

· 监测技术 ·

## 梯度淋洗离子色谱法测定饮用水中6种阴离子

戴礼洪, 刘岩, 王迪, 陈春, 瞿巧钰, 刘潇威

(农业部环境保护科研监测所, 农业部/天津市产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191)

**摘要:**采用离子色谱法同时测定饮用水中  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  等6种阴离子, 水样经  $0.22\ \mu m$  滤膜过滤, 自动淋洗发生器产生  $20\ mmol/L \sim 40\ mmol/L$  KOH 淋洗液梯度洗脱, 在流量  $0.25\ mL/min$  条件下采用 IonPac AG19 保护柱和 IonPac AS19 分离柱分离和定量。方法线性良好, 6种阴离子的检出限为  $0.005\ mg/L \sim 0.057\ mg/L$ , 标准溶液平行测定6次, 测定值的 RSD 在  $0.5\% \sim 2.2\%$  之间, 水样加标回收率在  $83\% \sim 106\%$  之间。

**关键词:**阴离子; 梯度淋洗; 离子色谱法; 饮用水

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>5

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)04-0037-03

## Determination of Six Anions in Drinking Water by Gradient Ion Chromatography

DAI Li-hong, LIU Yan, WANG Di, CHEN Chun, QU Qiao-yu, LIU Xiao-wei

(*Agro-Environmental Protection Institute of Agriculture Ministry, Key Laboratory of Production Environment and Agro-product Safety of Ministry of Agriculture and Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Food Safety, Tianjin 300191, China*)

**Abstract:** Six anions such as fluorinion, chloridion, bromine ion, nitrate ion, sulfate ion, phosphate ion in drinking water were simultaneously determined by ion chromatography. The sample water was filtered by membrane with diameter  $0.22\ \mu m$  pore. Dealing with IonPac AS19 column and IonPac AG19 guard column, six anions in water were quantitative determination by ion chromatography by using  $20\ mmol/L \sim 40\ mmol/L$  KOH generated by eluent generator at a flow rate of  $0.25\ mL/min$ . The calibration curves showed a good linearity. Detection limits of six anions ranged from  $0.005\ mg/L$  to  $0.057\ mg/L$ , RSD of detective values from  $0.5\%$  to  $2.2\%$  by parallel detection of six times. The spiked recoveries ranged from  $83\%$  to  $106\%$ .

**Key words:** Anion; Gradient elution; Ion chromatography; Drinking water

离子色谱作为一种多元素高效、快速的分离和检测技术, 是目前饮用水中阴离子分析最常用的方法。配置 KOH 自动淋洗发生器的离子色谱仪, 不使用化学试剂, 只需高纯水即可产生  $OH^-$ ,  $OH^-$  经抑制器抑制后转变为水, 背景电导低<sup>[1]</sup>, 水负峰小, 灵敏度高, KOH 淋洗液还可按需要配制不同浓度。目前我国饮用水  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  的离子色谱国标检测方法中, 采用碳酸盐-碳酸氢盐作为淋洗液, 试剂配制过程受实验条件和人员影响较大, 也容易导致淋洗液污染<sup>[2-3]</sup>。采用  $OH^-$  型自动淋洗液, 可以避免此类不确定因素, 目前相关研究报道还较少<sup>[4-6]</sup>。今以 KOH 为淋洗液, 在

梯度淋洗条件下, 采用离子色谱法同时测定  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  等6种阴离子, 方法操作简便, 灵敏度高, 能满足饮用水的检测要求。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

ICS 3000 型离子色谱仪, 配置 CD1 电导检测

收稿日期: 2011-09-21; 修订日期: 2012-05-21

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金 (农业部环境保护科研监测所) 资助项目 (2010-WD-4)

作者简介: 戴礼洪 (1981-) 男, 重庆人, 助理研究员, 硕士, 主要从事农业环境保护与检测工作。

器 IonPac AG19 保护柱和 IonPac AS19 2 mm × 250 mm 分离柱, EGC II KOH 自动淋洗发生器, RF-IC-30 试剂控制器, ASRS300 2 mm 抑制器, AS40 自动进样器, Chromeleon 6.80 色谱工作站, 美国 Dionex 公司。

