

离子色谱环境分析 应用文集



前言

20 世纪 70 年代中期，Small 等人成功地解决了用电导检测器连续检测柱流出物的难题，标志着离子色谱（简称 IC-Ion Chromatography）作为一门色谱分离技术从液相色谱法中独立出来。离子色谱是指利用色谱技术对离子或是能转换成离子形式的化合物进行分离的一种检测手段，是高效液相色谱的一种重要分支，是分析阴离子和阳离子的一种液相色谱方法。

HIC-ESP、Essentia IC-16 是岛津全新推出的离子色谱仪，使用连续再生膜抑制器降低背景电导，由输液系统(输液泵)、进样系统、分离系统（离子交换色谱柱）、检测系统（通常为电导检测器）和数据处理系统 5 个部分组成（如图 1 所示），具有多组分同时测定、检测速度快、样品用量少、选择性好、灵敏度高、检测线性好、运行成本低等特点。离子色谱作为近 40 年来发展最快的技术之一，已广泛应用于环境监测等方面。

作为全球领先的分析仪器和解决方案提供商，岛津公司自 1875 年创立以来，始终坚持“以科学技术为社会做贡献”的创业宗旨，秉承“为了人类和地球的健康这一经营理念”，不断开拓创新，推出符合市场需求的高科技产品。每一次新产品的推出，都是在广泛调研用户需求的基础上，着眼于未来，让广大客户能够不断体验到科技创新带来的成果。HIC-ESP 和 Essentia IC-16 为电渗析型离子色谱仪，分别配备 ICDS-40A、AS-1000/CS-1000、SHY-A-6、SHY-C-5 膜抑制器，通过回收检测器中的废液来获取再生溶液，抑制和再生同时进行，无需再生步骤即可连续使用，具有操作简单、安全高效的特点。

近年来，在环境监测领域，离子色谱已成为重要检测技术，我国已经颁布了一系列的应用离子色谱检测标准，主要用于地表水、地下水、污水、土壤、大气降水和颗粒物中无机阴阳离子、有机酸和其他环境污染物的检测分析，展现出良好的应用前景和法规导向。岛津离子色谱仪具有卓越的仪器性能，为增进用户对岛津离子色谱仪的深入了解，岛津企业管理（中国）有限公司分析中心整理编写了本册《离子色谱环境分析应用文集》。本册文集中应用案例汇编了在水质、环境空气和固体废弃物领域的应用，为相关行业的客户提供参考。

知识水平所限，文中难免存有不妥之处，恳请读者匡误斧正。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

岛津离子色谱仪产品介绍.....	1
离子色谱相关环境标准.....	4
第一章 离子色谱在水质分析中的应用.....	6
离子色谱法测定水质中无机阴离子的含量.....	7
离子色谱法测定水质中亚硫酸根离子的含量.....	12
离子色谱法测定饮用水中溴酸根离子含量.....	15
离子色谱法检测水质中碘离子的含量.....	18
离子色谱法检测水中三种消毒副产物.....	22
离子色谱法测定地表水中可溶性阳离子的含量.....	27
离子色谱法测定生活饮用水中的无机非金属指标.....	31
离子色谱法测定生活饮用水中氯酸盐、亚氯酸盐的含量.....	35
离子色谱法测定饮用天然矿泉水中的 Li ⁺ 、Na ⁺ 、K ⁺	39
离子色谱法测定再生水水质中的无机阴离子.....	42
离子色谱法测定水质中 7 种无机阴离子的含量.....	46
第二章 离子色谱在环境空气中的应用.....	50
离子色谱法测定环境空气中氯化氢的含量.....	51
离子色谱法检测空气细颗粒物中六种阴离子.....	55
离子色谱法测定博物馆空气中短链脂肪酸.....	61
第三章 离子色谱在固体废弃物中的应用.....	64
离子色谱法测定固体废弃物中水溶性阴离子的含量.....	65

岛津离子色谱仪产品介绍

一、HIC-ESP

HIC-ESP 是一款抑制型阴离子色谱仪(IC)，主要由 Prominence 系列和阴离子抑制器“ICDS-40A”组成，包含 SUS 和惰性系统两套系统，如图 1 所示。其中，ICDS-40A 不同于“化学型”，是一款“电渗析型”连续再生阴离子抑制器，适用于碳酸盐淋洗液，不支持 KOH 淋洗液或有机溶剂。ICDS-40A 独特的 U 型折返构造膜而形成的多层结构（如图 2 所示），提供了更高的抑制效率和更小的内部体积（已申请专利）。配备 ICDS-40A 的 HIC-ESP 系统具有以下特点：首先，由于抑制器的内部体积较小，可提供更尖锐的 F-峰，良好的峰形与水负峰得到更好分离，从而带来更好的 LOD 和精度；其次，HIC-ESP 系统设计紧凑，宽度仅有 420 mm，大大减少空间占用，开拓了实验室空间。第三，工作站采用岛津一脉相承的 LabSolutions，操作便捷，完全支持从系统设定到报告的全过程，为分析、数据处理、报告提供全方位的支持。



图 1. HIC-ESP 系统

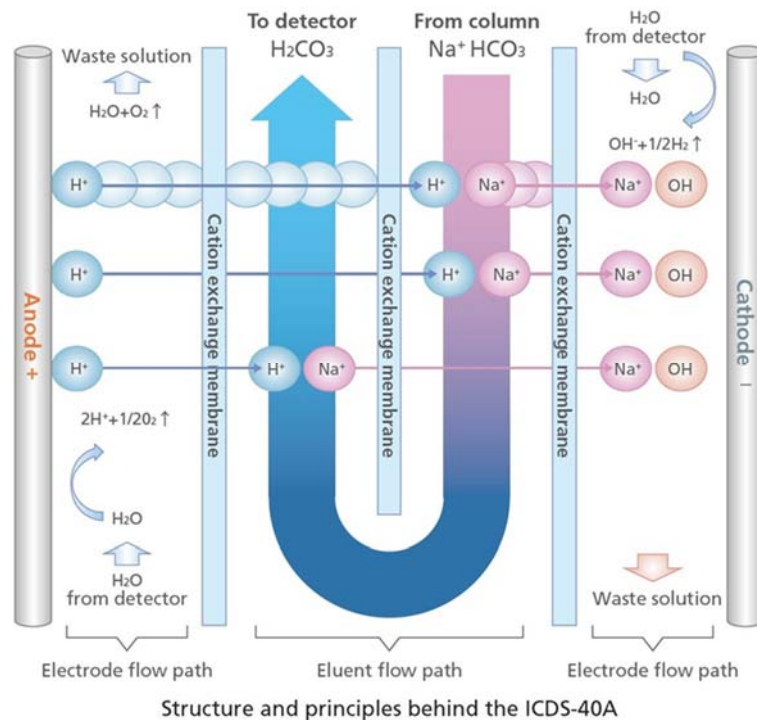


图 2. ICDS-40A 结构示意图

二、Essentia IC-16

Essentia IC-16 离子色谱仪是在 LC-16 的优良性能基础上，以离子分析为目的，扩展的一款连续再生膜抑制型离子色谱仪，具体配置如图 3 所示。配备 AS-1000/ CS-1000 的 Essentia IC-16 系统具有以下特点：

1、输液泵：LC-16i 具有超高的流量精密密度，精密密度低至 0.06%RSD (n=6)，保障样品分析高重现性。密封圈进行惰性化处理，表现出非凡的耐用性；

2、自动进样器：SIL-16 经过惰性化处理，增加对酸碱的耐受性，可确保长期稳定送液，延长部件的使用寿命，且操作简单、重现性高、残留量低（实测数据 0.003%，如图 4 所示）、分析速度快。另外，LC-16i 还具有丰富的预处理功能，比如样品转移、稀释、添加等，省时省力，结果可靠；

3、抑制器：AS-1000/ CS-1000 二者均为自动连续再生，电解微膜式抑制器。其中，AS-1000 为阴离子抑制器，应用于阴离子分析系统，支持碳酸根、氢氧根体系淋洗液。CS-1000 为阳离子抑制器，应用于阳离子分析系统。在抑制模式下能够降低淋洗液背景，增加被待测离子的电导率，改善信噪比；

4、工作站：离子色谱 OLE 软件 IC Analysis Assist(如图 5 所示)，界面简洁、一键操作，开机自动进行脱气和基线稳定，预设分析参数，自动生成分析报告。

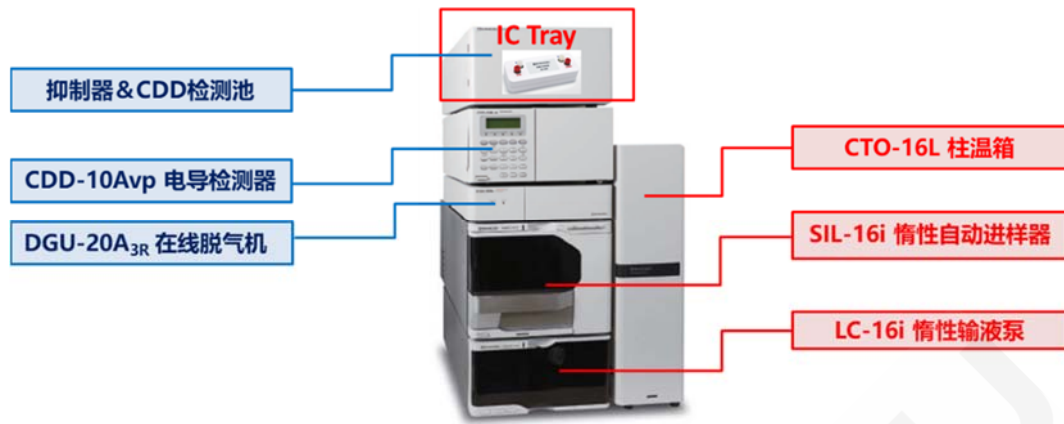


图 3. Essentia IC-16 系统

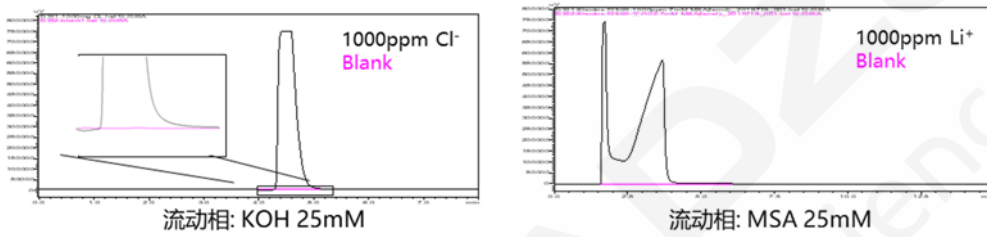


图 4. 残留实验谱图



图 5. IC Analysis Assist 操作界面

离子色谱相关环境标准

离子色谱检测技术已经有 40 多年的应用史，是一种非常成熟的检测方法。离子色谱法优点显著：一次进样可以测定多个组分，分析速度快，检测器选择性好、灵敏度高、检出限低，样品前处理简单、用量小，所用试剂对环境污染小，检测成本低，可自动进样节省人力。目前，在环境监测领域，离子色谱已成为重要检测技术，主要用于地表水、地下水、污水、土壤、大气降水和颗粒物中无机阴阳离子、有机酸和其他环境污染物的检测分析，展现出良好的应用前景。为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范生态环境监测工作，众多离子色谱相关标准予以发布。

表 1. 离子色谱相关环境标准

序号	标准号	标准名称
1	HJ 669-2013	水质 磷酸盐的测定 离子色谱法
2	HJ 769-2015	煤中全硫的测定 艾士卡—离子色谱法
3	HJ 779-2015	环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法
4	HJ 778-2015	水质 碘化物的测定 离子色谱法
5	HJ 544-2016	固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法
6	HJ 549-2016	环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法
7	HJ 799-2016	环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 (F ⁻ 、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻) 的测定 离子色谱法
8	HJ 800-2016	环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺) 的测定 离子色谱法
9	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
10	HJ 812-2016	水质 可溶性阳离子 (Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺) 的测定 离子色谱法
11	HJ 1005-2018	环境空气 降水中阳离子 (Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺) 的测定 离子色谱法
12	HJ 1004-2018	环境空气 降水中有有机酸 (乙酸、甲酸和草酸) 的测定 离子色谱法
13	HJ 1041-2019	固定污染源废气 三甲胺的测定 抑制型离子色谱法
14	HJ 1040-2019	固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法
15	HJ 1050-2019	水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法
16	HJ 688-2019	固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法
17	HJ 1076-2019	环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法
18	GB 3838-2002	地表水环境质量标准
19	GB/T 5750.5-2006	生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标
20	GB/T 5750.10-2006	生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标
21	GB 5085.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

22	GB/T 24876-2010	畜禽养殖污水中七种阴离子的测定 离子色谱法
23	GB 8538-2016	食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法
24	GB/T 14848-2017	地下水质量标准
25	GB/T 35664-2017	大气降水中铵离子的测定 离子色谱法
26	GB/T 35665-2017	大气降水中甲酸根和乙酸根离子的测定 离子色谱法
27	GB/T 37907-2019	再生水水质 硫化物和氰化物的测定 离子色谱法
28	GB/T 39305-2020	再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根的测定 离子色谱法
29	DB44/T 417-2007	饮用水中溴酸根离子的测定 离子色谱法
30	DB37/T 1555-2010	土壤中氯离子的测定 离子色谱法
31	DB37/T 3023.1-2017	工作场所空气有毒物质测定 第1部分：甲酸 离子色谱法
32	DB37/T 3023.2-2017	工作场所空气有毒物质测定 第2部分：乙酸 离子色谱法
33	DB37/T 3023.3-2017	工作场所空气有毒物质测定 第3部分：氯乙酸 离子色谱法
34	DB12/T 798-2018	工作场所空气中乙醇胺的测定 离子色谱法
35	DB12/T 797-2018	工作场所空气中三氯氧磷的测定 离子色谱法
36	DB61/T 1294-2019	固定污染源废气 低浓度二氧化硫的测定 分子筛吸附管采样--离子色谱法
37	DB37/T 4152—2020	水质 草甘膦的测定 离子色谱法
38	DB37/T 4151-2020	水质 丙烯酸的测定 离子色谱法
39	DB21/T 3359-2021	环境空气中二氧化硫测定 被动式吸收采样-离子色谱法监测技术规范

