

离子色谱法测定煤矿水中氟离子含量

张晓艳*

(安徽省煤田地质局第三勘探队, 宿州 234000)

摘要: 目的 建立了离子色谱法测定煤矿水中的氟离子含量的方法。**方法** 水样经 0.22 μm 水系滤膜过滤后进样, 进样体积为 25 μL , 采用 HS-5A-P3 阴离子交换柱、淋洗液流速 1.0 mL/min、淋洗液浓度 C(KOH) 20 mmol/L、柱温 35°C 等条件下电导检测器在 4 min 内完成氟离子的测定。**结果** 氟离子浓度在 0.00-20.0 mg/L 范围内, 与峰面积线性关系良好, 线性回归方程为: $y=30.26x-0.104$; 该标准曲线的相关系数为 0.9997, 方法检出限为 0.002 mg/L, 加标回收率为 88.0%-115.5%。采用该方法测定标准样品中氟离子含量的均值在其浓度保证值范围内。**结论** 对比离子选择电极法, 该方法具有样品用量少、能同时测定其他几种组分等优点, 适合大批量煤矿水中氟离子含量的测定。

关键词: 离子色谱法; 氟离子; 煤矿水

Determination of coalmine water fluoride by ion chromatography

ZHANG Xiao-Yan*

(Anhui Provincial Coal Geological Exploration Bureau Third Teams, Suzhou 23400, China)

ABSTRACT: Objective A method for the determination of fluoride ion in coalmine water was established by ion chromatography. **Methods** The water samples were determined by 0.22 μm quosystem filter membrane with a volume of 25 μL . In ion chromatography, the determination of fluoride was completed within 4 min under the anion exchange chromatography of HS-5A-P3 with column temperature at 35°C, eluted with 20 mmol/L KOH solution at the rate of 1.0 mL/min. **Results** The linear relation between peak area and concentration of fluoride were good. The linear return equation was $y=30.26x-0.104$. The correlation coefficient of the standard curve was above 0.9997. The detection limit was 0.002 mg/L. The recovery of fluoride was 88.0%-115.5%. The mean value of fluorine ion content in the standard sample was within the range of its guaranteed concentration. **Conclusion** Compared fluoride ion selective electrode method, the method has the advantages of small sample amount and can be used to determine other components simultaneously. It is suitable for the determination of fluorine ion content in large quantities of coal mine water.

KEY WORDS: ion chromatography; fluoride; coalmine water

0 引言

氟在自然水体中分布十分广泛, 一般的地下水和地表水中都含有氟离子。适量的氟含量是人体所必需的, 可以预防龋齿, 促进骨骼的钙代谢, 然而若长期饮用含氟过量的水质, 会引起

人体的钙代谢失调, 造成体内缺钙, 出现氟骨症, 引起氟中毒, 对人的身体健康造成危害^[1-2]。我国煤炭资源丰富, 煤炭工业是我国重要的基础产业, 在未来相当长的时期内, 我国以煤炭为主的能源格局不会改变。煤炭的开采面积大, 为保证采矿工作的顺利进行, 必须将工作面周围的水排出, 导致煤矿水的产量

* 通信作者: 张晓艳, 硕士, 中级工程师, 研究方向为地质实验测试。E-mail: 970110418@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Xiao-Yan, Master, Engineer, Anhui Provincial Coal Geological Exploration Bureau Third Teams, Suzhou 23400, China. E-mail: 970110418@qq.com

