

离子色谱法测定饮用水中常见 4 种阴离子

郑思珩^{1*}, 徐正华¹, 吴嘉文², 朱克卫¹, 周衡刚¹, 谈颖德¹, 余玉娟¹

(1. 黄埔海关技术中心食品化妆品实验室, 广州 510730; 2. 广州市食品检验所, 广州 510730)

摘要: 目的 建立离子色谱法测定水溶液样品中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的分析方法。**方法** 用离子色谱法测定饮用水中阴离子的含量, 使用电导检测器检测, 淋洗液为 15 mmol/L KOH, 用 IonPacAS19(250 mm×4 mm, 7.9 μm)阴离子分离柱、ASRS-300(4 mm)阴离子抑制器进行分离测定, 一次进样 25 μL。**结果** 4 种阴离子相关系数为 $r^2 > 0.99$, 回收率在 96.5%~108%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ($n=6$) 小于 4%。

结论 该方法简便、快速、准确度高、前处理简单, 适合检测饮用水中的阴离子。

关键词: 离子色谱法; 饮用水; 阴离子

Determination of 4 common anions in drinking water by ion chromatography

ZHENG Si-Hang^{1*}, XU Zheng-Hua¹, WU Jia-Wen², ZHU Ke-Wei¹, ZHOU Heng-Gang¹,
TAN Ying-De¹, YU Yu-Juan¹

(1. Huangpu Customs Technology Center Food Cosmetics Laboratory, Guangzhou 510730, China;
2. Guangzhou Institute for Food Inspection, Guangzhou 510730, China)

ABSTRACT: Objective To establish the method for the determination of F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in drinking water by ion chromatography. **Methods** Ion chromatography was used to determine the content of anions in drinking water, using a conductivity detector, and the eluent was 15 mmol/L KOH. An IonPacAS19 (250 mm×4 mm, 7.9 μm) anion separation column and an ASRS-300 (4 mm) anion suppressor were used for separation and determination. A single injection of 25 μL was performed. **Results** The correlation coefficients of the 4 anions were bigger than 0.99, and the recoveries were between 96.5%–108%. The relative standard deviation (RSD) ($n=6$) was less than 4%. **Conclusion** This method is simple, fast, accurate, and simple to process, which is suitable for the detection of anions in drinking water.

KEY WORDS: ion chromatography; drinking water; anion

1 引言

生活饮用水中的无机阴离子种类繁多, 常见的有 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} , 还有少量的 Br^- 、 PO_4^{3-} 等。如今, 许多方法已经被用于无机阴离子的分析, 其中包括传统的比色法^[1]; 常规化学分析法, 例如重量分析法^[2]、浊度法^[3]和滴定法^[4]; 电化学技术^[5], 例如离子选择性电极法^[6]。离子

色谱技术自 1975 年 Small 等^[7]在美国分析化学杂志上提出后, 在三十余年的发展历程中, 已经成为了水质检测中不可或缺的分析手段之一。许多标准化组织包括国际标准化组织(international organization for standardization, ISO)、美国材料与试验协会(American materials and testing association, ASTM)等国际组织已经验证和出版了许多测定饮用水、地表水和废水中无机阴离子的离子色谱法^[8,9]。

*通讯作者: 郑思珩, 助理工程师, 主要研究方向为农产品检测。E-mail: 15915715788@163.com

*Corresponding author: ZHENG Si-Heng, Assistant Engineer, Huangpu Customs Technology Center Food Cosmetics Laboratory, Guangzhou 510730, China. E-mail: 15915715788@163.com

对于饮用水中 4 种阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的测定方法, 国家标准未注明具体的仪器设置参数以供参考, 导致分析人员在使用标准过程中需先对实验条件进行优化选择, 无形中增加了标准的使用难度。本研究在国家标准 GB/T 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》^[10] 的基础上, 针对离子色谱柱填料、淋洗液体系及抑制电流等探讨其对检测结果的影响, 以期对检测人员在使用此标准时给予必要的参考。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

ICS-2000 离子色谱仪、AS40 自动进样器(5 mL 瓶)、ASRS-300 型电导检测器色谱柱(美国戴安公司)。

色谱柱: AS19、AS11-HC(美国戴安公司)。

保护柱: AG19、AG11-HC(美国戴安公司)。

硝酸盐氮溶液标准物质(500 mg/L, 环境保护部标准样品研究所); 水中氯根离子溶液标准物质(1000 mg/L, 中国计量科学研究院); 硫酸盐溶液标准物质(500 mg/L, 环境保护部标准样品研究所); 水中氟离子成分分析标准物质(1000 mg/L, 上海市计量测试技术研究院)。