第一章 离子色谱在水质分析中的应用



水质分析已成为环境监测中的一个重要部分。近年来，离子色谱法已经广泛应用于生活饮用水、自来水、地下水、地表水、工业废水、海水等样品的分析。在水环境监测中，传统的方法有很多,在进行检测的时候往往需要对水资源的不同情况进行拟定最合适的检测方法，虽然能够确保水质监测数据结果的可靠性，但是要耗费大量的时间，操作起来难度较大。与传统的分析方法相比较的话，离子色谱测试分析时样品只需要经过过滤和稀释等简单前处理，一次进样可同时测定多种阴离子或者阳离子，而且不用有毒试剂，不会对环境造成二次污染，并且取得的数据信息也具有可靠性。

HIC-ESP 和 Essentia IC-16 为电渗析型连续再生膜抑制型离子色谱仪，具有分析效率高、分析速度快等优点，可提高环境检测数据的有效性和准确性。本章内容主要介绍 HIC-ESP、Essentia IC-16 对环境中水质的监测，供相关行业从业人员参考。

离子色谱法测定水质中无机阴离子的含量

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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻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，仪器精密度良好；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 SO₃²⁻离子在环境中极易氧化成 SO₄²⁻离子，国家环境保护标准 HJ 84-2016《水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、

NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》建议为防止 SO₃²⁻氧化，配置 SO₃²⁻时加入甲醛进行固定，SO₃²⁻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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻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。

1. 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 NaHCO₃，0.6 mmol/L Na₂CO₃

流 速：1 mL/min 柱 温：30℃

进 样 体 积：25 μL 洗 脱 方 式：等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取7种无机阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 对照品适量，用水稀释成 $0.1\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.2\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.5\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.8\ \mu\text{g/mL}$ 、 $1\ \mu\text{g/mL}$ 、 $2\ \mu\text{g/mL}$ 、 $5\ \mu\text{g/mL}$ 、 $8\ \mu\text{g/mL}$ 、 $10\ \mu\text{g/mL}$ 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_4^{2-} 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。

3. 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。

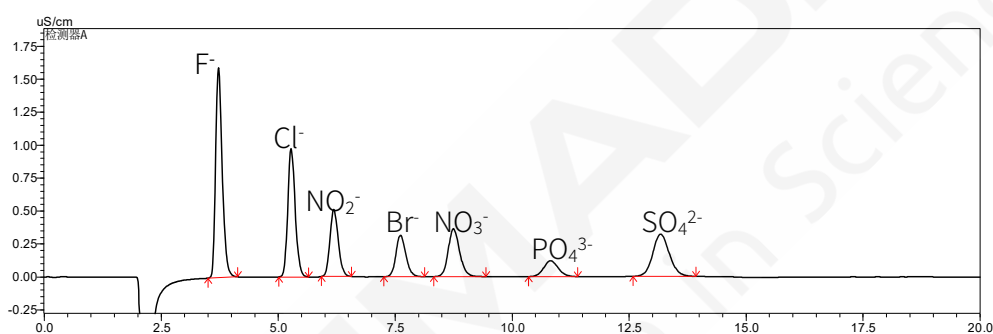


图 1. 对照品溶液色谱图 ($1\ \mu\text{g/mL}$)

3.2 专属性试验

取空白溶剂 $25\ \mu\text{L}$ 进行测定，色谱图如图2所示。空白溶剂 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

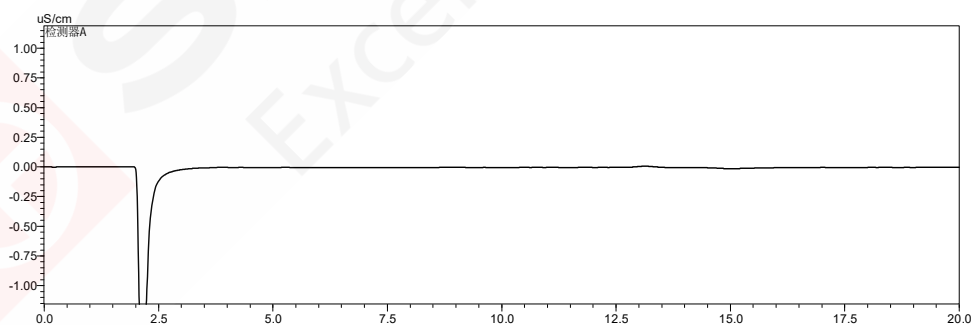


图 2. 空白溶剂色谱图

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 $0.1\text{--}10\ \mu\text{g/mL}$ 范围内，线性良好，线性相关系数均 >0.999 ，准确度在 $92.0\text{--}116.4\%$ 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 ⁻	0.1-10	Y=17343.9X -469.475	93.1-115.8	0.9996
2	Cl ⁻	0.1-10	Y=11608.0X -147.647	93.8-111.2	0.9996
3	NO ₂ ⁻	0.1-10	Y=6848.16X -204.185	95.5-110.2	0.9998
4	Br ⁻	0.1-10	Y=4937.26X -81.1288	96.5-106.1	0.9999
5	NO ₃ ⁻	0.1-10	Y=6540.15X -105.901	96.6-106.0	0.9999
6	PO ₄ ³⁻	0.1-10	Y=3132.73X -235.791	92.0-116.4	0.9994
7	SO ₄ ²⁻	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 µg/mL、5 µg/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。

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 ⁻	0.04	0.41	0.04	0.07
2	Cl ⁻	0.04	0.64	0.04	0.07
3	NO ₂ ⁻	0.04	0.30	0.05	0.08
4	Br ⁻	0.03	0.79	0.05	0.17
5	NO ₃ ⁻	0.03	1.50	0.06	0.27
6	PO ₄ ³⁻	0.06	3.08	0.08	0.17
7	SO ₄ ²⁻	0.04	1.50	0.08	0.07

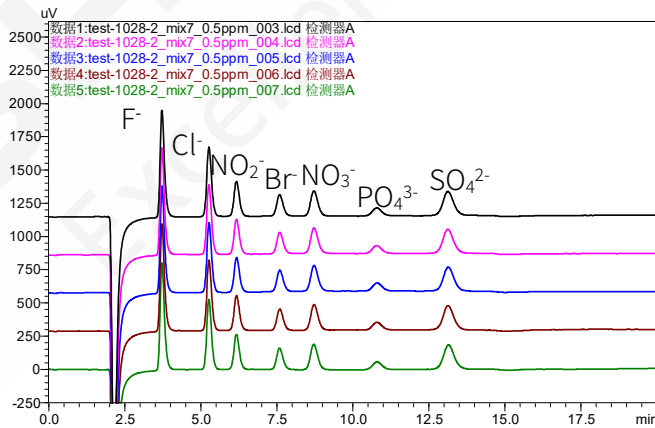


图 3. 对照品溶液(0.5 µg/mL)重复性色谱图 (n=6)

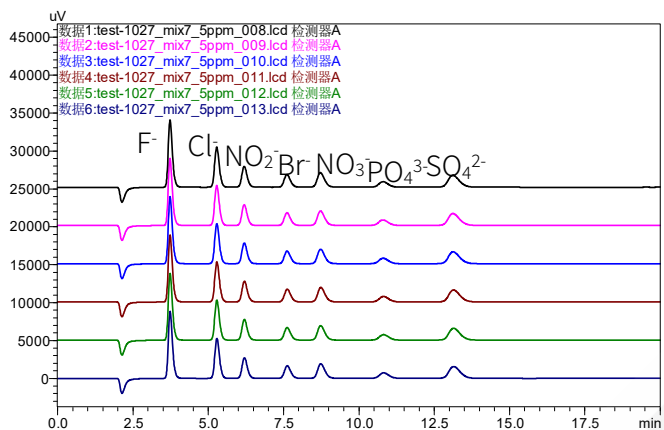


图 4. 对照品溶液(5 µg/mL)重复性色谱图 (n=6)

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。

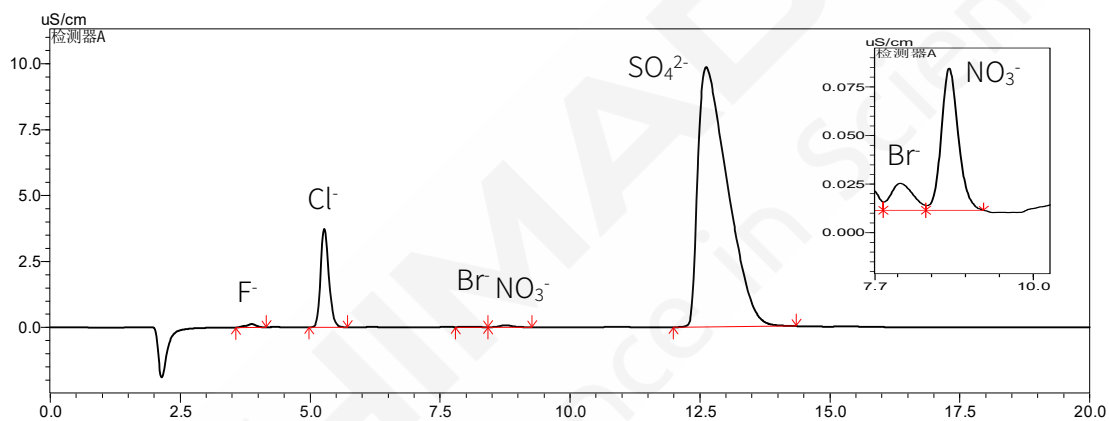


图 5. 供试品溶液 UNK 色谱图

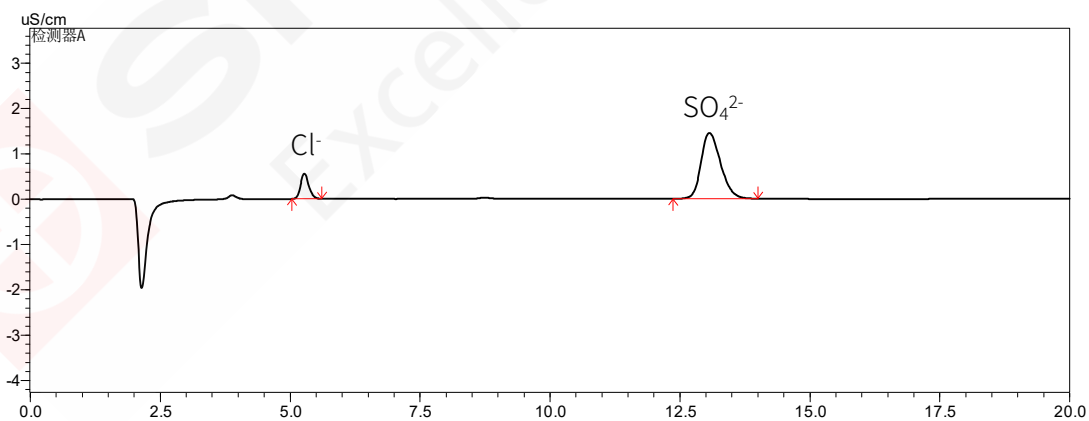


图 6. 供试品溶液 UNK (f=10) 色谱图

表 3. 供试品溶液测试结果

样品名称	7 种无机阴离子含量 (µg/mL)						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 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。

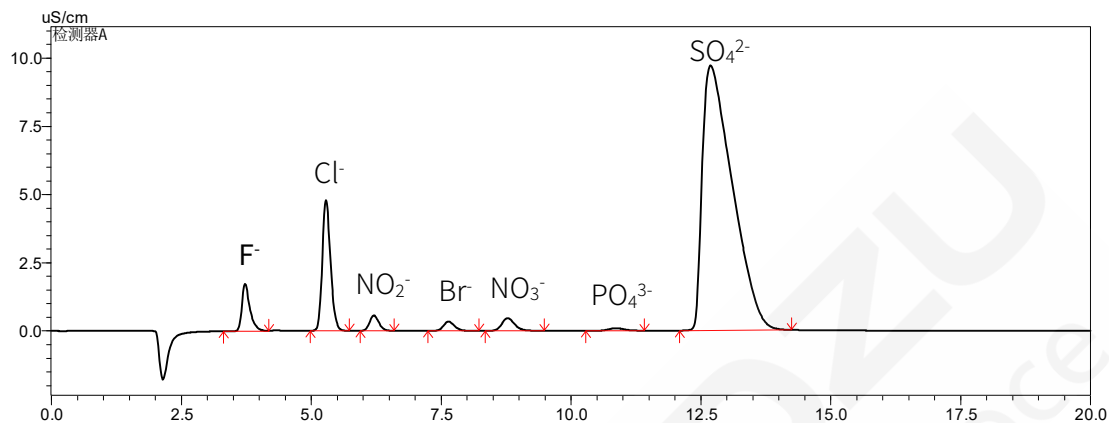


图 7. 1 μg/mL UNK 色谱图

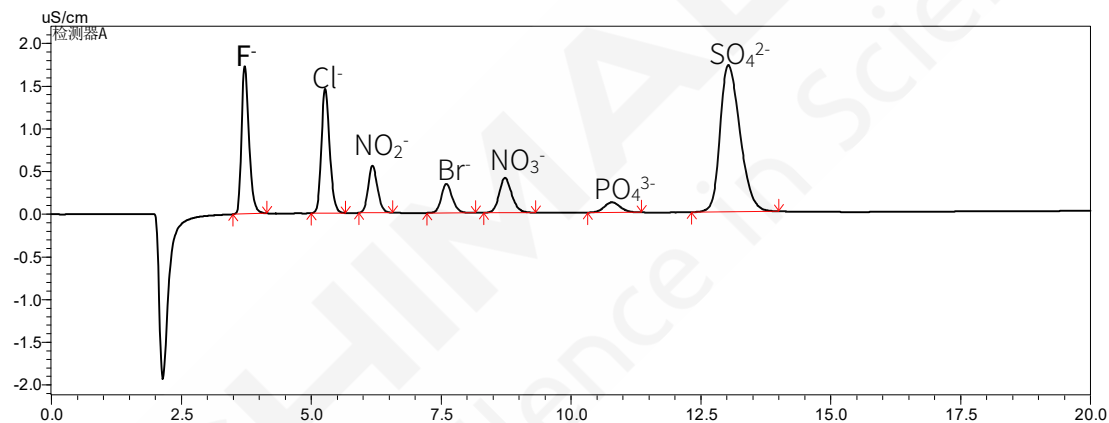


图 8. 1 μg/mL UNK (f=10) 色谱图

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 ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
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%

4. 结论

本文采用参考中 HJ 84-2016《水质 无机阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 测定要求，本色谱系统可用于对污水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 含量测定，供相关检测人员参考。