KOH 淋洗液浓度由自动淋洗发生器按照需要自动稀释配制; 6 种阴离子标准储备液均购自国家标准物质研究中心; 试验用水由美国 MILIPORE 超纯水机制备, 电阻率 18.2 MΩ · cm。

## 1.2 试验步骤

### 1.2.1 样品前处理

试验水样均为饮用水, 采集后经 0.22 μm 滤膜除去悬浮颗粒等杂质, 直接进样分析。

### 1.2.2 色谱条件

KOH 淋洗液浓度为 20 mmol/L ~ 40 mmol/L; 梯度洗脱程序: 0 min ~ 11 min 为 20 mmol/L, 11.1 min ~ 25 min 为 40 mmol/L; 流量 0.25 mL/min; 进样体积 25 μL; 电导检测器; 抑制器电流 25 mA; 柱温 30 °C; 检测器温度 35 °C。

### 1.2.3 标准曲线

以超纯水为空白, 逐级稀释配制 6 种阴离子混合标准溶液, 在上述色谱条件下, 稳定 30 min 以上。保证仪器空白电导 < 3 μS, 将配制好的混合标准溶液从低到高依次进样, 外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线与谱图

Dionex IonPac AS19 2 mm × 250 mm 离子色谱

柱是以氢氧化物为淋洗液的高容量阴离子交换柱, 主要用于分析饮用水、地表水、废水和其他复杂样品中常见无机阴离子。试验结果表明, 当采用 0.25 mL/min 流量、20 mmol/L KOH 洗脱时, F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 能取得满意的出峰效果, 但 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的保留时间超过 20 min; 当用 40 mmol/L KOH 洗脱时, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的保留时间明显缩短; 当淋洗液浓度超过 40 mmol/L 时, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的峰形变差, 影响分析准确性。因此, 该试验选择 40 mmol/L KOH 洗脱, 缩短了 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的保留时间, 提高了分析效率。6 种阴离子标准色谱峰见图 1, 总分析时间在 17 min 以内, 6 种阴离子的分离度 R > 1.5。

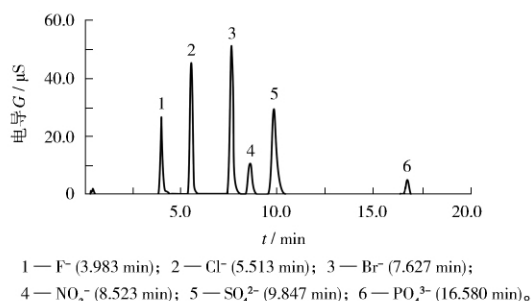


图 1 6 种阴离子标准色谱峰

Fig. 1 Standard solution chromatogram of six anions

以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 6 种阴离子的回归方程、相关系数、线性范围与分离度见表 1。

表 1 6 种阴离子的回归方程、相关系数、线性范围与分离度

Table 1 The regression equation, correlation coefficient, linear range and resolution of six anions

阴离子	回归方程	相关系数 R <sup>2</sup>	线性范围 ρ/(mg · L <sup>-1</sup> )	分离度 R
F <sup>-</sup>	y = 1.39x + 0.653	0.999 0	0.050 ~ 10.0	7.68
Cl <sup>-</sup>	y = 1.12x - 1.05	0.999 9	1.00 ~ 200	8.45
Br <sup>-</sup>	y = 0.502x - 0.008	0.999 6	0.050 ~ 10.0	2.93
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	y = 0.633x + 0.309	0.999 4	0.500 ~ 20.0	3.47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	y = 0.777x - 0.020	0.999 9	1.00 ~ 100	18.90
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	y = 0.340x - 0.012	0.999 1	0.050 ~ 5.00	

### 2.2 检出限

通常无机阴离子水合离子的半径、极化程度、价态等对保留能力影响较大。离子的极化程度与水合态离子半径有关, 半径越大, 极化能力越强, 保留越强, 检出限也会偏高<sup>[7]</sup>, 如 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > F<sup>-</sup>、