纯水: 重蒸水或去离子水, 电阻率大于 18.0 $M\Omega \cdot cm$ 。

2.2 实验方法

用洗净的玻璃或塑料采样瓶采集水样, 随机抽取不同水源, 不同品牌, 不同批次的生活饮用水。水样采集后立即置于聚乙烯瓶中, 于 4 $^{\circ}C$ 下避光密闭保存, 尽快分析测定。洁净样品可直接进样分析, 混浊水样必须经 0.22 μm 水系滤膜过滤后方可进样, 高浓度的样品可适当稀释后进样, 待离子色谱测定。

采用的色谱工作条件如下, 色谱柱: IonPacAS19 (4 mm \times 250 mm, 7.9 μm), AG19(4 mm \times 50 mm, 13 μm); 淋洗液: 15 mmol/L KOH; 淋洗液流速: 1.0 mL/min; 温度 35 $^{\circ}C$; 抑制器: ASRS-300(4 mm)自循环抑制, 50 mA 电流; 检测器: 电导检测器, 背景电导: 0.98 μS ; 色谱柱压力: 1927 psi; 运行时间: 20 min; 进样体积 5 mL, 采用 25 μL 进样环。

3 结果与分析

3.1 仪器条件的优化

本研究拟通过比较不同色谱柱、调节淋洗液浓度及选择合适的抑制器电流, 最终确定仪器的最佳工作条件。具体分析仪器参数如表 1 所示。

3.1.1 淋洗液的选择

氢氧化钾淋洗液与国家标准 GB/T 5750.5-2006 中使用的传统碳酸盐-重碳酸盐淋洗液的离子色谱方法相比, 具有宽线性范围、低背景电导和低方法检测限等优点^[11,12]。故本实验选用氢氧化钾淋洗液自动电解发生器自动在线产生高纯

度的 KOH 淋洗液, 避免被空气中 CO_2 污染, 减少基线的漂移^[13], 并避免保留时间的改变, 得到一致的分析结果。

表 1 仪器条件参数
Table 1 Instrument operating conditions parameters

色谱柱	抑制器电流 /mA	淋洗液浓度 / (mmol/L)	运行时间 /min
	30	20	15
	40	20	15
AS19 分析柱	50	20	15
AG19 保护柱	50	15	20
	50	10	25
	50	5	30
	30	20	15
	40	20	15
AS11-HC 分析柱	50	20	15
AG11-HC 保护柱	50	15	20
	50	10	25
	50	5	30

3.1.2 色谱柱的选择

国家标准 GB/T 5750.5-2006 中, 针对 IonPacAS11-HC 和 IonPacAS19 两种色谱柱而言, IonPacAS11-HC 色谱柱的离子交换容量为 45 $\mu eq/column$ ^[14], 对仪器的检出限要求较高, 被测样品中的阴离子很容易共洗脱。而 IonPacAS19 色谱柱的离子交换容量为 240 $\mu eq/column$, 远远大于 IonPacAS11-HC 色谱柱。试验结果证明, IonPacAS11-HC 色谱柱分离效果相对较差, 会出现连体峰; 而选择 IonPacAS19 色谱柱测定, 4 种阴离子分离度好, 峰形尖锐对称, 无拖尾现象。

3.1.3 抑制器电流的选择

试验证明, 当抑制器电流调至 30 mA 时, 抑制器电流过低, 谱图成山峰状, 无法对样品进行分析。当采用 40 mA 抑制器电流时, 硝酸根与硫酸根基本能够分离, 但是高浓度样品有可能会出连体峰。因此, 采用 50 mA 及更高的抑制器电流试验, 分离度较好, 但是较高的抑制器电流会缩短抑制器寿命^[15]。综合抑制器寿命和分离度考虑, 选用 50 mA 电流进行测定。

3.1.4 淋洗液浓度的选择

淋洗液浓度设置为 20 mmol/L 时, 洗脱能力较强, 硫酸根和硝酸根同时出峰。逐渐降低淋洗液浓度, 洗脱能力减弱, 阴离子保留时间明显延长并趋于均匀, 各色谱峰之间完全分离, 峰型尖锐, 对称性好。

3.2 线性范围、检出限、回收率和精密度

按本研究确定的方法对空白溶液和混合标准使用液的 5 个浓度点进行测定并绘制标准工作曲线, 结果发现,

在一定质量浓度范围内, 其相应值与质量浓度之间存在良好的线性关系, 相关系数见表 2。平行测定 11 个空白溶液, 求其标准偏差 δ , 检出限为 3 倍的标准偏差 δ , F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的检出限分别为 0.024、0.054、0.121、0.061 $\mu g/L$ 。为了验证方法的可靠性, 在低于各阴离子检出限的水样中添加 3 个浓度水平的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准溶液, 依照样品处理方式平行操作, 3 个浓度各平行测定 2 次共 6 次, 结果显示回收率均在 96.5%~108% 之间。分别取浓度为 10 mg/L 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 4 种阴离子样品进行 11 次平行测定, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别为 2.13%、3.42%、2.67%、1.95%。