离子色谱法测定水质中亚硫酸根离子的含量

摘要：本文采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪，搭载 ICDS-40A 电渗析型阴离子连续式再生膜抑制器，结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对水质中 SO_3^{2-} 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， SO_3^{2-} 色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 在 0.10%-0.18% 和 0.23%-3.36% 之间，仪器精密度良好；以外标法定量，在 0.5-10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内，线性相关系数均 >0.999 ，准确度在 99.4-101.8% 之间；加标回收和精密度实验测试表明，方法准确度高，重复性好，适合水中 SO_3^{2-} 离子含量的快速准确检测。

关键词：离子色谱 ICDS-40A 阴离子抑制器 SO_3^{2-}

利用离子色谱法测定水质中的无机阴离子是一种快速而有效的分析技术，具有操作简单、分析速度快、选择性好、灵敏度高、准确度好等优点，已在环境监测等各领域得到了广泛的应用。

亚硫酸根离子的结构为三角锥形，中心硫原子采取 sp^3 杂化，属于弱酸根，有较强的还原性，极易在空气中发生自动氧化成 SO_4^{2-} 离子，给样品的定量定性分析造成了极

大的不便，HJ 84-2016 国家环境保护标准建议为防止 SO_3^{2-} 氧化，在配制亚硫酸根溶液时通常加入甲醛进行固定，本研究采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对水质中 SO_3^{2-} 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 SO_3^{2-} 离子的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 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 \times 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_3 , 1.2 mmol/L Na_2CO_3

流 速：1 mL/min 柱 温：30 $^\circ\text{C}$

进 样 体 积：25 μL 洗 脱 方 式：等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取 SO_3^{2-} 对照品适量，加入 0.1% 甲醛进行固定，用水稀释成 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、

1 $\mu\text{g/mL}$ 、2.5 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、8 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 不同浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液的制备：取自来水样品适量，滤过，取续滤液，加入0.1%的甲醛，记为UNK，待分析。

3. 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。

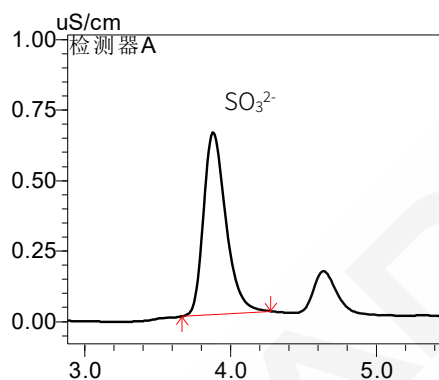


图 1. 对照品溶液色谱图 (5 $\mu\text{g/mL}$)

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 SO_3^{2-} 出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

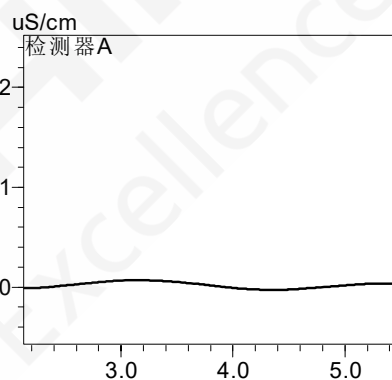


图 2. 空白溶剂色谱图

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 SO_3^{2-} 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0.5-10 $\mu\text{g/mL}$ 范围内，线性良好，线性相关系数均 >0.9999 ，准确度在99.4-101.8%之间，线性方程、相关系数见表1。

表 1. SO_3^{2-} 离子标准曲线参数 (线性回归)

序号	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	SO_3^{2-}	0.5-10	$Y=1215.61X+844.662$	99.4-101.8%	0.9999

3.4 精密度试验

按照1.2分析条件，分别取0.5 µg/mL、5 µg/mL、10 µg/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。表1结果显示，目标物保留时间和峰面积的RSD分别在0.10%-0.18%和0.23%-3.36%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。

表 2. 精密度试验结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (0.5 µg/mL)		RSD% (5 µg/mL)		RSD% (10 µg/mL)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	SO ₃ ²⁻	0.10	3.36	0.15	0.35	0.18	0.23

3.5 回收率试验

在样品 UNK 中添加 SO₃²⁻标样，配制 0.5 µg/mL、5 µg/mL、10 µg/mL 的样品，进行加标回收试验。经测试 SO₃²⁻离子的回收率在 95%-97.8%之间。

表 3. 回收率试验结果

化合物	加标水平(µg/mL)	回收率%
SO ₃ ²⁻	0.5	95
	5	97.8
	10	99.6

3.6 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 中未检出 SO₃²⁻。

4. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪（HIC-ESP），搭载 ICDS-40A 电渗析型阴离子连续式再生膜抑制器，建立了一种对水质中的亚硫酸根含量的测试方法。本方法采用直接进样法，样品经 0.45 µm 滤膜过滤后直接进样进行检测，亚硫酸根在 0.5~10 mg/L 浓度范围内线性良好，相关系数为 0.9999，可以用于水质中亚硫酸根的含量测试。

离子色谱法测定饮用水中溴酸根离子含量

摘要：溴酸盐在国际上被定为 2B 级的潜在致癌物。在国际上，世界卫生组织和美国环保局所规定的饮水中溴酸盐最高允许浓度在 0.01 mg/L 以内。本文应用岛津离子色谱仪及 Merck SeQuant 阴离子抑制器，开发了自来水中溴酸根离子的检测方法，供水质检测相关人员参考。

关键词：离子色谱，溴酸根离子，饮用水

本实验使用岛津 Prominence HIC-20A 抑制型离子色谱仪。HIC-20A 是岛津制作所开发的新一代离子色谱仪，具有以下特点：加装了 SeQuant 阴离子抑制器，可以进行高灵敏度分析，具有抑制效果好和性价比高的特点；采用高性能电导检测器，实用低噪声电子部件，彻底实现低噪声化；装上双系统组件后可以同时分析阴阳离子；可以方便

地在抑制型和非抑制型之间切换。

本次实验所用仪器的具体配置为 LC-20ADsp 输液泵, DGU-20A₃ 在线脱气机, SIL-20AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CDD-10Avp 电导检测器, CBM-20A lite 系统控制器, SeQuant 阴离子抑制器和 LCSolution 色谱工作站。

1. 分析方法

色 谱 柱	: Shim-pack IC-SA3(250 mm×4.0 mm ID)阴离子分析柱
保 护 柱	: Shim-pack IC-SA3(G)(10 mm×4.6 mm ID)阴离子分析保护柱
流 动 相	: 3.6 mM 碳酸钠
流 速	: 0.8 mL/min
进 样 体 积	: 50 μ L
阴 离 子 抑 制 柱	: SeQuant 1120-100
柱 温	: 45°C
洗 脱 方 式	: 等度洗脱

2. 分析结果

2.1 保留时间与峰形

图 1 为本方法检测溴酸根离子的典型色谱图（溴酸根离子浓度为 10 mg/L）

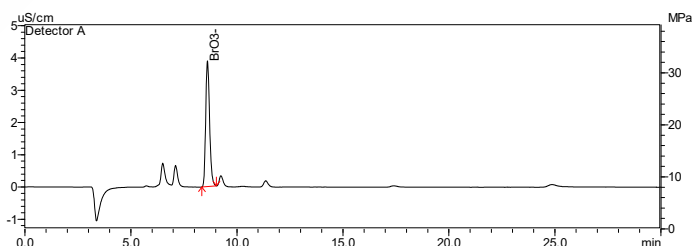


图 1. 溴酸根标样图谱

由图 1 可见，本方法所测溴酸根离子保留时间为 8.61 min，峰形正常。

2.2 精密度

取浓度为 0.5 mg/L 标样(溴酸根浓度), 连续进样 7 次, 结果如表 1 所示。

表 1. 保留时间与峰面积的重现性

编号	保留时间(min)	峰面积(uV·S)
1	8.612	4370
2	8.606	4455
3	8.615	4353
4	8.607	4477
5	8.614	4424
6	8.606	4451
7	8.606	4346
Average	8.610	4411
%RSD	0.05	1.22

由表 1 结果, 本方法具有良好的重现性。

2.3 标准曲线

称取 118 mg 溴酸钠, 用 100 mL 容量瓶加 Milli-Q 水定容, 配成 1180 mg/L 的溴酸钠标准储备溶液, 折合成溴酸根离子浓度为 1000 mg/L。再取上述母液 1 mL 用 Milli-Q 水稀释到 100 mL, 配置为 10 mg/L 溶液。再稀释为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L 和 5.00 mg/L 的标准工作溶液(溴酸根浓度), 得到校准曲线(见图 2)。

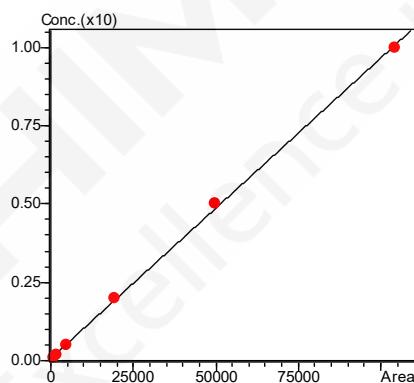


图 2. 校准曲线

结果表明, 相关系数为 0.9998。

2.4 加标回收率

取自来水样品, 添加溴酸根离子 1000 mg/L 工作液 100 μ L, 用自来水定容到 25 mL, 样品中溴酸根离子含量为 4 mg/L, 3 次取样检测结果如表 2 所示。

表 2. 加标样品 3 次取样测定结果

样品	测定结果(mg/L)	平均值(mg/L)	回收率%
自来水	4.18	4.16	104.0
	4.16		
	4.13		

2.5 检测限和定量限

表 3. 溴酸根各浓度级别标样信噪比

级别	1	2	3	4	5
S/N	52.0	159	613	1513	4864

标样各浓度级别信噪比如表 3 所示。用软件多点校正计算出对于自来水中溴酸根离子的定量限为 0.01 mg/L。

2.6 实际样品分析结果

八种常见阴离子混标为 F^- (10 ppm)、 BrO_3^- (10 ppm)、 Cl^- (10 ppm)、 NO_2^- (10 ppm)、 Br^- (10 ppm)、 NO_3^- (20 ppm)、 PO_4^{3-} (10 ppm) 和 SO_4^{2-} (20 ppm)。自来水样品、1 号矿泉水样、2 号矿泉水样及八种阴离子混标的色谱图如图 3 所示：

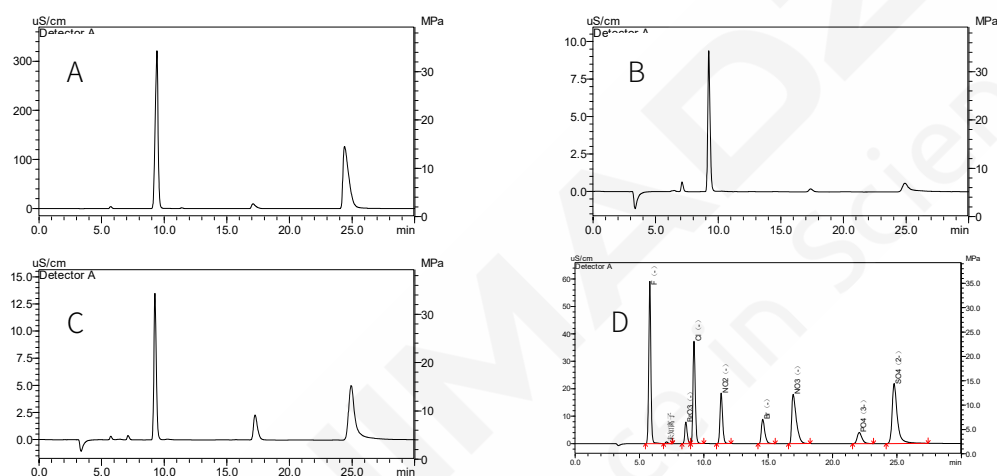


图 3. 实际样品检测图谱 (A: 自来水样品; B: 1 号矿泉水样 C: 2 号矿泉水样, D: 阴离子混标)

自来水样及两种矿泉水样中均未检出溴酸根离子。与混标色谱图对照可知，自来水样主要含有 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 及少量 F^- 、 NO_2^- 及 Br^- 。1 号矿泉水样主要含有 NO_3^- 及少量 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。2 号矿泉水样主要含有 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和少量的 F^- 。

3. 结论

使用岛津离子色谱仪开发了饮用水中溴酸根离子的检测方法。溴酸根离子保留时间约为 8.61 分钟，0.5 mg/L 样品连续 7 针进样保留时间和峰面积重现性佳。校准曲线线性良好。方法定量限为 0.01 mg/L。测定了自来水加标样品，重复 3 次取样，结果重现性良好，回收率为 104.0%。结果表明使用岛津离子色谱仪可以很好地检测饮用水中溴酸根离子的含量。

离子色谱法检测水质中碘离子的含量

摘要: 本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定水质中碘离子含量的方法。本方法采用氢氧根系统阴离子交换色谱柱, 流动相为 40 mmol/L 氢氧化钾缓冲液, 以电导检测器进行检测。碘离子在 0.01-1.0 mg/L 的浓度范围内标准曲线的线性相关系数 $r=0.9999$ 。对碘离子浓度为 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L 的六个平行标准品进行分析, 重复性结果 (RSD%表示): 碘离子在三个不同浓度下的保留时间 RSD 范围为 0.039%-0.082%, 峰面积 RSD 范围为 0.59%-1.44%, 结果的重复性良好。碘离子的检出限为 0.003 mg/L, 定量限为 0.12 mg/L, 具有较高的检测灵敏度。实际样品添加低中高不同浓度, 回收率为 100.3%-108%, 结果表明方法可靠。

关键词: 离子色谱 水质 碘离子 电导检测器 阴离子电化学自再生抑制器

碘是人体必需的微量元素之一, 有“智力元素”之称。健康成人体内的碘的总量为 30 mg(20-50 mg), 其中 70%-80%存在于甲状腺。碘缺乏或过多时, 机体均会出现一系列的功能、形态和代谢障碍, 如: 甲状腺功能减退、智力发育障碍等, 严重的会导致脑损伤。主要用于制药物、染料、碘酒、试纸和碘化合物等。人体碘的来源约 80%-90%来自食物, 10%-20%来自饮水, 5%的碘来自空气。服用碘的确可封闭甲状腺, 让放射性碘无法“入侵”, 但是过量的碘会导致碘中毒。在短期内可能会出现肠部

