

# 离子色谱法测定水质中无机阴离子的含量

## LC-229

**摘要：** 本文参考国家环境保护标准 HJ 84-2016《水质 无机阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》的相关条件，采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对污水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量进行测定。实验结果显示：在本色谱系统下，空白溶液不干扰含量测定，方法专属性较好；对照品溶液重复进样 6 次，7 种无机阴离子 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 在 0.03%-0.08% 和 0.07%-3.08% 之间，仪器精密度高；以外标法定量，在 0.1-10 μg/mL 范围内，线性相关系数均 >0.999，准确度在 92.0-116.4% 之间；加标回收和精密密度实验测试表明，方法准确度高，重复性好，适合污水中 7 种无机阴离子含量的快速准确检测。

**关键词：** 离子色谱 阴离子抑制器 含量测定

由于阴离子在生物和环境方面的重要性，近年来，阴离子检测越来越受到人们的重视。无机阴离子是水质的一项重要指标，对其含量检测是水质监测的关键部分。工业废水、生活污水对饮用水水源的污染问题依然存在，使饮用水水源中的杂质成分越来越复杂，仅会给人体健康和生命带来危害，并且对生态环境造成难以估计的破坏。

由于 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子在环境中极易氧化成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子，国家环境保护标准 HJ 84-2016《水质 无机阴离子（F<sup>-</sup>、

Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》建议为防止 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 氧化，配置 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 时加入甲醛进行固定，SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 单独测定，校准曲线采用 7+1 的模式。本研究参考 HJ 84-2016 标准，采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对污水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量进行测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足水质中 7 种无机阴离子的相关要求，供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪，LabSolutions Ver. 5.98 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack IC-SA2 色谱柱（250 mm × 4.0 mm I.D.，9 μm，  
P/N: 227-31020-06 岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：12 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>，0.6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

流速：1 mL/min 柱温：30℃

进样体积：25 μL 洗脱方式：等度洗脱

## ■ 样品前处理

对照品溶液的制备：取 7 种无机阴离子 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对照品适量，用水稀释成 0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、0.8 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、8 μg/mL、10 μg/mL 不同浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液的制备：取污水样品适量，滤过，取续滤液，记为 UNK；由于污水样品 UNK 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量过高，因此取 UNK 样品适量，用水稀释 10 倍，即为 UNK (f=10)，待分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 系统适用性试验

按照 1.2 中分析条件对 2 中对照品溶液进行测定，色谱图如图 1 所示。

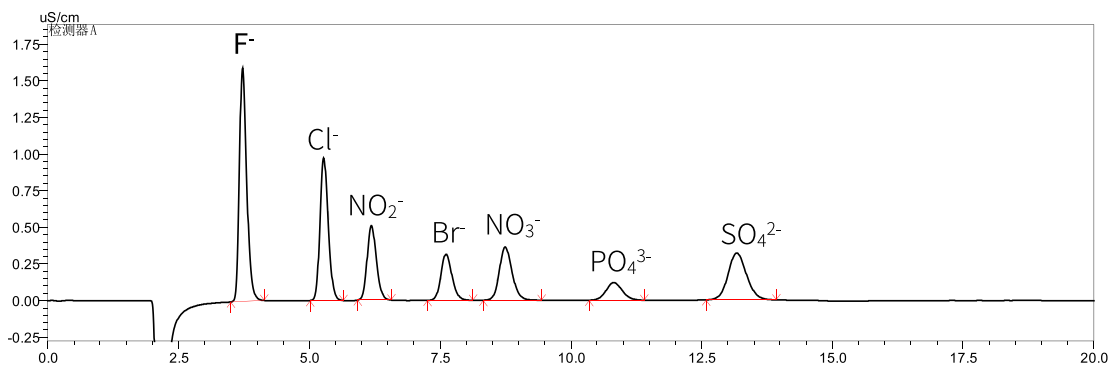


图 1 对照品溶液色谱图 (1 µg/mL)

### 3.2 专属性试验

取空白溶剂 25 µL 进行测定，色谱图如图 2 所示。空白溶剂 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