Cl<sup>-</sup>。配制仪器检出质量浓度 1 ~ 3 倍的 6 种阴离子标准溶液, 逐级稀释测试, 以 3 倍信噪比 (S/N = 3) 对应的标准溶液质量浓度确定检出限。在进样体积 25 μL 条件下, 6 种阴离子的检出限见表 2。与《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538 -

2008) (进样体积 100 μL, 简称《标准》1) 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.5 - 2006) (进样体积 50 μL, 简称《标准》2) 《水质 无机阴离子的

测定 离子色谱法》(HJ/T 84 - 2001) (进样体积 25 μL, 简称《标准》3) 等3种现行国家标准相比较, 该方法的检出限更低。

表2 不同方法检出限比较  
Table 2 Detection limits comparison of different methods

阴离子	该方法	《标准》1	《标准》2 <sup>①</sup>	《标准》3
F <sup>-</sup>	0.005	0.01	0.1	0.02
Cl <sup>-</sup>	0.010	0.1	0.15	0.02
Br <sup>-</sup>	0.018	0.05		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.030	0.05	0.15(以 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N 计)	0.08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.022	0.2 <sup>②</sup>	0.75	0.09
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.057			0.12(以 HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计)

①《标准》2提供的数值为检测下限; ②单位为 ng/L。

2.3 精密度试验

配制 F<sup>-</sup> (1.00 mg/L)、Cl<sup>-</sup> (10.0 mg/L)、Br<sup>-</sup> (2.00 mg/L)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5.00 mg/L)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (20.0 mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (2.00 mg/L) 6种阴离子混合

标准溶液, 连续测定6次, 统计测定值的相对标准偏差(RSD)在0.5% ~ 2.2%范围。精密度试验结果见表3。

表3 精密度试验结果(n=6)  
Table 3 Precision test of six anions(n=6)

阴离子	保留时间 t/min	RSD/%	峰面积/(μS·min)	RSD/%	测定值 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
F <sup>-</sup>	4.04	0.5	2.023 0	1.6	1.00	0.8
Cl <sup>-</sup>	5.57	0.7	27.325 0	1.0	10.0	0.5
Br <sup>-</sup>	7.62	0.6	0.983 1	1.0	2.00	1.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.53	0.9	3.137 0	2.5	5.00	1.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.80	0.6	7.988 0	0.8	20.0	0.9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16.55	0.7	0.285 3	3.2	2.00	2.2

2.4 加标回收试验

选取2种阴离子背景含量不同的水样, 加标后用上述方法测定, 结果见表4。各离子的加标回收

率在83.4% ~ 106%之间, F<sup>-</sup>回收率最高为106%, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>回收率最低为83.4%。

表4 加标回收试验结果(n=6)  
Table 4 Test results of spiked recoveries(n=6)

阴离子	饮用水				矿泉水			
	本底值 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	加标量 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	测定值 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	回收率 /%	本底值 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	加标量 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	测定值 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	回收率 /%
F <sup>-</sup>	0.586	1.00	1.65	106	0.012	1.00	1.01	99.8
Cl <sup>-</sup>	38.2	40.0	79.1	102	0.574	10.0	10.6	100
Br <sup>-</sup>	0.048	2.00	2.01	98.1	—	2.00	2.03	102
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.07	10.0	13.5	104	0.559	4.00	4.46	97.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11.1	20.0	31.9	104	0.490	10.0	10.3	98.1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.065	1.00	0.899	83.4	—	1.00	0.936	93.6

(下转第43页)

PCB含量更高,此结论与该试验的定量结果相吻合。

将测定结果按照与设备存放点距离远近进行排序(距离相同的点位取平均值),测定结果序列的秩相关系数为 $-0.718$ (当95%置信区间 $n=11$ 时,临界值 $W_p=0.618$ ),表明随着采样点位与设备存放点之间距离的增加,土壤中PCBs含量有明显下降趋势。PCBs质量比随存放点距离变化示意图2。