不适和过敏现象及甲状腺疾病, 严重甚至会导致致命。

2007 年 7 月 1 日, 由国家标准委和卫生部联合发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)强制性国家标准和 13 项生活饮用水卫生检验国家标准正式实施。在标准中没有规定对碘离子含量的测定。目前正在制定碘离子测定的检测标准。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统, 采用电导检测器快速检测水质中碘离子含量的离子色谱法。

1. 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂:

水: 超纯水

氢氧化钾: 分析纯

碘离子储备液: 1000 mg/L 碘离子标准品储备液

1.1.2 仪器:

HIC-SP, 包括 CBM-20A 系统控制器, LC-20AD 高精度溶液输送泵×1, DGU-20A₃ 在线

脱气机, SIL-20AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CDD-10Avp 电导检测器, WLK-6A 阴离子电化学自再生抑制器。

1.2 分析条件

色 谱 柱 : IonPac AS20(250 mm×2.0 mm ID)阴离子分析柱
流 动 相 : 40 mmol/L KOH 缓冲液 检 测 器 : 电导检测器
流 速 : 0.2 mL/min 柱 温 : 45°C
进 样 体 积 : 250 μL 洗 脱 方 式 : 等度洗脱
检测器温度 : 48°C 检测器响应 : 6.0 sec
抑 制 器 : WLK-6A 阴离子电化学自再生抑制器 (抑制电流: 120 mA)

1.3 样品处理

1.3.1 碘离子标准溶液的配制

取不同体积的碘离子标准品储备液, 用超纯水稀释, 配制成浓度为 0.01、0.05、0.1、0.5 及 1.0 mg/L 的标准系列, 储存在棕色小瓶中, 于 4°C 冰箱中存放。

1.3.2 水质样品的制备

取适量水样品用 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤, 滤液过滤到液相专用样品瓶中, 备用。

2. 结果与讨论

2.1 碘离子标准谱图及标准曲线

碘离子 0.1 mg/L 标准溶液色谱图如图 1 所示。由图 2 可以看出, 碘离子在 0.01-1.0 mg/L 的浓度范围内, 线性相关性良好, 线性相关系数为 $R=0.9999$ 。

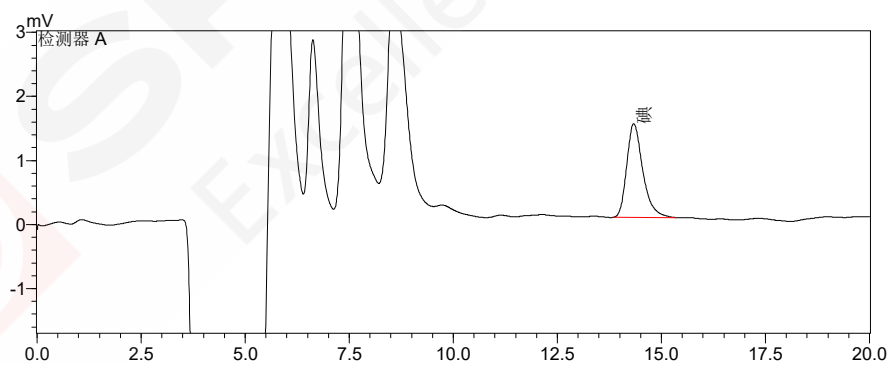


图 1. 碘离子标准溶液 0.1 mg/L 色谱图

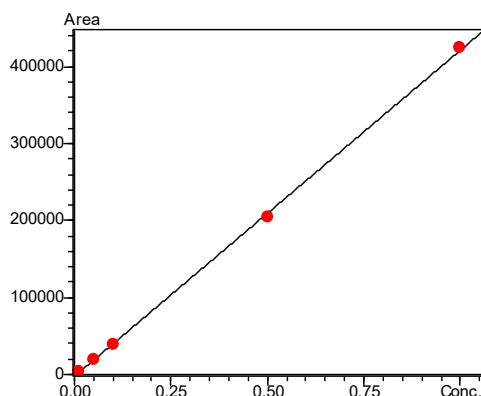


图 2. 碘离子 0.01-1.0 mg/L 的校准曲线

$$Y = aX + b \quad a = 423663.2 \quad b = -2401.07 \quad R = 0.9999$$

2.2 重复性考察

本文分别对碘离子浓度为0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L标准样品进行6次重复性实验，重复性结果 (RSD%表示)：碘离子浓度为0.05 mg/L的保留时间RSD为0.077%，峰面积的RSD为0.59%；0.1 mg/L浓度下的保留时间RSD为0.082%，峰面积的RSD为1.44%；0.5 mg/L浓度下的保留时间RSD为0.039%，峰面积的RSD为0.88%，汇总如表1所示。

表1. 碘离子在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		0.5 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	14.361	19042	14.350	39578	14.302	205122
2	14.351	19298	14.326	40552	14.291	202790
3	14.341	19015	14.348	40089	14.289	202479
4	14.341	19135	14.331	40797	14.292	200044
5	14.340	19006	14.322	40687	14.285	203070
6	14.365	19165	14.330	39445	14.290	204523
RSD (%)	0.077	0.59	0.082	1.44	0.039	0.88

2.3 检出限和定量限

在空白水质样品中加入碘离子标准溶液，最终浓度为0.01 mg/L，平行7份，直接进样分析。根据HJ 168-2010规定对上述测定结果剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限MDL=3.14×S，定量限LOQ=4×MDL。测定结果如表2所示：

表2. 碘的检出限和定量限

名称	标准偏差(S)	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
碘离子	0.008	0.003	0.012

2.4 样品分析

按照1.3.2所述步骤处理水质样品，检测水质中的碘离子含量。图4为自来水样品色谱图，可以看出该样品没有检出碘离子。图5为上述空白水质样品加标0.01 mg/L的色谱图。该实际样品添加不同浓度计算回收率结果见表2。

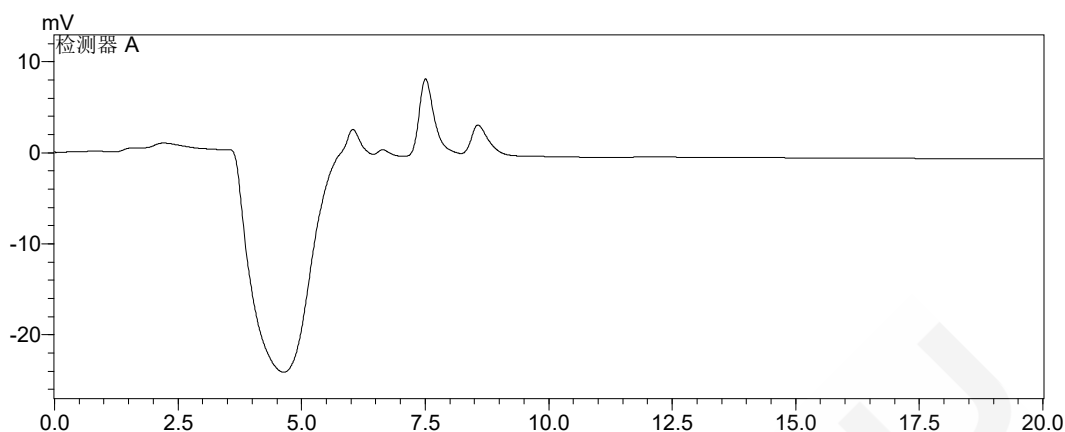


图4. 水质样品色谱图

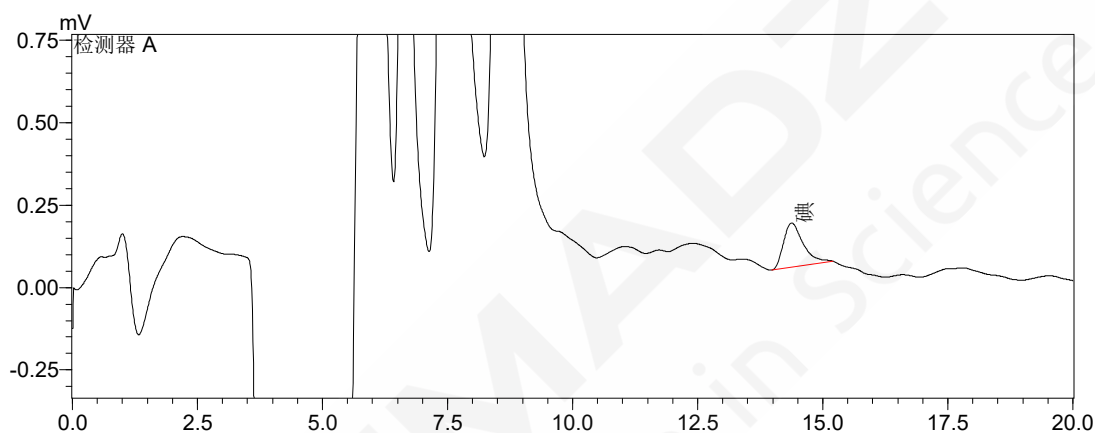


图5. 水质样品加标0.01 mg/L碘色谱图

表2. 水质品加标不同浓度回收率结果

项目	检出结果 (μg/mL)	加标浓度 (μg/mL)	实测浓度 (μg/mL)	回收率 (%)
水质样品	N.D	0.01	0.0103	103%
水质样品	N.D	0.05	0.0512	102.4%
水质样品	N.D	0.1	0.1003	100.3%

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (HIC-SP)，搭载WLK-6A阴离子电化学自再生抑制器，建立了一种对水质中的碘离子含量的测试方法。本方法采用直接进样法，样品经0.45 μm滤膜过滤后直接进样进行检测，碘离子在0.01-1.0 mg/L 浓度范围内线性良好，相关系数为0.9999。可以用于水质中碘离子的含量测试。

离子色谱法检测水中三种消毒副产物

摘要: 本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定水中亚氯酸根、溴酸根和氯酸根等三种消毒副产物的方法。本方法采用碳酸钠/碳酸氢钠洗脱体系,使用岛津公司新款阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA4 以及岛津新款膜抑制器 ICDS-40A,以电导检测器进行检测。三种消毒副产物在 0.025~10 mg/L 的浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.99。对三种消毒副产物浓度为 0.05 mg/L、0.1 mg/L 和 2.0 mg/L 的六个平行标准品进行分析,重复性结果 (RSD%表示): 三种消毒副产物在三个不同浓度下的保留时间 RSD 范围为 0.11%~0.21%,峰面积 RSD 范围为 1.56%~7.47%,结果的重复性良好。三种消毒副产物的检出限为 0.002~0.004 mg/L,定量限为 0.005~0.012 mg/L,具有较高的检测灵敏度。纯水样品添加 0.05 和 0.1 mg/L 三种消毒副产物,回收率为 94%-104%,结果表明方法可靠。自来水样品中检出氯酸根离子,含量为 0.14 mg/L。

关键词: 离子色谱 消毒副产物 电导检测器 阴离子膜抑制器

紫外线、臭氧和二氧化氯等消毒技术是饮用水消毒的主要技术。消毒剂和生活中的天然有机物、无机物发生反应生成消毒副产物,例如亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐。毒理学研究表明水中极低浓度的溴酸盐即对人体有潜在致癌作用。亚氯酸盐、氯酸盐则会引起溶血性贫血。美国环境保护署已将离子色谱法规定为检测饮用水中消毒副产物的标准方法。

2007 年 7 月 1 日,由国家标准委和卫生部联合发布的《生活饮用水卫生标

准》(GB 5749-2006)强制性国家标准和 13 项生活饮用水卫生检验国家标准正式实施。在标准中明确规定,在使用消毒剂时,必须对水中亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐进行常规监测。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统,采用抑制型电导检测器快速检测水质中亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐含量的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好,灵敏度高,适合日常大批量样品的检测。

1. 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂:

水:超纯水

碳酸钠:日本 WAKO

碳酸氢钠:日本 WAKO

亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐储备液:1000 mg/L 纯水配制

1.1.2 仪器:

HIC-SP, 包括 CBM-20A 系统控制器, LC-20ADSP 高精度溶液输送泵, DGU-20A₃ 在线脱气机, SIL-20ACHT 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CDD-10Avp 电导检测器, 阴离子电学自再生膜抑制器 ICDS-40A。

1.2 分析条件

色 谱 柱 : Shim-pack IC-SA4 (150 mm×4.6 mm ID, 3.5 μm)

流 动 相 : 1.7 mmol/L 碳酸钠, 5.0 mmol/L 碳酸氢钠缓冲液

流 速 : 0.8 mL/min 柱 温 : 50°C

进 样 体 积 : 100 μL 洗 脱 方 式 : 等度洗脱

检测器温度 : 53°C 检测器响应 : 1.0 sec

抑 制 器 : 阴离子电学自再生抑制器 (抑制电流: 120 mA)

1.3 样品处理

1.3.1 标准溶液的配制

取不同体积的三种消毒副产物标准品储备液,用超纯水稀释,配制成浓度为 0.025、0.05、0.1、1.0、2.0、5.0 及 10 mg/L 的标准系列,储存在棕色小瓶中,于 4°C 冰箱中存放。

1.3.2 水样的制备

取适量水样品用 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤,滤液直接过滤到液相专用样品瓶中,备用。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

三种消毒副产物 0.025 mg/L 标准溶液色谱图如图 2 所示。标准曲线信息见图 3 和表 1。线性拟合,加权方式选择 1/C。实验结果显示,三种消毒副产物在 0.025~10 mg/L 的浓度范围内,曲线回读值良好,线性相关性良好,线性相关系数 R 均高于 0.99。