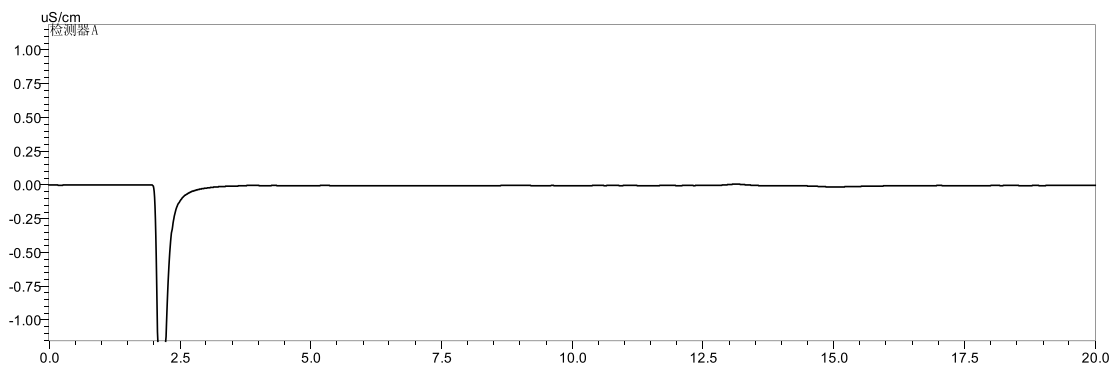


图 2 空白溶剂色谱图

### 3.3 线性试验

将对照品溶液按照 1.2 分析条件进行测定，以 7 种无机阴离子的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析，在 0.1-10 µg/mL 范围内，线性良好，线性相关系数均 >0.999，准确度在 92.0-116.4% 之间，线性方程、相关系数见表 1。

表 1 7 种无机阴离子标准曲线参数 (线性回归)

序号	化合物	线性范围 (µg/mL)	校准曲线	准确度 (%)	相关系数 r
1	F <sup>-</sup>	0.1-10	Y=17343.9X -469.475	93.1-115.8	0.9996
2	Cl <sup>-</sup>	0.1-10	Y=11608.0X -147.647	93.8-111.2	0.9996
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1-10	Y=6848.16X -204.185	95.5-110.2	0.9998
4	Br <sup>-</sup>	0.1-10	Y=4937.26X -81.1288	96.5-106.1	0.9999
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1-10	Y=6540.15X -105.901	96.6-106.0	0.9999
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.1-10	Y=3132.73X -235.791	92.0-116.4	0.9994
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1-10	Y=8109.11X +181.532	95.3-108.1	0.9998

### 3.4 精密度试验

按照 1.2 分析条件，分别取 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  对照品溶液上机测试，并计算各化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差（RSD），以评价系统的检测结果的重复性，色谱图如图 3、图 4 所示。表 1 结果显示，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.03%-0.08% 和 0.07%-3.08% 之间。精密度实验结果表明，HIC-ESP 离子色谱仪具有良好的精密度。

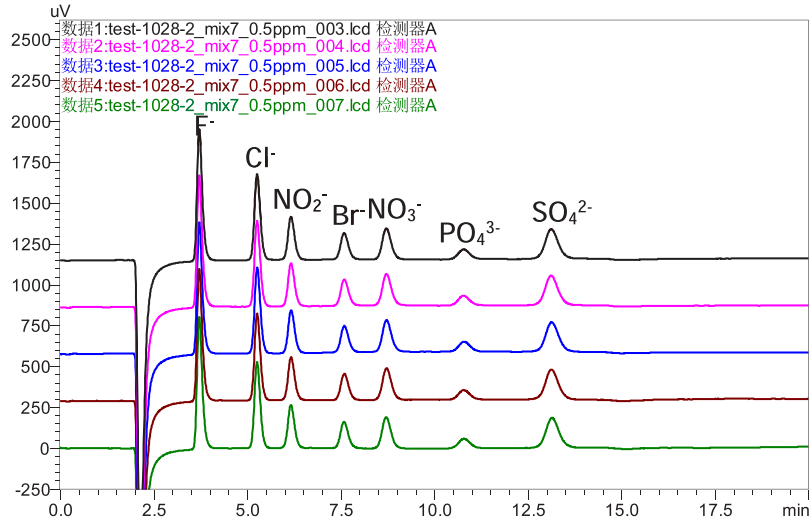


图 3 对照品溶液 (0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 重复性色谱图 (n=6)