逐年增多,这些煤矿水会直接影响着我们水源水的安全,如果不对煤矿水进行治理,这必然会加重我国淡水资源紧缺,引起生态环境恶化,制约着煤炭行业的发展^[3-4]。煤矿水中的氟离子主要是通过富集的方式进入。随着国家对煤矿水要达到资源化回收利用的严格要求,部分地区就要求煤矿水必须达到地表水《地表水环境治理标准》(GB 3838-2002)Ⅲ类标准才可以排放^[5],即氟离子的最高允许质量浓度为1.00 mg/L。因此对水体中氟离子含量进行准确、快速地检测至关重要。地下水中氟离子的测定方法主要有氟试剂比色法^[6]、茜素磺酸锆目视比色法^[7]、离子选择电极法^[8-10]、离子色谱法^[11]等。而目前煤矿水中氟离子的测定是采用中华人民共和国煤炭行业标准《煤矿水中氟离子的测定方法》MT/T 360-2005,其规定的煤矿水中氟离子含量的测定方法为离子选择电极法。在实际煤矿水样的测试过程中,成分复杂,很多样品比较浑浊,采用氟试剂比色法需要对样品进行蒸馏,虽然仪器设备易得,但样品用量大,所需步骤较为复杂,且需要放置30 min后才能进行比色,耗时较长。离子选择电极法具有仪器结构简单、操作过程方便,但是灵敏度不高,且受电位漂移、环境温度和缓冲溶液中络合剂的浓度等众多因素的影响,对氟离子含量的测定影响较大。离子色谱法测定氟离子含量具有前处理简单、样品用量少、操作流程简单、自动化程度高、便于大批量测试样品,并且同一样品中的多种组分(比如:SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻等)能够同时被测定等优势^[12-13]。基于此,本文借鉴相关资料和标准^[14],从标准曲线的绘制,精密度和准确度、加标回收率、方法比对等方面,验证采用离子色谱法测定煤矿水中氟离子含量的可行性。以期获得,具有前处理操作简单,所需试剂少,外部因素及样品pH值对测定结果影响小的煤矿水中氟离子的测定方法。

1 材料与方 法

1.1 离子色谱法测定氟离子含量的原理

依照分离柱对每个阴离子的亲和度不同,采用阴离子色谱柱对水样中的氟离子进行交换分离,通过电导检测器检测,根据保留时间定性,峰高或峰面积定量。

氟离子含量以质量浓度 ρ 计,数值以mg/L表示,按公式(1)计算。

$$\rho = \frac{h-h_0-a}{b} \times f \quad (1)$$

ρ ——样品中氟离子的质量浓度,mg/L; h ——试样中氟离子的峰面积(或峰高); h_0 ——实验室空白试样中氟离子的峰面积(或峰高); a ——回归方程的截距; b ——回归方程的斜率; f ——样品的稀释倍数。

1.2 试剂和仪器

1.2.1 试剂

高纯水:采用湖南长沙科尔顿水务有限公司仪器制备,沿用现制。

高纯氮气: $w(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

总离子强度调节缓冲溶液:称取60 g二水合柠檬酸钠、101 g硝酸钾加水溶解,用硝酸溶液(1:1)调节至pH=6.0,用水稀释至1000 mL。

氟离子标准储备溶液 $\rho(\text{F}^-)=100 \text{ mg/L}$ 。

准确称取0.2210±0.0002 g经120℃干燥2 h氟化钠(NaF,优级纯),溶于适量水中,全部转移至1000 mL容量瓶内,用水稀释定容至标线,混匀。贮存于聚乙烯瓶内,此溶液1.00 mL含0.10 mg氟离子(F⁻)。

氟离子标准使用液 $\rho(\text{F}^-)=10 \text{ mg/L}$ 。

准确移取50±0.05 mL氟离子标准储备溶液于500 mL容量瓶中,用水稀释定容至标线,混匀,配制成含有10 mg/L的F⁻的标准使用液。

氟离子标准溶液 $\rho(\text{F}^-)=2.19 \pm 0.17 \text{ mg/L}$,坛墨质检科技有限公司。

淋洗液为氢氧化钾淋洗液,仪器自动在线生成,由淋洗液自动电解发生器在线生成。

1.2.2 仪器设备

本文使用的仪器设备见表1。

1.2.3 仪器工作参数

根据仪器使用说明书优化测量条件,安装实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。本文使用的离子色谱工作参数见表2。

表1 仪器设备相关信息

Table 1 Information about instruments and equipment

仪器类型	仪器型号	生产厂家
一体式离子色谱仪	IC6210	安徽皖仪分析仪器有限公司
超声波清洗器	TJSGP-1	合肥金尼克机械制造有限公司
离子计	PXSJ-216F	上海仪电科仪雷磁离子计
搅拌器	JB-10	上海仪电科仪雷磁搅拌器

表2 离子色谱法测试条件

Table 2 The test conditions of ion chromatography

工作参数	色谱柱型号	检测器	淋洗液流速 (mL/min)	淋洗液浓度 C(KOH) (mmol/L)	进样体积(μL)	抑制电流(mA)	柱温(°C)	泵压(MPa)
	HS-5A-P3	电导检测器	1.0	20.0	25	60.0	35	15.6