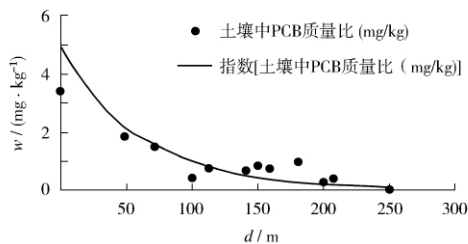


图2 PCBs质量比随存放点距离变化示意

Fig. 2 PCBs mass ratio with distance change of depositing site

### 3 结语

该试验确定的土壤中PCBs简化计算定量方法具有以下优点:①由于电子捕获检测器(ECD)灵敏度高,对所有电负性物质均有较好的响应,因而与总面积定量方法相比,该方法以峰高作为定量依据,在样品组分较复杂或干扰较多的情况下,测定结果较为准确;②Aroclor 1016、1242、1260标准覆盖了PCBs大部分出峰范围,作为定性、定量的依据较为合理;③用双色谱柱同时进样,提高了定性的准确性;④与索氏提取方法相比,使用加速溶

剂萃取仪,缩短了样品前处理时间。该定量方法的缺点为样品中各Aroclor之间的准确比例仍然无法识别和计算。综上所述,该方法能够满足应急监测中复杂组分PCBs测定的需要。

### [参考文献]

- [1] 周景明,秦占芬,丛琳,等.多氯联苯内分泌干扰作用及机理研究进展[J].科学通报,2001,49(1):34-39.
- [2] U. S. EPA. EPA Method 8082, Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.
- [3] U. S. EPA. EPA Method 8000B, Determinative chromatographic separations [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.
- [4] U. S. EPA. EPA Method 3620C, Florisil cleanup [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2007.
- [5] U. S. EPA. EPA Method 3550C, Ultrasonic extraction [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2007.
- [6] U. S. EPA. EPA Method 4020, Screening for polychlorinated biphenyls by immunoassay [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2003.
- [7] U. S. EPA. EPA Method 3665A, Sulfuric acid/permanaganate cleanup [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.
- [8] 李娟,丁曦宁.土壤和沉积物中多氯联苯单体测定的净化方法研究[J].环境监测管理与技术,2011,23(6):57-60,64.
- [9] 李娟,高丹.超声波萃取-GC/MS法测定土壤中多氯联苯[J].环境监测管理与技术,2007,19(6):31-32.
- [10] 祈辉,李玉武,刘威德,等.用多元线性回归分析法定量判别PCBs污染物类型[J].环境科学研究,2005,18(4):91-95.
- [11] 金军,张岱辉,陈宇东.焚烧炉及周围环境样品中多氯联苯的监测分析[J].上海环境科学,1997,16(2):24-26.
- [12] 张志,齐虹,刘丽艳,等.中国生产的多氯联苯(PCBs)组分特征[J].黑龙江大学自然科学学报,2009,6(6):809-815.

(上接第39页)

### 3 结语

采用梯度淋洗离子色谱法同时测定饮用水中 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 等6种阴离子,避免了淋洗液配制过程带来的污染,方法操作简便,准确度和精密度良好,检出限能满足我国现行地表水、地下水和生活饮用水水质检测的要求。

### [参考文献]

- [1] 刘玉芬,夏海涛,尹福军,等.离子色谱法同时分析啤酒中的有机酸和无机阴离子[J].分析实验室,2006,25(11):70-73.
- [2] 陶钢,牛星梅,许立峰.离子色谱法测定地表水中阴离子体系

的研究[J].环境监测管理与技术,1999,11(1):21-23.

- [3] 丁雪梅,王红斌,高路,等.抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J].环境监测管理与技术,2010,22(6):58-60.
- [4] 刘峰,马文琼,任红波,等.离子色谱法同时测定饮用水中7种阴离子研究[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2008,24(5):614-616.
- [5] 牟世芬,刘克纳,丁晓静.离子色谱方法及应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2005.
- [6] 方素珍,谢维平,傅晖蓉.离子色谱法梯度淋洗测定水中阴离子[J].中国卫生检验杂志,2008,18(3):546-547.
- [7] 夏静芬,施敏凤,龚晓芳.梯度淋洗离子色谱法同时测定雨水中12种有机酸和无机阴离子的研究[J].中国环境监测,2009,25(3):15-17.