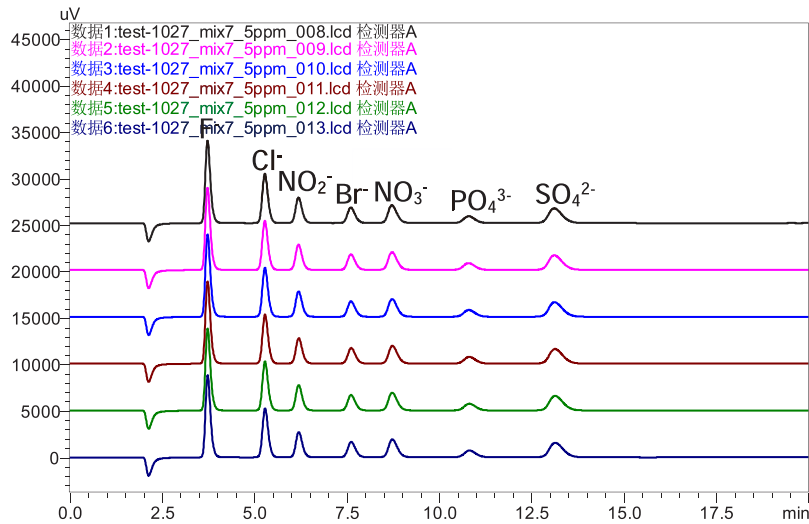


图 4 对照品溶液 (5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 重复性色谱图 (n=6)

表 2 精密度试验结果

序号	化合物	RSD% (0.5 µg/mL)		RSD% (5 µg/mL)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	F <sup>-</sup>	0.04	0.41	0.04	0.07
2	Cl <sup>-</sup>	0.04	0.64	0.04	0.07
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.04	0.30	0.05	0.08
4	Br <sup>-</sup>	0.03	0.79	0.05	0.17
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.03	1.50	0.06	0.27
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.06	3.08	0.08	0.17
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.04	1.50	0.08	0.07

### 3.5 样品测定

对照品溶液与供试品溶液各进样 25 µL 进行测定，供试品溶液 UNK、UNK (f=10) 色谱图分别如图 5、如图 6 所示。以外标法计算供试品含量，定量结果如表 3 所示。

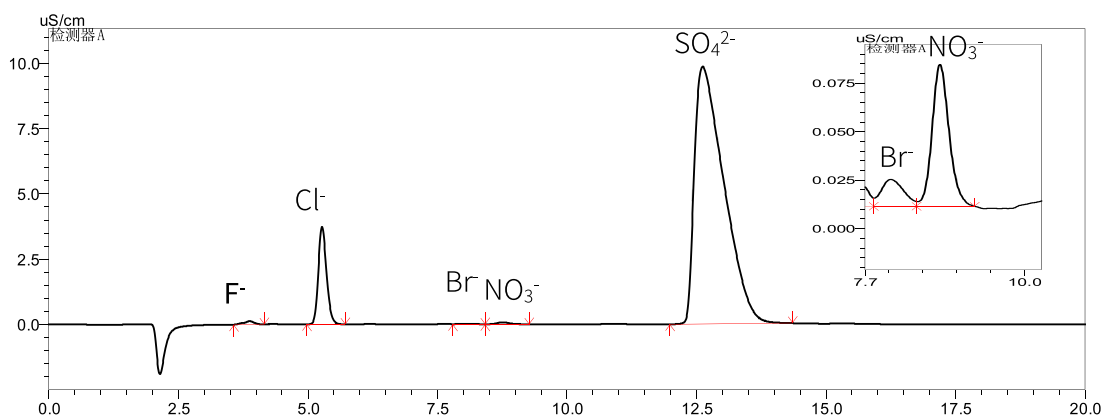


图 5 供试品溶液 UNK 色谱图

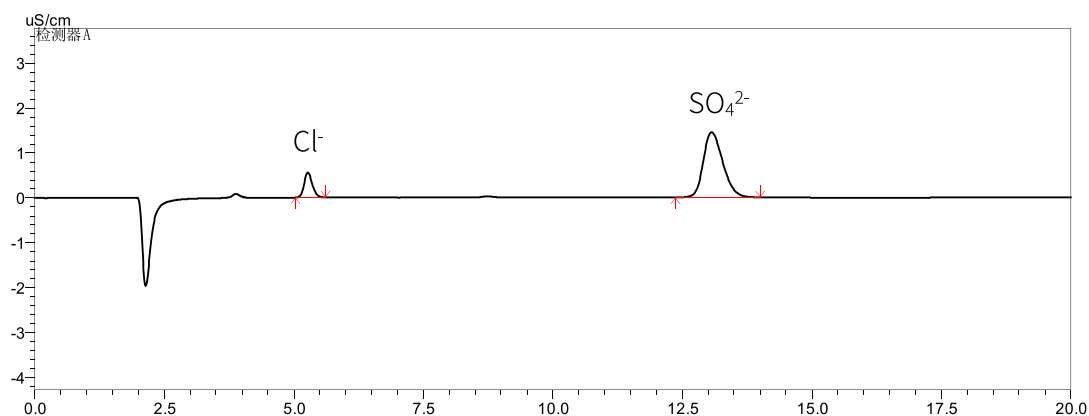


图 6 供试品溶液 UNK (f=10) 色谱图

表 3 供试品溶液测试结果

化合物名称	7 种无机阴离子含量 (μg/mL)						
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
UNK	0.133	3.569	N.D.	N.D.	0.211	N.D.	48.105
UNK(f=10)	N.D.	0.392	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.671