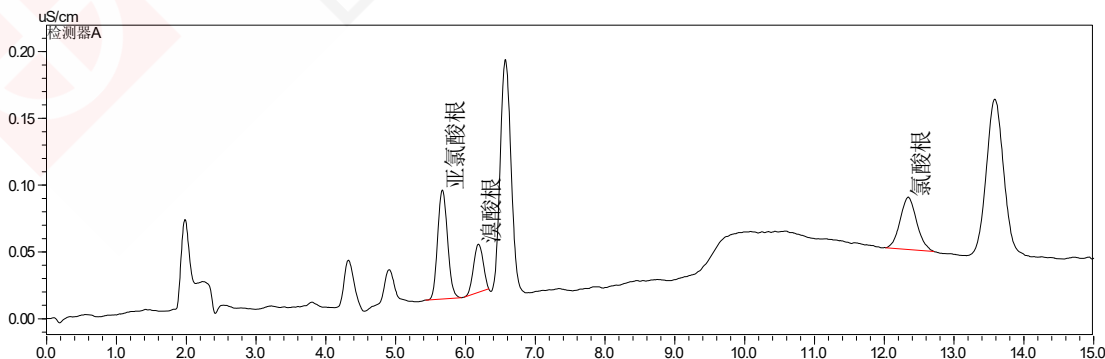


图 2. 三种消毒副产物 0.025 mg/L 标准溶液色谱图

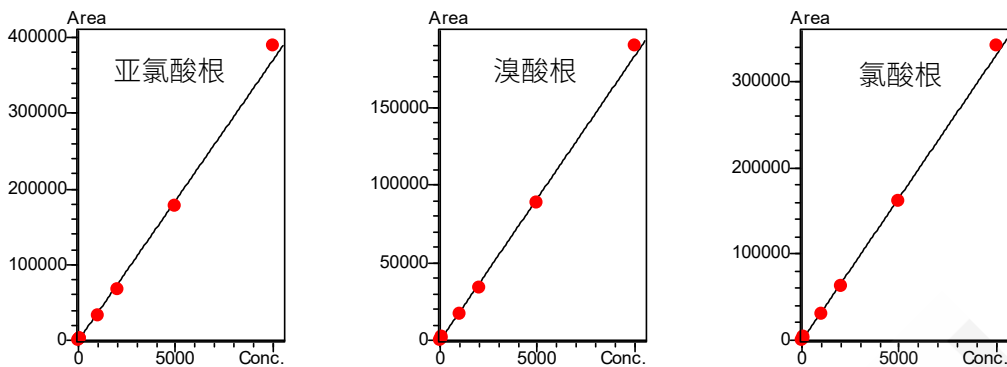


图 3. 三种消毒副产物 0.025~10 mg/L 的校准曲线

表 1. 各组分工作曲线及相关系数

N0.	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	Accuracy (%)
1	亚氯酸根	0.025-10	$Y = (37.0387)X + (-317.931)$	0.9981	88.5-121.5
2	溴酸根	0.025-10	$Y = (18.3306)X + (-147.586)$	0.9991	92.5-113.7
3	氯酸根	0.025-10	$Y = (33.1481)X + (-279.939)$	0.9993	93.2-114.0

2.2 重复性考察

分别对三种消毒副产物浓度为0.05 mg/L、0.1 mg/L、2.0 mg/L标准样品进行6次重复性实验，重复性结果如下：低浓度三种消毒副产物保留时间RSD为0.13~0.18%，峰面积的RSD为2.63~7.47%；中浓度三种消毒副产物的保留时间RSD为0.11~0.17%，峰面积的RSD为1.56~4.31%；高浓度三种消毒副产物的保留时间RSD为0.20~0.21%，峰面积的RSD为2.91~4.50%，汇总如表2~4所示。

表2. 亚氯酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	5.693	1,596	5.712	3,304	5.736	67,103
2	5.693	1,677	5.713	3,267	5.740	66,953
3	5.697	1,645	5.720	3,554	5.744	66,877
4	5.701	1,575	5.727	3,276	5.752	66,763
5	5.704	1,614	5.728	3,306	5.757	65,177
6	5.710	1,678	5.733	3,294	5.767	61,916
RSD (%)	0.18	2.63	0.15	3.28	0.20	3.08

表3. 溴酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	6.209	796	6.232	1,563	6.256	33,241
2	6.211	756	6.234	1,496	6.260	33,108
3	6.218	779	6.240	1,487	6.265	32,919
4	6.220	861	6.249	1,534	6.274	32,769

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
5	6.231	779	6.250	1,530	6.279	32,276
6	6.231	747	6.260	1,379	6.290	30,695
RSD (%)	0.15	5.17	0.17	4.31	0.21	2.91

表4. 氯酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	12.382	1,611	12.432	3,022	12.416	67,224
2	12.381	1,513	12.436	2,922	12.433	63,146
3	12.393	1,317	12.446	3,035	12.436	63,032
4	12.397	1,472	12.455	2,973	12.448	63,005
5	12.406	1,358	12.456	3,047	12.465	62,782
6	12.426	1,519	12.469	3,015	12.490	58,288
RSD (%)	0.13	7.47	0.11	1.56	0.21	4.50

2.3 检出限和定量限

对目标物浓度为 0.025 mg/L 标准溶液进样分析，由信噪比计算各目标组分仪器定量限 (LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10)，结果如表 5 所示。

表5. 三种消毒副产物的检出限和定量限

No.	名称	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	亚氯酸根	0.002	0.005
2	溴酸根	0.004	0.012
3	氯酸根	0.004	0.012

2.4 回收率

按照1.3.2所述步骤处理水质样品，检测水质中的消毒副产物含量。图4为纯水样品色谱图，可以看出该样品没有检出目标离子。图5为上述纯水样品加标0.05 mg/L的色谱图。该实际样品添加不同浓度计算回收率结果见表6，回收率在94~104%之间。

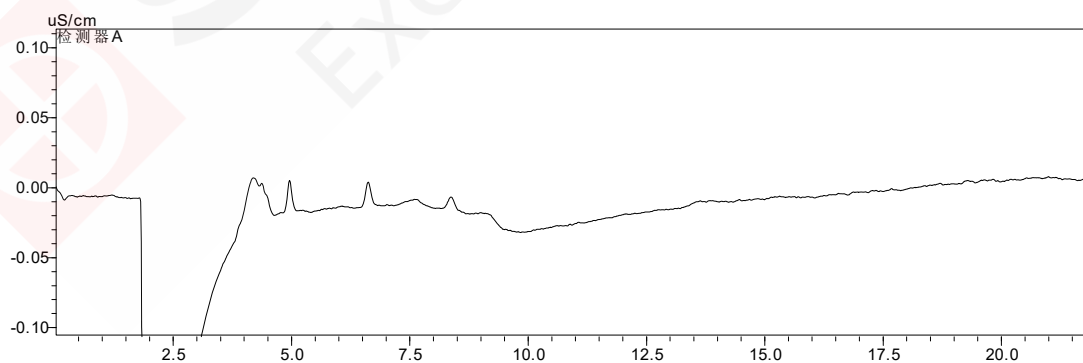


图4. 纯水样品色谱图

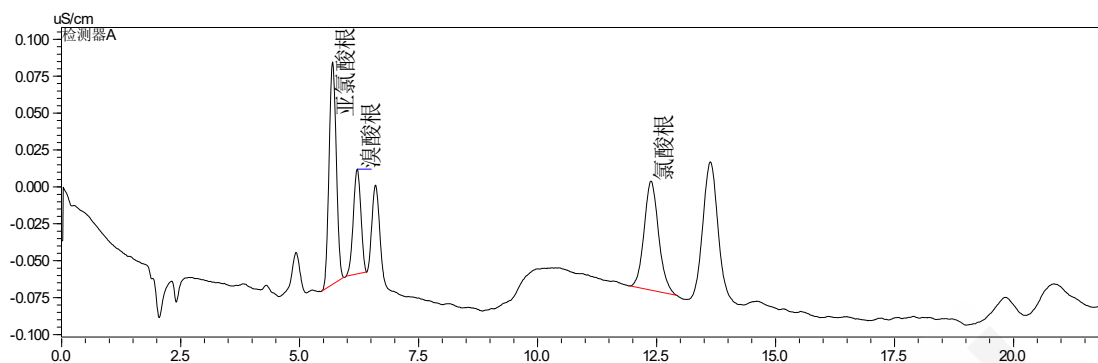


图5. 纯水样品三种消毒副产物0.05 mg/L加标色谱图

表6. 纯水加标不同浓度回收率结果 (n=6)

项目	检出结果 (μg/mL)	加标浓度 (μg/mL)	实测浓度 (μg/mL)	回收率 (%)
亚氯酸根	N.D	0.05	0.052	104
	N.D	0.10	0.101	101
溴酸根	N.D	0.05	0.050	100
	N.D	0.10	0.094	94
氯酸根	N.D	0.05	0.052	104
	N.D	0.10	0.098	98

2.5 实际样品分析

分别对自来水、亮马河水、西坝河水和朝阳公园湖水进行检测。在自来水中检测到氯酸根离子，其浓度为0.14 mg/L。其他四份样品中未检出消毒副产物。

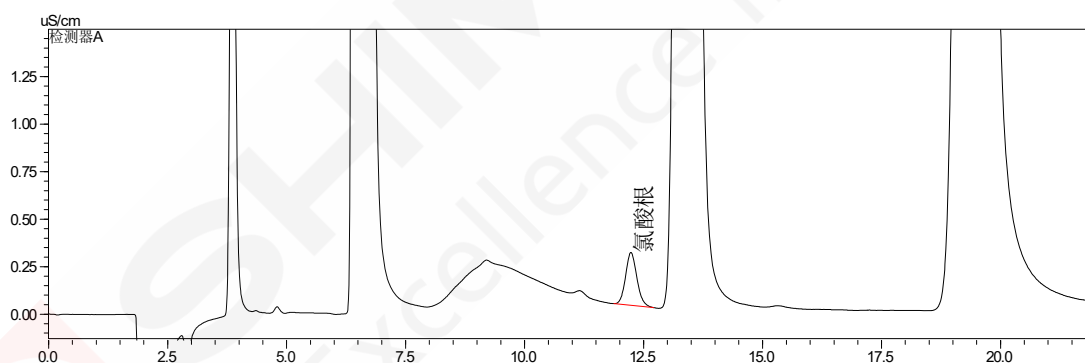


图6. 自来水样品中检出氯酸根的色谱图

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (HIC-SP)，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对水中的三种消毒副产物含量的测试方法。本方法采用直接进样法，样品经0.45 μm滤膜过滤后直接进样进行检测，三种消毒副产物在0.025~10 mg/L 浓度范围内线性良好，相关系数高于0.99。可以用于饮用水中三种消毒副产物的含量监测。

离子色谱法测定地表水中可溶性阳离子的含量

摘要: 本文使用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪建立了离子色谱法测定地表水中 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 6 种水溶性阳离子的分析方法。本方法参考《HJ812-2016》，以外标法定量，6 种阳离子在各自浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.998，准确度在 88.6-118.8% 之间。对高中低三个水平的混合标准溶液连续进样 6 次，重复性结果 (RSD% 表示)：6 种阳离子在以上浓度下的保留时间 RSD 在 0.02-0.05% 之间，峰面积的 RSD 在 0.27-8.62% 之间，仪器的重复性良好。加标回收率在 95.2-106.8% 之间，上述方法验证结果表明：该方法准确度高，重复性好，适合地表水中 6 种水溶性阳离子的快速准确检测。

关键词: 离子色谱 地表水 阳离子

近年来随着工业化进展加快，用水量加剧，地表水受到一定污染。水中可溶性阳离子 (K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等) 在一定程度上反映水质，并与人民健康息息相关。因此建立快速高效的环境水中阳离子检测方法对环境监控及保护有着十分重要的意义。

目前阳离子的测定方法有络合滴定法、原子吸收分光光度法、离子色谱法等，其中离子色谱法是一种高选择性、高灵敏度的分

析方法，在水质分析中发挥着重要作用，近年来离子色谱法广泛应用于饮用水、海水、环境水样等样品中的阳离子测定。

本研究参考《HJ812-2016》，采用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪配置阳离子抑制器，对地表水中 6 种可溶性阳离子进行测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足《HJ812-2016》阳离子检测的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪，LabSolutions Ver. 5.99 色谱工作站。

1.2 分析条件

色 谱 柱 : IonPac™ CS12A 阳离子色谱柱 (250 mm × 2.0 mm I.D., 6 μm)

流 动 相 : 20 mmol/L 甲磺酸

流 速 : 0.2 mL/min 柱 温 : 30°C

进 样 体 积 : 5 μL 洗 脱 方 式 : 等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取6种水溶性阳离子 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 对照品适量，用水逐级稀释成不同浓度的标准曲线溶液，具体浓度见下表。

表1. 6种水溶性阳离子标准溶液浓度 (μg/mL)

#	化合物	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
1	Li ⁺	0.02	0.1	0.2	0.5	1	2	5
2	Na ⁺	0.08	0.4	0.8	2	4	8	20
3	NH ₄ ⁺	0.1	0.5	1	2.5	5	10	25
4	K ⁺	0.2	1	2	5	10	20	50
5	Mg ²⁺	0.1	0.5	1	2.5	5	10	25
6	Ca ²⁺	0.2	1	2	5	10	20	50

供试品溶液：样品经过0.22μm滤膜过滤后直接上机分析。

3. 结果与讨论

3.1 系统适用性试验

按照1.2中分析条件进行测定，对照品色谱图如图1所示。

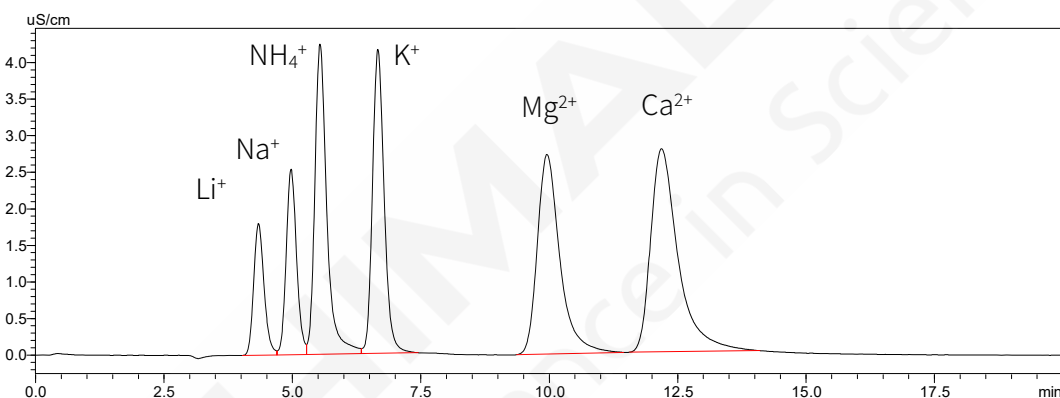


图 1. 对照品溶液色谱图 (1 μg/mL)

3.2 专属性试验

取空白溶剂5 μL进行测定，色谱图如图2所示。空白溶剂在Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

