩盈,黄少漫,陈景周,等. 高压离子色谱法快速测定水中7种无机阴离子[J]. *食品与机械*, 2021, 37(8): 77-81.
- LI Qianying, HUANG Shaoman, CHEN Jingzhou, *et al.* Rapid determination of 7 kinds of inorganic anions in water by high pressure ion chromatography [J]. *Food and Machinery*, 2021, 37(8): 77-81 (in Chinese).
- [14] 柳玲,赵倩,张毅. 离子色谱法同时测定水中6种可溶性阳离子含量[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(12): 149-154.
- LIU Ling, ZHAO Qian, ZHANG Yi. Ion chromatography for simultaneous determination of 6 kinds of soluble cations in water [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(12): 149-154 (in Chinese).
- [15] 袁宏宇,王欣泽,沈剑,等. 固相萃取—微波衍生化—GC-MS法同时测定水中6种雌激素物质[J]. *化工环保*, 2020, 40(2): 218-224.
- YUAN Hongyu, WANG Xinze, SHEN Jian, *et al.* Simultaneous determination of six kinds of estrogens in water by SPE-microwave derivatization-GC-MS [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020, 40(2): 218-224 (in Chinese).
- [16] 杨璟爱,关玉春,韩少强. 固相萃取—离子色谱法测定多种水样中丙烯酸[J]. *化工环保*, 2022, 42(1): 101-106.
- YANG Jing' ai, GUAN Yuchun, HAN Shaoqiang. Determination of acrylic acid in various water sample by solid phase extraction-ion chromatography [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2022, 42(1): 101-106 (in Chinese).
- [17] 张晓明. 离子色谱法同时测定复方电解质眼内冲洗液中不同阳离子含量[J]. *应用化工*, 2019, 48(3): 736-739.
- ZHANG Xiaoming. Simultaneous determination of different cations content of inorganic salt in compound electrolyte intraocular irrigating solution by ion chromatography [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(3): 736-739 (in Chinese).

作者简介:柳玲(1982- ),女,宁夏隆德人,硕士,高级工程师,曾获陕西省第三届环境监测技术大比武个人三等奖、陕西省环境保护科学技术三等奖2项,及“陕西省环境监测技术标兵”和“巾帼建功标兵”称号,主要研究方向为环境监测分析方法。

E-mail:nxliuling@126.com

收稿日期:2024-02-07

修回日期:2024-03-16

(编辑:沈靖怡)