3.3 实际样品的测定

本方法共采集 5 批样品, 按照不同方法进行测定, 测定结果见表 3。同时, 为了更好地展示本方法同时测定 4

种阴离子的优势, 采用各阴离子的仲裁法分别对 4 种阴离子进行测定。第一法均为上述仪器条件下的离子色谱法, 氟离子测定的第二法为离子选择电极法, 氯离子测定的第二法为硝酸银容量法, 硝酸盐测定的第二法为麝香草酚分光光度法, 硫酸盐测定的第二法为硫酸钡比浊法。

表 2 4 种阴离子的线性范围
Table 2 Linear range of 4 kinds of anions

离子名称	保留时间 /min	线性范围 /(mg/L)	线性方程	相关系数 /%
F^-	3.85	0.1~2.0	$Y=0.463X-0.012$	99.969
Cl^-	5.46	0.25~5.00	$Y=0.287X-0.030$	99.982
NO_3^-	8.52	0.5~20.0	$Y=0.754X-0.159$	99.993
SO_4^{2-}	11.09	0.25~5.00	$Y=0.163X-0.019$	99.959

表 3 实际样品的测定
Table 3 Determination of actual samples

样品	$F^-/(mg/L)$		$Cl^-/(mg/L)$		$NO_3^-/(mg/L)$		$SO_4^{2-}/(mg/L)$	
	第一法	第二法	第一法	第二法	第一法	第二法	第一法	第二法
1	0.1954	0.1952	4.2804	4.2801	1.9186	1.9188	4.2452	4.2457
2	0.1690	0.1691	4.1832	4.1829	1.9156	1.9147	4.2723	4.2732
3	0.1602	0.1607	4.2256	4.2255	1.9371	1.9372	5.0619	5.0622
4	0.0315	0.0318	0.1731	0.1736	0.3830	0.3832	0.1266	0.1268
5	0.0315	0.3158	0.1663	0.1665	0.3825	0.3829	0.1204	0.1220

4 结论与讨论

为确定其他阴离子是否干扰试验的进行, 注入 1 mL 含有 100 $\mu g/L$ 所选阴离子的样品。测定后可知, 可能干扰试验的阴离子有: BrO_4^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 PO_4^- 、邻苯二酸盐、 SO_4^{2-} 、 $SCN^{[16]}$ 等。在本研究给定的条件下, 各阴离子均能有效分离, 不对测定结果造成干扰。

在进行阴离子分析时, 降低空白对得到可靠的分析结果将是极其重要的。由于人体皮肤在接触自来水后, 残留大量的氯离子, 所以在实验的过程中, 为降低污染, 操作者应该戴一次性无粉聚氯乙烯手套进行操作。戴上手套用水淋洗后, 空气干燥即可, 不可以用纸巾或者毛巾擦拭。实验所使用的容器, 理论上均应该用容器容积 10 倍体积以上的超纯水进行润洗。

在使用离子色谱仪时, 应该注意色谱体系变换时上一个色谱体系中在管路中的残留物对下一个色谱体系的干扰。为使残留降到最小, 应该使用高纯水对离子色谱仪的管路进行淋洗。

综上, 采用改进的离子色谱法对生活饮用水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 进行测定, 确定的最优仪器条件为使用

IonPacAS19 色谱柱, 50 mA 抑制器电流, 淋洗液为 15 $mmol/L$ 的 KOH , 4 种阴离子在 20 min 内可以得到很好的分离。4 种阴离子回收率在 96.5%~108% 之间, RSD 小于 4%。 F^- 的方法检出限为 0.024 $\mu g/L$, 定量限为 0.08 $\mu g/L$; 氯离子的方法检出限为 0.054 $\mu g/L$, 定量限 0.18 $\mu g/L$; 硝酸根的方法检出限为 0.121 $\mu g/L$, 定量限为 0.4 $\mu g/L$; 硫酸根的方法检出限为 0.061 $\mu g/L$, 定量限为 0.2 $\mu g/L$ 。该方法步骤简单, 测定速度快, 添加回收率良好, 灵敏度高, 能够有效地满足饮用水安全保障预警体系中对生活饮用水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的同时快速检测。