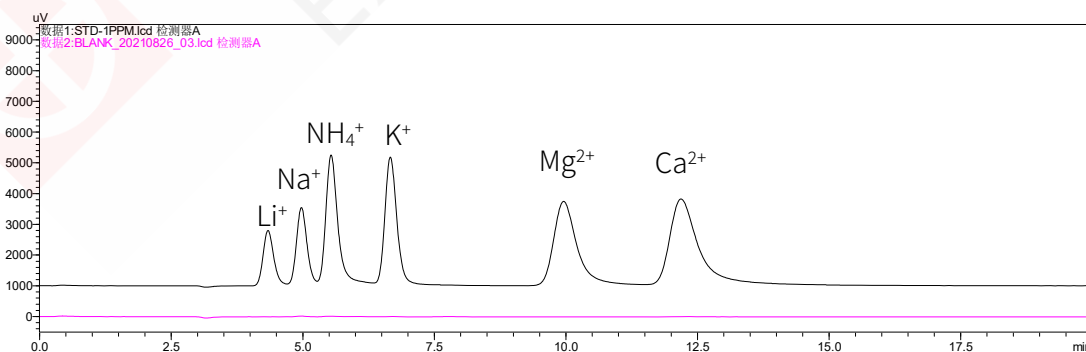


图 2. 标准品和空白溶剂色谱重叠图

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6种水溶性阳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，在线性测定范围内，线性良好，线性相关系数均>0.998，

准确度在88.6-118.8%之间，线性方程、相关系数见表2。

表 2.6 种水溶性阳离子标准曲线 (1/C)

序号	化合物	线性范围 (μg/mL)	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	Li ⁺	0.02-5	Y = (24477.7)X + (-70.9573)	95.6-106.7	0.9998
2	Na ⁺	0.08-20	Y = (8600.84)X + (45.8963)	94.3-105.8	0.9998
3	NH ₄ ⁺	0.1-25	Y = (12556.0)X + (186.432)	88.6-110.0	0.9988
4	K ⁺	0.2-50	Y = (6450.07)X + (-379.143)	94.1-109.1	0.9997
5	Mg ²⁺	0.1-25	Y = (16098.3)X + (-313.822)	94.2-112.7	0.9997
6	Ca ²⁺	0.2-50	Y = (10304.8)X + (-1565.48)	90.9-118.8	0.9995

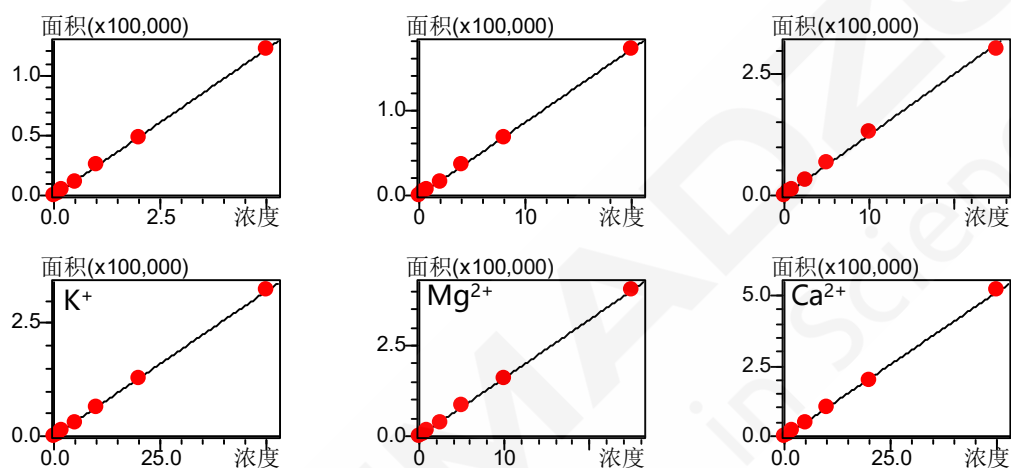


图 3.6 种水溶性阳离子校准曲线

3.4 精密度试验

按照 1.2 分析条件，分别取校准曲线水平 2、水平 4、水平 6 对照品溶液上机重复测试 6 次，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，结果见表 3，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02-0.05%和 0.27-8.62%之间。精密度实验结果表明，Essentia IC-16 离子色谱仪具有良好的精密度。

表 3. 精密度试验结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (水平2)		RSD% (水平4)		RSD% (水平6)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	Li ⁺	0.02	1.22	0.03	0.54	0.04	0.59
2	Na ⁺	0.04	8.62	0.03	0.27	0.03	0.54
3	NH ₄ ⁺	0.02	1.40	0.02	0.51	0.03	0.20
4	K ⁺	0.02	0.83	0.02	0.57	0.03	0.61
5	Mg ²⁺	0.05	1.75	0.03	0.37	0.04	0.42
6	Ca ²⁺	0.03	2.63	0.03	0.67	0.03	0.56

3.5 回收率试验

取地表水样品，按照 1.2 步骤制备样品和加标样品，加标浓度为校准曲线水平 4 和水平 6，各加标样品平行测定 3 次。测试结果显示：各阳离子加标回收率在 95.2 ~106.8%之间，相对标准偏差在 0.13~ 1.20%之间，说明本方法准确性良好。

表 4. 加标回收实验结果 (n=3)

序号	名称	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加标 (水平 4)		加标 (水平 6)	
			回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
1	Li^+	N.D.	97.2	0.56	105.4	0.63
2	Na^+	2.70	99.0	0.49	105.3	0.51
3	NH_4^+	N.D.	107.0	0.84	105.2	0.13
4	K^+	0.34	95.2	1.20	103.8	0.58
5	Mg^{2+}	0.87	97.9	0.98	106.2	0.49
6	Ca^{2+}	3.60	95.4	0.25	106.8	0.37

注: N.D. 表示未检出。

3.6 样品测定

取对照品溶液与供试品溶液各进样 5 μL 进行测定, 以外标法计算供试品含量, 定量结果如表 5 所示。

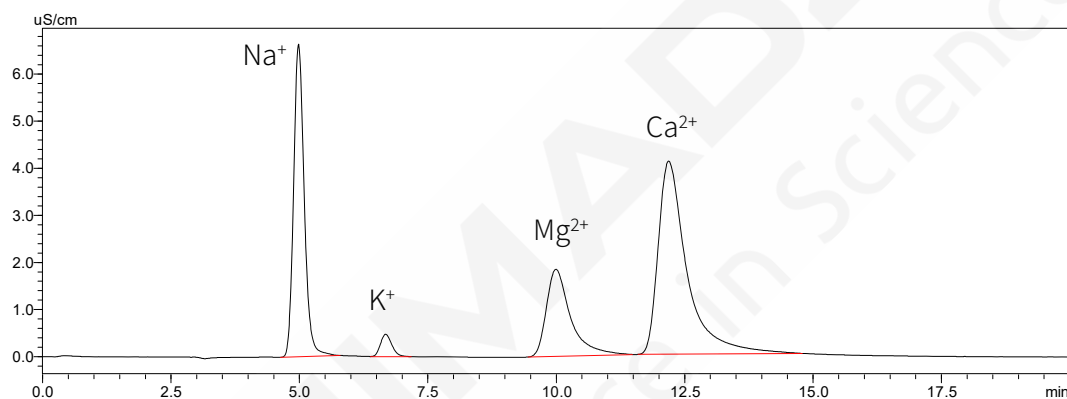


图 4. 样品色谱图

表 5. 供试品溶液测试结果

样品	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
清洗用水	N.D.	11.08	N.D.	1.19	3.77	15.68

注: N.D. 表示未检出。

4. 结论

本研究采用岛津Essentia IC-16离子色谱仪配置阳离子膜抑制器CS-1000, 对地表水中6种水溶性阳离子进行测定。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 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 测定要求, 本色谱系统可用于对地表水中 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量测定, 供相关检测人员参考。

离子色谱法测定生活饮用水中的无机非金属指标

摘要：本文参考 GB 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》的相关条件，采用离子色谱对生活饮用水中的 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻含量进行测定。实验结果显示：F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻线性良好，标准曲线相关系数均≥0.999；混合标准溶液连续分析 6 次，保留时间 RSD 范围为 0.04%~0.07%，峰面积 RSD 范围为 0.14%~1.61%；低、高浓度加标样品回收率均在 95.0%~112.2%之间，相对标准偏差<1.26%，方法准确可靠；检出限在 0.005-0.027 μg/mL 之间，定量限在 0.016-0.089 μg/mL 之间。该方法重现性好，灵敏度高，可用于生活饮用水中的 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻含量测定。

关键词：离子色谱 生活饮用水 无机非金属指标

无机阴离子是水质的一项重要指标，其在水中的含量过多或过少不仅会给人体健康和生命带来危害，并且会对生态环境造成难以估计的破坏。例如：氟化物可能是动物和人的必需元素，具有防龋作用，但饮水中含有高浓度氟化物可引起氟中毒，表现为氟骨症和氟斑牙，严重影响人体健康。

传统阴离子检测方法有容量法、分光光度法等，实际检测过程中操作繁琐、灵敏度低。运用离子色谱法检测只需经过简单的过

滤处理就可以直接检测，可以实现一次进样分析多个组分，且具有灵敏度高、检测快速高效的优点。

本研究参考GB 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》标准，采用岛津IC-16离子色谱仪结合Shodex IC SI-36 4D色谱柱对生活饮用水中的F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻含量进行测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足生活饮用水中4种无机阴离子的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用Essentia IC-16系统，具体配置为：

系统控制器	: CBM-20Alite	脱气机	: DGU-20A3R
输液泵	: Essentia LC-16i	自动进样器	: Essentia SIL-16i
检测器	: CDD-10A vp	抑制器	: AS-1000
柱温箱	: Essentia CTO-16L	色谱工作站	: LabSolutions Essentia

1.2 分析条件

色谱柱	: Shodex IC SI-36 4D (150 mm×4.0 mm I.D., 3.5 μm; P/N: F6999361)	检测器	: 33°C
流动相	: 10 mM 氢氧化钾	流速	: 0.7 mL/min
抑制电流	: 20 mA	进样量	: 50 μL
柱温	: 30°C		

洗脱方式：等度洗脱，采集时间 14 min

1.3 样品前处理

水样过 0.22 μm 水系滤膜后进样分析

1.4 标准曲线制备

用去离子水配制 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的单标储备液，用去离子水稀释成系列混标溶液，其中 F^- 浓度为 0.1、0.2、0.5、1、1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ， Cl^- 、 NO_3^- 浓度为 0.15、0.3、1、1.5、2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ， SO_4^{2-} 的浓度为 0.75、1.5、5、10、12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

混合标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 1。实验结果显示，4 种阴离子线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.999。

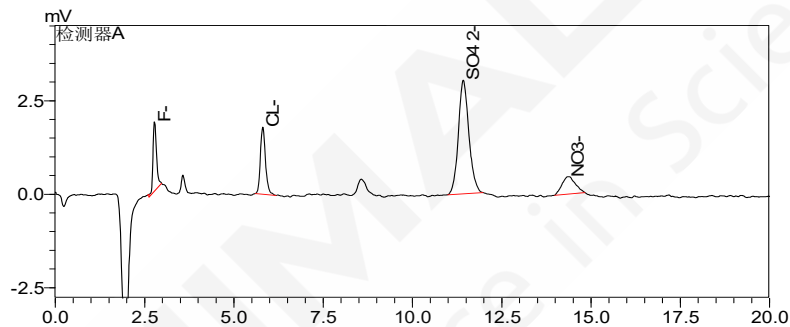


图 1. 四种阴离子混标溶液 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度分别为 0.2、0.3、0.3、1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 色谱图

表 1. 四种阴离子工作曲线及相关系数

No.	名称	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	线性方程	相关系数
1	F^-	0.1~1.5	$Y = (73283.6)X + (-2285.01)$	0.9996
2	Cl^-	0.15~2.5	$Y = (60945.7)X + (-1151.44)$	0.9996
3	SO_4^{2-}	0.75~12	$Y = (42511.7)X + (-883.366)$	1.0000
4	NO_3^-	0.15~2.5	$Y = (31797.4)X + (2832.84)$	0.9997

2.2 重复性考察

对四种阴离子混合标准溶液 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度分别为 0.5、1、1、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 进行 6 次重复性实验，其中保留时间 RSD 范围为 0.04%~0.07%，峰面积 RSD 范围为 0.14%~1.61%，结果的重复性良好，汇总结果如表 2 所示。

表 2. 四种阴离子混标溶液的保留时间和峰面积重复性 (n=6)

化合物	保留时间 RSD (%)	面积 RSD (%)
F^-	0.04	1.61
Cl^-	0.06	0.29
SO_4^{2-}	0.07	0.14
NO_3^-	0.07	0.41

2.3 检出限和定量限

对低点混合标准溶液(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻浓度分别为 0.2、0.3、0.3、1.5 μg/mL)进样分析, 分别以 3 倍信噪比 (S/N=3)和 10 倍信噪比(S/N=10)确定其检出限和定量限, 结果如表 3 所示。

表3. 四种阴离子的检出限和定量限

No.	名称	检出限(μg/mL)	定量限(μg/mL)
1	F ⁻	0.005	0.016
2	Cl ⁻	0.007	0.025
3	SO ₄ ²⁻	0.021	0.070
4	NO ₃ ⁻	0.027	0.089

2.4 回收率

选取空白饮用水样品, 加入低, 高浓度标品, 按照 1.3 中方法制备, 通过计算测得量与加入量的比值, 计算回收率, 回收率数据见下表 4, 不同浓度下四种阴离子的加标回收率范围均在 95.0%-112.2%之间, 相对标准偏差<1.26%, 方法准确可靠。

表 4. 加标回收实验结果 (n=2)

名称	低水平			高水平		
	加标浓度 (μg/mL)	加标回收 率%	加标回收率 RSD%	加标浓度 (μg/mL)	加标回收 率%	加标回收率 RSD%
F ⁻	0.2	108.7	1.26	1.5	109.3	0.03
Cl ⁻	0.3	108.7	0.61	2.5	100.4	0.03
SO ₄ ²⁻	1.5	102.8	0.46	12	95.1	0.19
NO ₃ ⁻	0.3	112.2	0.51	2.5	95.0	0.57