1.3 试验方法

1.3.1 标准曲线的绘制

分别准确移取0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、

15.0、20.0 mL的标准使用液 $\rho(\text{F}^-)=100 \text{ mg/L}$ 置于一组100 mL容量瓶中,用水稀释定容至标线,混匀,配制成10个不同浓度的标准系列,标准系列质量浓度分别为:0.00、0.10、0.20、0.50、

1.00、2.00、5.00、10.0、15.0、20.0 mg/L。按照配制浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪进样器，记录峰面积（或峰高）。用氟离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，进行绘制标准曲线。

1.3.2 样品的测定

按表2给出的离子色谱法测试的工作条件，将测试仪器调节至最佳工作状态。按照与绘制标准曲线相同的条件和步骤，将试样注入离子色谱仪测定氟离子的浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

1.3.3 空白试验

按照与试样的测定相同的仪器条件和实验步骤，用实验用水代替煤矿水样品进行空白试验。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制及方法的检出限

以氟离子的质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，对离子色谱法测定氟离子含量的标准曲线进行绘制，该标准曲线的方程为 $y=30.26x-0.104$ ，相关系数 $r=0.9997$ ，大于0.995。平行测定10次样品，测定氟离子含量依次为：0.075、0.075、0.075、0.075、0.076、0.075、0.076、0.076、0.076、0.076 mg/L。氟离子的平均值为0.076 mg/L，标准偏差为 5.27×10^{-4} mg/L，计算该方法检出限为0.002 mg/L，远低于采用离子选择电极法测定氟离子的

方法检出限（0.05 mg/L），说明采用离子色谱法测定煤矿水中氟离子的灵敏度较高，可以达到氟离子的分析测试要求。

2.2 方法的准确度

按照表2给定的离子色谱法测试条件，对有证标准样品BY400021的氟离子进行9次平行测定。氟离子的含量依次为：2.21、2.21、2.20、2.20、2.21、2.22、2.22、2.23、2.23 mg/L，氟离子的平均值为2.21 mg/L，该样品的标准值为 2.19 ± 0.17 mg/L，最大相对误差为0.90%。测定值在有证标准样品氟离子浓度的给定标准范围内，符合实验室对质量控制的要求。

2.3 方法的精密度

按照表2给定的离子色谱法测试条件，对随机抽取的实际煤矿水样中氟离子进行3次平行测定，计算其平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果如表3。煤矿水样品1的3次测定结果测得的平均值为0.70 mg/L，相对标准偏差为0.86%；煤矿水样品2的3次测定结果测得的平均值为5.75 mg/L，相对标准偏差为0.46%；煤矿水样品3的3次测定结果测得的平均值为3.73 mg/L，相对标准偏差为0.00%。由表3可知：采用离子色谱法测定煤矿水中氟离子的含量的结果良好，测试精密度均小于5%，符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》对质量控制的要求。说明采用离子色谱法测定煤矿水中氟离子含量的方法结果稳定可靠。

表3 实际样品测试数据

Table 3 Determination of fluoride in coalmine water

样品编号	煤矿水样品1号(mg/L)	煤矿水样品2号(mg/L)	煤矿水样品3号(mg/L)
测定结果	第1次	0.693	5.72
	第2次	0.705	5.76
	第3次	0.700	5.77
平均值/mg/L	0.70	5.75	3.73
标准偏差/mg/L	6.03×10^{-3}	2.6×10^{-2}	0
相对标准偏差/%	0.86	0.46	0

2.4 实际样品的加标回收率

通过对随机抽取的1个煤矿水样品进行加标回收率测试，验证该方法的准确度。取9个100 mL容量瓶中，分成3组，向其中分别加入含有0.02 mg、0.05 mg、0.10 mg的F⁻标准溶液

（1000 mg/L），加入随机抽取的煤矿水样品至刻度，测试结果见表4。由表4可知：氟离子的加标回收率为88.0%-115.5%，加标回收率在80%-120%，说明采用离子色谱法测定煤矿水样品中F⁻的结果准确、可靠。