参考文献

- [1] 马志红. 新老亚甲蓝比色法测定水中阴离子表面活性剂的方法比较[J]. 环境科学导刊, 2013, 32(增): 110-113.
Ma ZH. Comparison of the new and old MBAS spectrophotometry in determination of anionic surfactant in water [J]. Environ Sci Surv, 2013, 32(Supp): 110-113.
- [2] 伍绍君. 离子色谱法与化学重量法测定水中硫酸盐的比较研究[J]. 沿海企业与科技, 2012, (5): 67-69.
Wu SJ. Comparative study on determination of sulfate in water by ion chromatography and chemical gravimetric method [J]. Coast Enterpr

- Technol, 2012, (5): 67-69.
- [3] 张光学, 解红伟. 浊度法快速测定水中氯离子[J]. 咸宁学院学报, 2006, 26(6): 117-118.
Zhang GX, Xie HW. The turbidity method was used for the rapid determination of chlorine ions in water [J]. J Xianning Coll, 2006, 26(6): 117-118.
- [4] 赵晶晶, 张海涛, 吴莉莉. 离子色谱法、电位滴定法和直接滴定法对循环水中氯离子的测定对比及应用[J]. 大氮肥, 2014, 37(3): 205-207.
Zhao JJ, Zhang HT, Wu LL. Determination of Cl⁻ in circulating water by ion chromatography, potentiometric titration and direct titration method [J]. Larg Nitrogen Fert Ind, 2014, 37(3): 205-207.
- [5] 王振, 张立敏, 田阳. 超氧阴离子自由基电化学分析的新进展[J]. 分析化学, 2014, 42(1): 1-9.
Wang Z, Zhang LM, Tian Y. Progress on electrochemical determination of superoxide anion [J]. Anal Chem, 2014, 42(1): 1-9.
- [6] 王娜, 孟昭强, 神兴明, 等. 离子选择电极测定工业用水中的氯离子[J]. 广东化工, 2017, 44(18): 172-173.
Wang N, Meng ZS, Shen XM, *et al.* Ion selective electrode determination of chloride ions in industrial water [J]. Guangdong Chem, 2017, 44(18): 172-173.
- [7] Small G. Trends in analytical chemistry [J]. Elsevier Sci, 1985, 4(1): 29-31.
- [8] 郭莹莹. 离子色谱技术在饮用水水质检验中的应用管理[J]. 浙江大学学报(理学版), 2004, 31(7): 435-438.
Guo YY. Application and management of ion chromatography in water quality inspection of drinking water [J]. J Zhengjiang Univ (Sci Ed), 2004, 31(7): 435-438.
- [9] D4327-97 Standard test method for anion in water by chemically suppressed ion chromatography [S].
- [10] GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标[S].
GB/T 5750.5-2006 Standard examination methods for drinking water-Nonmetal parameters [S].
- [11] 李实. 离子色谱同时测定水中的五种阴离子[R]. 第九届全国离子色谱学术报告会, 2002.
Li S. Five kinds of anions in water were determined simultaneously by ion chromatography [R]. The Ninth National Ion Chromatography Academic Report, 2002.
- [12] 陈微, 谢宏斌, 徐小娜, 等. 双抑制离子色谱法同时检测生活饮用水中 9 种阴离子 [J]. 应用化工, 2019: <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20191111.015>.
Chen W, Xie HB, Xu XN, *et al.* Simultaneous detection of 9 kinds of anions in drinking water by double inhibition ion chromatography [J]. Appl Chem Ind, 2019: <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.0191111.015>.
- [13] 韩倩倩, 曹顺安, 詹艺, 等. 大体积进样-离子色谱法测定炉水中痕量阴离子[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(11): 1307-1309, 1314.
Han QQ, Cao SA, Zhan Y, *et al.* IC determination of trace amounts of anions in boiler water with sample introduction of large volumes [J]. Phys Test Chem Anal (Part B), 2012, 48(11): 1307-1309, 1314.
- [14] 张琪雨, 陈东. 抑制型电导离子色谱法检测海水中溴离子的实验方法研究[J]. 广东化工, 2017, 44(8): 51-52, 61.
Zhang QY, Chen D. Study on detection of bromide ion in seawater by suppressed conductivity ion chromatography [J]. Guangdong Chem, 2017, 44(8): 51-52, 61.
- [15] 吴勤. IC 及 IC-ICP-MS 测定化肥和大气颗粒物中的阴离子[D]. 上海: 上海师范大学, 2011.
Wu J. IC and IC-ICP-MS determination of anions in fertilizer and atmospheric particulate matter [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2011.
- [16] 王剑影. 水环境监测参数与选用标准对照表[J]. 水利技术监督, 2004, (4): 53-63.
Wang JY. Comparison table of water environment monitoring parameters and selection criteria [J]. Tech Superv Water Res, 2004, (4): 53-63.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



郑思珩, 助理工程师, 主要研究方向为农产品检测。

E-mail: 15915715788@163.com