2.5 实际样品分析

取某饮用水进行检测, 其中饮用水中四种阴离子含量见表5。色谱图见图2。

表 5. 饮用水中四种阴离子测定结果

化合物	浓度 (μg/ml)
F ⁻	0.106
Cl ⁻	0.201
SO ₄ ²⁻	0.849
NO ₃ ⁻	0.286

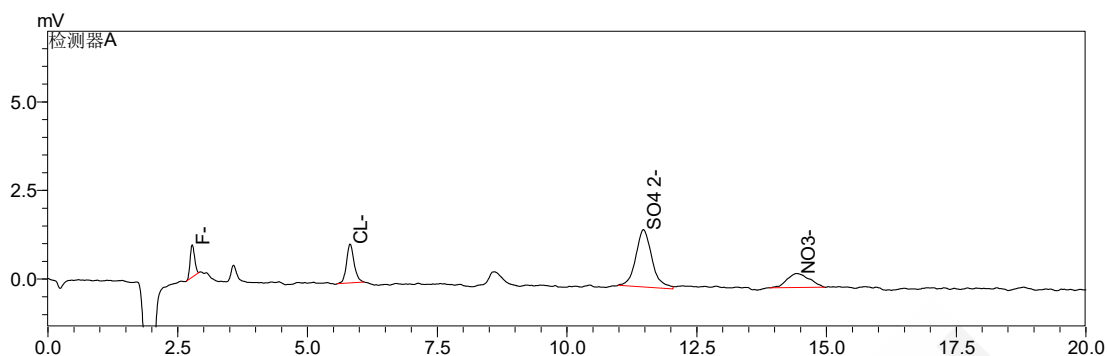


图2. 饮用水中四种阴离子的色谱图

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (IC-16)，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对生活饮用水中的F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻含量测定的方法。实验结果表明：该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好，可以为定性、定量分析生活饮用水中的F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻提供准确、有效的检测方法。

离子色谱法测定生活饮用水中氯酸盐、亚氯酸盐的含量

摘要: 本文使用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定生活饮用水中氯酸盐和亚氯酸盐两种阴离子的分析方法。本方法采用碳酸根洗脱体系,使用岛津阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA3 以及新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A,以电导检测器进行检测。以外标法定量,两种阴离子在各自浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.999,准确度在 92.4-104.0%之间,亚氯酸盐和氯酸盐的检出限分别为 1.5、4.0 $\mu\text{g/L}$ 。对 0.05 mg/L 和 0.3 mg/L 的混合标准溶液进行连续分析,重复性结果 (RSD%表示): 两种阴离子在以上浓度下的保留时间 RSD 为 0.03%-0.13%,峰面积的 RSD 为 0.18%-1.51%,仪器的重复性良好。加标回收和精密度实验测试表明,方法准确度高,重复性好,适合生活引用水中氯酸盐和亚氯酸盐的快速准确检测。

关键词: 离子色谱 阴离子抑制器 生活饮用水

饮用水水质安全是公共卫生体系的重要组成部分,也是关系国计民生的重要组成部分。亚氯酸盐和氯酸盐是饮用水中的消毒副产物,亚氯酸盐可导致动物的大脑和行为能力发育迟缓,产生高铁血红蛋白和溶血性贫血;氯酸盐为中等毒性化合物。目前检测亚氯酸盐、氯酸盐主要采用 GB/T 5750/10-2006 中的滴定法、离子色谱法等;与滴定法相比较,采用离子色谱法测定生活饮用水中的亚氯酸盐和氯酸盐,操作简便、快速、准确。

水样中待测的阴离子随碳酸盐淋洗液进入离子交换系统中,根据分离柱对不同离

子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经抑制器转化成具有高电导度的强酸,而淋洗液转化成弱电导度的碳酸,由电导检测器测量各种离子组分的电导率,以相对保留时间定性,峰面积定量。

本研究采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪配置新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A,结合 Shim-pack IC-SA3 色谱柱对生活饮用水中的亚氯酸盐和氯酸盐进行测定。该系统稳定性好,重复性高,测定结果满足生活饮用水中亚氯酸盐和氯酸盐检测的相关要求,供相关检测人员参考。

1. 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-SA3 色谱柱 (250 mm \times 4.0 mm I.D., 9 μm)

P/N: 228-41600-91 岛津 (上海) 实验器材有限公司

流 动 相 : 3.6 mmol/L Na_2CO_3

流 速 : 0.8 mL/min 柱 温 : 45°C
 进 样 体 积 : 50 μL 洗 脱 方 式 : 等 度 洗 脱

2. 样品前处理

标准品溶液制备：取2种水溶性阴离子氯酸盐、亚氯酸盐适量，用水稀释成0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1 mg/L不同浓度标准曲线溶液。

样品溶液：将水样经0.2 μm滤膜过滤后，上机分析。

3. 结果与讨论

3.1 典型色谱图

按照1.2中分析条件对2种标准品溶液进行测定，色谱图如图1中的数据1所示。取水中常见的7种阴离子F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻标准溶液，按1.2方法进行测试；通过图1的对比图得出，生活饮用水中常见的7种阴离子不影响亚氯酸盐和氯酸盐的测定。

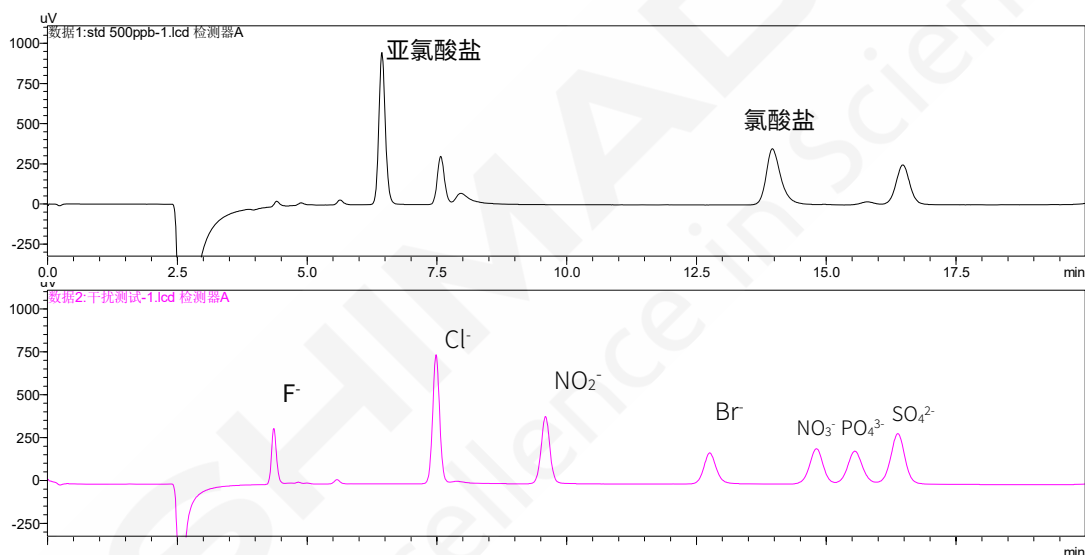


图 1. 标准品和常见干扰离子色谱图

(上图：500 μg/L 标准品色谱图；下图：生活饮用水中常见的 7 种阴离子色谱图)

3.2 线性实验

将标准品溶液按照1.2分析条件进行测定，以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0.05-1 mg/L浓度范围内，相关系数均>0.999，线性良好；准确度在92.4-104.0%之间，亚氯酸盐和氯酸盐检出限经计算分别为1.5、4.0 μg/L。线性方程、相关系数和检出限见表1。

表 1. 两种离子标准曲线参数

序号	化合物	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r	检出限 (μg/L)
1	氯酸盐	Y=13246.7X+129.170	94.3-103.6	0.9994	1.5
2	亚氯酸盐	Y=15701.3X+80.3489	92.4-104.0	0.9993	4.0

3.3 重复性实验

按照 1.2 分析条件，分别取 0.05 mg/L、0.3 mg/L 标准品溶液上机测试，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，0.3 mg/L 标准品色谱图如图 3 所示。表 2 结果显示，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.03%-0.13%和 0.18%-1.51%之间。结果表明，HIC-ESP 离子色谱仪具有良好的精密度。

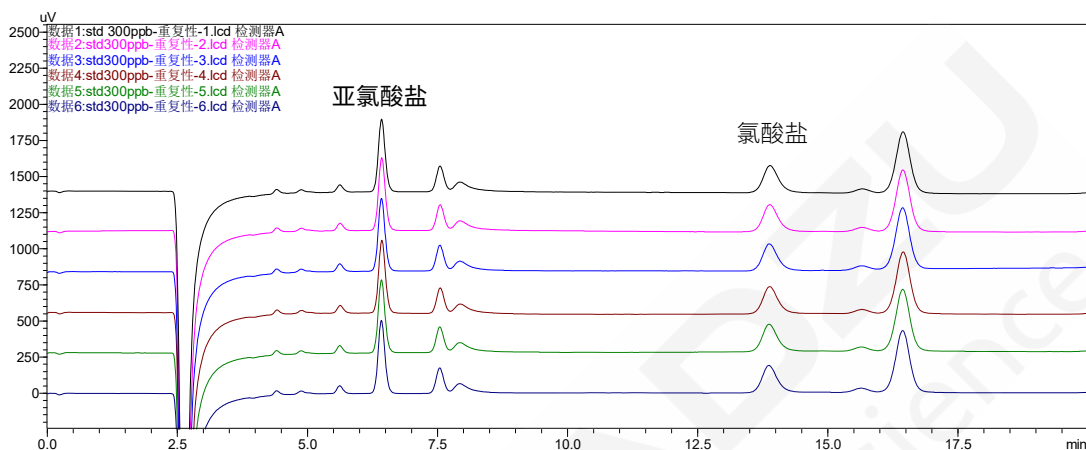


图 2. 标准品溶液(0.3 mg/L)重复性色谱图 (n=6)

表 2. 精密度试验结果

序号	化合物	RSD% (0.05 mg/L)		RSD% (0.3 mg/L)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	亚氯酸盐	0.03	1.06	0.05	0.18
2	氯酸盐	0.13	1.51	0.06	1.03

3.4 样品测定与回收率实验

取生活饮用水样品，经滤膜过滤后上机分析，未检出亚氯酸盐和氯酸盐；向该样品中添加浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 亚氯酸盐和氯酸盐标准溶液，重复 3 次，进行加标回收测试。经测试 2 种阴离子的回收率在 93%~95%之间，RSD 为 0.62%~1.22%。

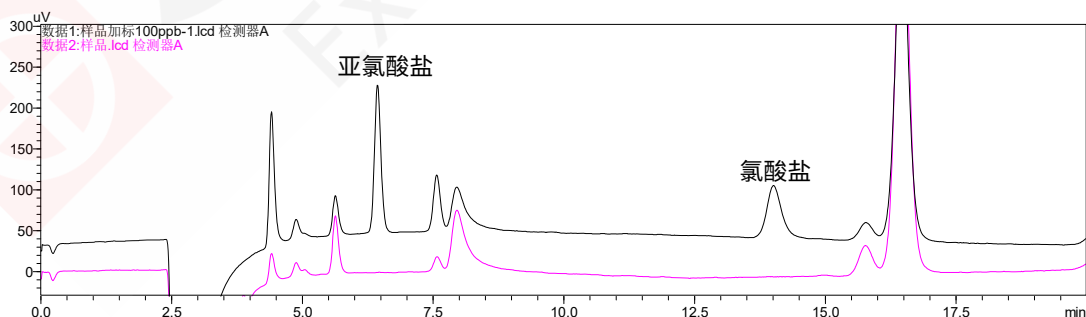


图 3. 某生活饮用水样品和样品中加标色谱图

(数据 1: 饮用水加标溶液色谱图; 数据 2: 生活饮用水色谱图)

4. 结论

本研究采用岛津HIC-ESP离子色谱仪配置新款阴离子膜抑制器ICDS-40A，结合Shim-pack IC-SA3色谱柱对生活饮用水中的氯酸盐、高氯酸盐进行测定。实验结果表明系统适用性试验、干扰测试、线性及精密度试验结果均满足亚氯酸盐和氯酸盐的测定要求，本色谱系统可用于对生活饮用水中亚氯酸盐和氯酸盐的含量测定，供相关检测人员参考。



离子色谱法测定饮用天然矿泉水中的 Li⁺、Na⁺、K⁺

摘要：本文参考 GB 8538—2016《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》，采用离子色谱法对饮用天然矿泉水中的 Li⁺、Na⁺、K⁺含量进行测定。实验结果显示：Li⁺、Na⁺、K⁺线性良好，标准曲线相关系数均≥0.999；混合标准溶液连续分析 6 次，保留时间 RSD 范围为 0.85%~1.31%，峰面积 RSD 范围为 0.40%~0.83%；低、高浓度加标样品回收率均在 90.6%~113.3%之间，相对标准偏差<4.23%，方法准确可靠；检出限在 0.0001~0.0009 μg/mL 之间，定量限在 0.0003~0.0029 μg/mL 之间。该方法重现性好，灵敏度高，完全满足 GB 8538—2016 的测定要求，可用于饮用天然矿泉水中的 Li⁺、Na⁺、K⁺含量测定。

关键词：离子色谱 饮用天然矿泉水 Li⁺、Na⁺、K⁺

随着人们生活水平的提高，矿泉水已成为日常生活中常备的纯天然饮料。由于矿泉水中含有大量的矿物盐类和多种微量元素，与人体健康有着密切关系，因此测定其离子含量是矿泉水质量评价的重要指标之一。传统的检测方法如原子吸收法在实际检测过程中存在操作繁琐、灵敏度低的问题。运用离子色谱法检测可以实现一次进样分析多个组分，且具有灵敏度高、检

测速度快的优点。

本文参考 GB 8538—2016《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》，采用岛津HIC-ESP离子色谱仪结合相关色谱柱对饮用天然矿泉水中的Li⁺、Na⁺、K⁺含量进行测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足饮用天然矿泉水中Li⁺、Na⁺、K⁺的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 HIC-ESP 系统，具体配置为：

系统控制器	: CBM-20A	脱气机	: DGU-20A ₃
输液泵	: LC-20AD _{SP}	自动进样器	: SIL-20AC _{XR}
检测器	: CDD-10A _{vp}	抑制器	: 盛瀚 SHY-C-5
柱温箱	: CTO-20AC	色谱工作站	: LabSolutions 5.98

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱	: Dionex IonPac TM CS16 (250 mm x 5.0 mmI.D.)	检测器	: 43°C
流动相	: 30 mmol/L 甲基磺酸	流速	: 1 mL/min
抑制电流	: 89 mA	进样量	: 100 μL
柱温	: 40°C		

洗脱方式：等度洗脱，采集时间 15 min

1.3 样品前处理

水样过 0.22 μm 水系滤膜后进样分析。

1.4 标准曲线制备

用去离子水配制 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的单标储备液，并稀释成系列浓度的混标溶液，其中 Li^+ 浓度为 0.001、0.005、0.01、0.02、0.05、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ， Na^+ 浓度为 0.1、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ， K^+ 浓度为 0.02、0.10、0.20、0.40、1.00、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

混合标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 1。实验结果显示，3 种阳离子线性相关性良好，线性相关系数 r 均高于 0.999。