表4 煤矿水样品加标回收测试结果

Table 4 Test results of recovery of coal mine water samples by standard addition

本底值(mg/L)	加标量(mg)	测得值(mg/L)	回收率(%)
0.686	0.02	0.887	100.5
0.676	0.02	0.903	113.5
0.682	0.02	0.913	115.5
0.679	0.05	1.13	90.2
0.680	0.05	1.12	88.0
0.680	0.05	1.12	88.0
0.685	0.10	1.68	99.5
0.685	0.10	1.73	104.5
0.682	0.10	1.71	102.8

2.5 离子选择电极法和离子色谱法测定氟离子含量的方法对比

为了对比离子选择电极法和离子色谱法测定煤矿水中氟离子含量,分别采用两种方法对随机抽取的一个煤矿水样品进行了测试,测定结果如表5所示。运用 Grubbs 检验法对可疑数据进行取舍。 $G_{\text{电极}} = \frac{x - x_{\text{max}}}{s} = 1.400 < G_{0.05} = 2.032$, 故 0.733 为正常值。

常值。 $G_{\text{离子色谱}} = \frac{x - x_{\text{min}}}{s} = 1.713 < G_{0.05} = 2.032$, 故 0.676 为正常值。运用 F 检验法判断两种方法的精密度。 $F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{0.51^2}{0.48^2} = 1.13 < F_{0.05(7,7)} = 3.79$, 故两种方法的精密度无显著差异。说明采用离子色谱法与离子选择电极法对煤矿水进行氟离子测定结果没有明显区别。

表5 离子选择电极法和离子色谱法测定煤矿水样品中氟离子含量 (mg/L)

Table 5 Determination of fluoride in coalmine water by ion selective electrode method and ion chromatography (mg/L)

方法	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
离子选择电极法	0.732	0.725	0.731	0.727	0.725	0.728	0.724	0.733	0.728	3.48×10^{-3}	0.48
离子色谱法	0.686	0.676	0.682	0.679	0.680	0.680	0.685	0.685	0.682	3.50×10^{-3}	0.51

3 结论

本文采用离子色谱法对煤矿水样品中的氟离子含量进行测定,测试表明,该方法的检出限为 0.002 mg/L,方法的加标回收率为 88.0%-115.5%,标准样品的测定均值在浓度保证值范围内。经验证发现,该方法测定煤矿水中氟离子的含量,与离子选择电极法测定结果无明显区别。相较于离子选择电极法,该方法具有样品用量少,在测定氟离子的同时,能测定同一样品中的多种组分(比如: SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等)等优势。

参考文献

- [1] 李祥志,曹文庚,李英,等.含氟地下水的危害、治理技术现状与进展[J].中国地质,2023,51:457-482.
- [2] 尹广庆.重视饮用水中的氟化物[J].解放军健康,2020,(04):24.
- [3] 譙贵川,杜松,方惠明,等.煤矿矿井水中氟化物处理发展研究及展望[J].中国煤炭地质,2021,33(11):56-61.
- [4] 张徐宁.浅谈煤矿水中氟化物的检测与治理[J].山西化工,2021,3:192-193.
- [5] GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].北京:国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局,2002.
- [6] 戴培勤,耿庆涛,于海燕.分光光度法测定水中氟离子的优化[J].化学分析计量,2022,31(04):69-72.
- [7] HJ 487-2009 水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法[S].

北京:国家环境保护部,2009.

- [8] 王婷.pH值对氟离子选择电极法测定水中氟化物的影响探讨[J].天津化工,2010,24(04):43-44.
- [9] 张莉,李彩云,彭静,等.离子选择电极法测定水中氟化物影响因素分析[J].中国地方病防治,2021,36(06):574-576.
- [10] MT/T 360-2005 煤矿水中氟离子的测定方法[S].北京:中华人民共和国国家发展和改革委员会,2005.
- [11] 王小琴,邢雪岩,刘艳,等.离子色谱法测定生活饮用水中氟化物的方法验证[J].中国地方病防治,2022,37(02):163-164.
- [12] 林育琳,潘露华,吕跃进,等.离子色谱法同时检测11种阴离子的方法验证[J].城镇供水,2022,1:56-60.
- [13] 杨晨,王君,弋凯鸽,等.电导检测离子色谱法测定饮用天然水中4种阴离子[J].中国口岸科学技术,2022,4(01):71-76.
- [14] HJ 84-2016 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[S].北京:环境保护部,2016.

作者简介



张晓艳,硕士,中级工程师,研究方向为地质实验测试。