注：N.D. 表示未检出。

### 3.6 回收率试验

在样品 UNK、UNK (f=10) 中添加 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 标样，配制 1 μg/mL 的样品，进行加标回收试验。经测试 7 种无机阴离子的回收率在 80.3%-104.5% 之间，色谱图如图 7、图 8 所示。

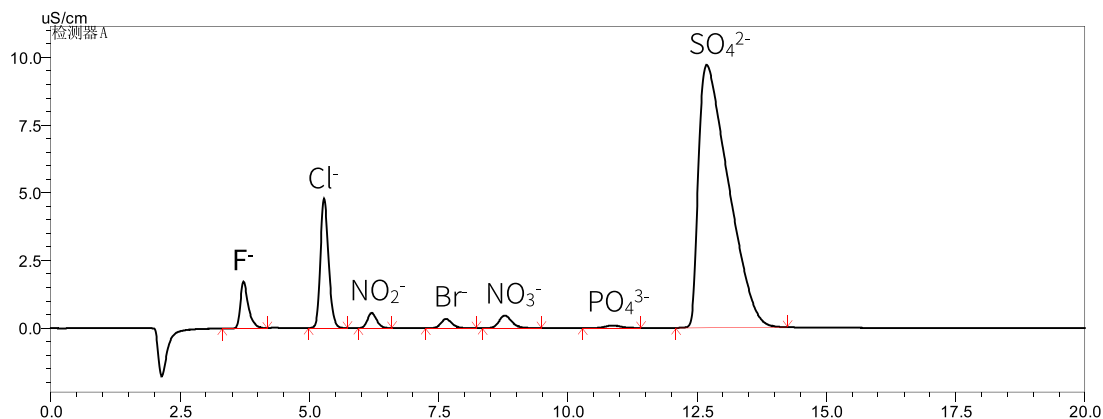


图 7 1 μg/mL UNK 色谱图

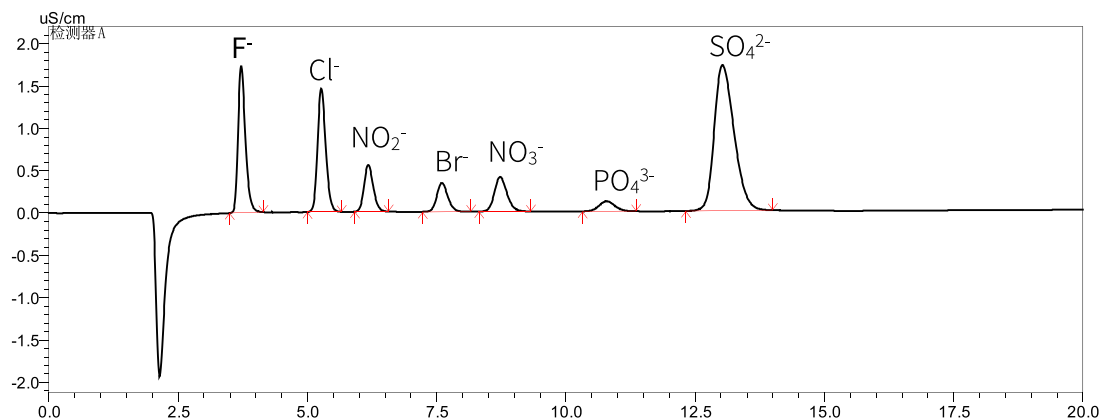


图 8 1 μg/mL UNK (f=10) 色谱图

表 4 供试品溶液测试结果

样品名称	7 种无机阴离子回收率 (加标浓度: 1 μg/mL)						
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
UNK	97.7%	97.9%	104.5%	100.2%	102.4%	80.3%	80.5%
UNK(f=10)	101.6	100.2%	102.8%	103.9	99.2%	89.9%	95.9%

## ■ 结论

本文采用参考中 HJ 84-2016《水质 无机阴离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 的测定 离子色谱法》的相关条件, 采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对污水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量进行测定。实验结果表明系统适用性试验、专属性、线性及精密度试验结果均满足 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 测定要求, 本色谱系统可用于对污水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量测定, 供相关检测人员参考。

岛津应用云