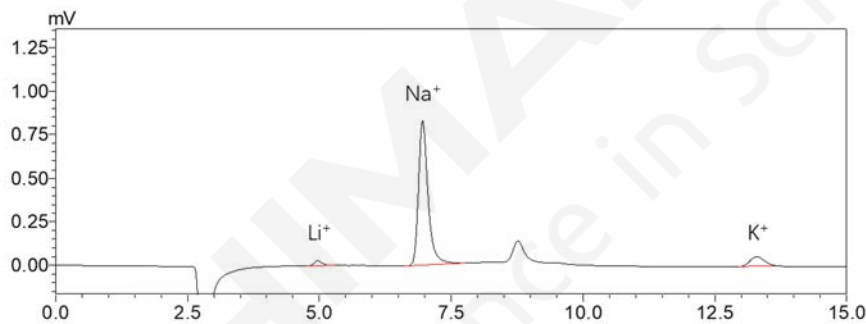


图 1. 三种阳离子混标溶液 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 浓度分别为 0.001、0.1、0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 色谱图

表 1 三种阳离子工作曲线信息

No.	测试离子	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	线性方程	相关系数	准确度 (%)
1	Li^+	0.001~0.10	$Y = (278428)X + (18.2171)$	0.999	93.9-108.8
2	Na^+	0.1~10.0	$Y = (85069.0)X + (1950.50)$	1.000	95.4-103.2
3	K^+	0.02~2.0	$Y = (50357.3)X + (-7.02487)$	0.999	94.3-104.6

2.2 重复性考察

对三种阳离子混合标准溶液 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 浓度分别为 0.05、5、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 进行 6 次重复性实验，其中保留时间 RSD 范围为 0.85%~1.31%，峰面积 RSD 范围为 0.40%~0.83%，结果的重复性良好，汇总结果如表 2 所示。

表 2 三种阳离子混标溶液的保留时间和峰面积重复性 (n=6)

No.	测试离子	保留时间 RSD (%)	面积 RSD (%)
1	Li^+	0.85	0.83
2	Na^+	1.06	0.60
3	K^+	1.31	0.40

2.3 检出限和定量限

对低点混合标准溶液 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 浓度分别为 0.001、0.1、0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 进样分析，分别

以 3 倍信噪比(S/N=3)和 10 倍信噪比(S/N=10)计算其检出限和定量限，结果如表 3 所示。

表3 三种阳离子的检出限和定量限

No.	测试离子	检出限($\mu\text{g/mL}$)	定量限($\mu\text{g/mL}$)
1	Li^+	0.0001	0.0003
2	Na^+	0.0003	0.0010
3	K^+	0.0009	0.0029

2.4 实际样品分析

取饮用天然矿泉水进行检测，三种阳离子含量见表 4。

表 4 饮用天然矿泉水中三种阳离子含量

No.	测试离子	含量 ($\mu\text{g/mL}$)
1	Li^+	0.002
2	Na^+	0.120
3	K^+	0.287

2.5 回收率

取以上饮用天然矿泉水，加入低、高浓度标品，按照 1.3 中方法制备，通过计算测得量与加入量的比值，计算回收率，回收率数据见下表 5，不同浓度下三种阳离子的加标回收率范围均在 90.6%-113.3%之间，相对标准偏差 $<4.23\%$ ，方法准确可靠。

表 5 加标回收实验结果 (n=3)

No.	测试离子	低水平			高水平		
		加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加标回收率 %	加标回收率 RSD%	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加标回收率 %	加标回收率 RSD%
1	Li^+	0.001	98.0	4.23	0.10	95.7	0.02
2	Na^+	0.1	92.3	2.50	10.0	99.8	0.01
3	K^+	0.02	113.3	2.55	2.0	90.6	0.29

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪搭载阳离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对饮用天然矿泉水中的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 含量测定的方法。实验结果表明：该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好，可以为定性、定量分析饮用天然矿泉水中的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 提供准确、有效的检测方法。

离子色谱法测定再生水水质中的无机阴离子

摘要：本文参考 GB/T 39305-2020《再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根的测定 离子色谱法》的相关条件，采用离子色谱对再生水水质中的 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻含量进行测定。实验结果显示：F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻线性良好，标准曲线相关系数均 ≥0.999；混合标准溶液连续分析 6 次，保留时间 RSD 范围为 0.05%~0.17%，峰面积 RSD 范围为 0.33%~1.04%；低、高浓度加标样品回收率均在 89.7%~114.1%之间，相对标准偏差 <3.71%，方法准确可靠；检出限在 0.005-0.017 μg/mL 之间，定量限在 0.015-0.050 μg/mL 之间。该方法重现性好，灵敏度高，完全满足 GB/T 39305-2020 的测定要求，可用于再生水水质中的 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻含量测定。

关键词：离子色谱 再生水水质 无机阴离子

近年来，在我国城镇化建设过程中，水资源短缺问题日益凸显，再生水作为一种合法的替代水源，正在得到越来越广泛的利用，并成为城市水资源的重要组成部分，有效地缓解了我国城市用水的供需紧张难题。但是再生水回用中需要注意其可能会对生活，生产和生态产生现实的和潜在的危害。其中无机阴离子 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻是水质评价的一项评价指标，在水中的含量过多或过少不仅会给人体健康和生命带来危害，并且会对生态环境造成难以估计的破坏。

传统阴离子检测方法有容量法、分光光度法等，实际检测过程中操作繁琐、灵敏度

低。运用离子色谱法检测只需经过简单的过滤处理就可以直接检测，可以实现一次进样分析多个组分，且具有灵敏度高、检测快速高效的优点。

本研究参考 GB/T 39305-2020《再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根的测定 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 色谱柱对再生水水质中的 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻含量进行测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足再生水水质中 5 种无机阴离子的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 HIC-ESP 系统，具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

输液泵：LC-20ADSP

检测器：CDD-10A vp

柱温箱：CTO-20AC

脱气机：DGU-20A3

自动进样器：SIL-20ACXR

抑制器：盛瀚 SHY-A-6

色谱工作站：LabSolutions 5.98

1.2 分析条件

液相条件

色 谱 柱 : Shim-pack IC-SA2 (250 mm x 4.0 mm I.D., 9 μ m; P/N:228-38983-91)

岛津(上海)实验器材有限公司

流 动 相 : 3.2 mmol/L 碳酸钠, 1.0 mmol/L 碳酸氢钠

抑 制 电 流 : 16 mA

流 速 : 0.7 mL/min

柱 温 : 40°C

进 样 量 : 20 μ L

洗 脱 方 式 : 等度洗脱, 采集时间 20 min

检 测 器 : 43°C

1.3 样品前处理

水样过 0.22 μ m 水系滤膜后进样分析。

1.4 标准曲线制备

用去离子水配制 100 μ g/mL 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的单标储备液, 并稀释成系列浓度的混标溶液, 其中 F^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 浓度为 0.1、0.2、0.5、1、2 μ g/mL, Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度为 0.5、1、2.5、5、10 μ g/mL。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

混合标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 1。实验结果显示, 5 种阴离子线性相关性良好, 线性相关系数 r 均高于 0.999。

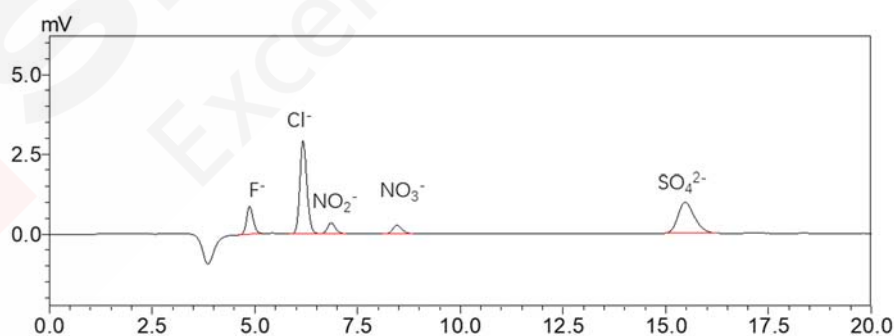


图 1. 五种阴离子混标溶液色谱图

(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度分别为 0.5、2.5、0.5、0.5、2.5 μ g/mL)

表 1 五种阴离子工作曲线信息

No.	测试离子	线性范围 (μg/mL)	线性方程	相关系数	准确度 (%)
1	F ⁻	0.1~2.0	Y = (15175.6)X + (-96.4081)	0.999	96.4-102.7
2	Cl ⁻	0.5~10.0	Y = (10962.0)X + (-144.590)	0.999	95.1-104.9
3	SO ₄ ²⁻	0.5~10.0	Y = (8224.60)X + (1179.58)	0.999	95.4-103.5
4	NO ₂ ⁻	0.1~2.0	Y = (7686.42)X + (-75.6648)	0.999	96.7-101.8
5	NO ₃ ⁻	0.1~2.0	Y = (5904.81)X + (350.973)	0.999	94.8-103.6

2.2 重复性考察

对五种阴离子混合标准溶液(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻浓度分别为0.5、2.5、0.5、0.5、2.5 μg/mL)进行6次重复性实验,其中保留时间RSD范围为0.05%~0.17%,峰面积RSD范围为0.33%~1.04%,结果的重复性良好,汇总结果如表2所示。

表2 五种阴离子混标溶液的保留时间和峰面积重复性 (n=6)

No.	测试离子	保留时间 RSD(%)	面积 RSD (%)
1	F ⁻	0.05	0.33
2	Cl ⁻	0.06	0.33
3	SO ₄ ²⁻	0.17	1.04
4	NO ₂ ⁻	0.07	0.69
5	NO ₃ ⁻	0.09	0.50

2.3 检出限和定量限

对低点混合标准溶液(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻浓度分别为 0.1、0.5、0.1、0.1、0.5 μg/mL)进样分析,分别以 3 倍信噪比 (S/N=3)和 10 倍信噪比(S/N=10)计算其检出限和定量限,结果如表 3 所示。

表3 五种阴离子的检出限和定量限

No.	测试离子	检出限(μg/mL)	定量限(μg/mL)
1	F ⁻	0.005	0.015
2	Cl ⁻	0.007	0.022
3	SO ₄ ²⁻	0.017	0.050
4	NO ₂ ⁻	0.011	0.033
5	NO ₃ ⁻	0.012	0.036

2.4 实际样品分析

取再生水水样进行检测, F⁻、NO₂⁻可直接测定。Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻浓度超过线性范围,对其进一步稀释15倍后再进行检测。再生水水样中五种阴离子含量见表4。

表 4 再生水水样中五种阴离子含量

No.	测试离子	浓度 (mg/L)	试样稀释倍数	含量 (mg/L)
1	F ⁻	0.404	1	0.404
2	Cl ⁻	1.463	15	21.945
3	SO ₄ ²⁻	3.221	15	48.315
4	NO ₂ ⁻	0.00	1	0
5	NO ₃ ⁻	0.955	15	14.325

2.5 回收率

取以上再生水水样，加入低、高浓度标品，按照 1.3 中方法制备，不同浓度下五种阴离子的加标回收率范围均在 89.7%-114.1%之间，相对标准偏差 < 3.71%，方法准确可靠。

表 5 加标回收实验结果 (n=3)

No.	测试离子	低水平			高水平		
		加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加标回收 率%	加标回收率 RSD%	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加标回收 率%	加标回收率 RSD%
1	F^-	0.1	109.0	2.75	1.0	106.7	1.37
2	Cl^-	0.5	110.5	0.93	5.0	114.1	0.99
3	SO_4^{2-}	0.5	113.1	3.71	5.0	92.3	0.90
4	NO_2^-	0.1	95.3	2.64	1.0	112.5	0.81
5	NO_3^-	0.1	89.7	3.41	1.0	112.2	2.63

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对再生水水质中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量测定的方法。实验结果表明：该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好，可以为定性、定量分析再生水水质中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 提供准确、有效的检测方法。

离子色谱法测定水质中 7 种无机阴离子的含量

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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》的相关条件，采用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪对污水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻含量进行测定。实验结果显示：对照品溶液重复进样 6 次，7 种无机阴离子色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 在 0.01%-0.11% 和 0.33%-2.60% 之间，仪器精密度良好；以外标法定量，F⁻、NO₂⁻、Br⁻ 线性范围为 0.1-10 μg/mL，Cl⁻、NO₃⁻ 的线性范围为 1.0-40.0 μg/mL，PO₄³⁻ 的线性范围为 0.5-20.0 μg/mL，SO₄²⁻ 的线性范围为 1.0-80.0 μg/mL，7 种阴离子线性相关系数均大于 0.999，准确度在 82.7%-105.0% 之间；对污水样品进行加标回收实验，回收率在 91.1%-105.3% 之间。本方法准确度高，重复性好，适合污水中 7 种无机阴离子含量的快速测定。

关键词：离子色谱 阴离子抑制器 含量测定

随着人们环境保护意识的不断增强，对水污染问题也越来越重视。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，不仅会威胁人体生命健康，还会对生态环境造成难以估计的破坏。

由于 SO₃²⁻ 离子在环境中极易氧化成 SO₄²⁻ 离子，国家环境保护标准 HJ 84-2016

《水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》建议为防止 SO₃²⁻ 氧化，配置 SO₃²⁻ 时加入甲醛进行固定，SO₃²⁻ 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 Essentia IC-16 离子色谱仪对污水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 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。

1. 实验部分

1.1 仪器

系统控制器	: CBM-20Alite	自动进样器	: SIL-16i
柱温箱	: CTO-20A	输液泵	: LC-16i
脱气机	: DGU-20A _{3R}	抑制器	: AS-1000
检测器	: CDD-10A _{VP}	色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.89

1.2 分析条件

色谱柱	: Dionex IonPac AS23 (250 mm × 2 mm)		
流动相	: 0.8 mmol/L NaHCO ₃ , 4.5 mmol/L Na ₂ CO ₃		
流速	: 0.25 mL/min	柱温	: 30°C

进样体积：10 μ L
抑制电流：15mA

洗脱方式：等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取7种无机阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 对照品适量，用水稀释成0.1 μ g/mL、0.2 μ g/mL、0.5 μ g/mL、1 μ g/mL、2 μ g/mL、5 μ g/mL、10 μ g/mL、20 μ g/mL、40 μ g/mL、80 μ g/mL不同浓度的校准曲线溶液。

供试品溶液的制备：取污水样品适量，滤过，取续滤液，记为UNK，待分析。

3. 结果与讨论

3.1 对照品及溶剂空白色谱图

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。

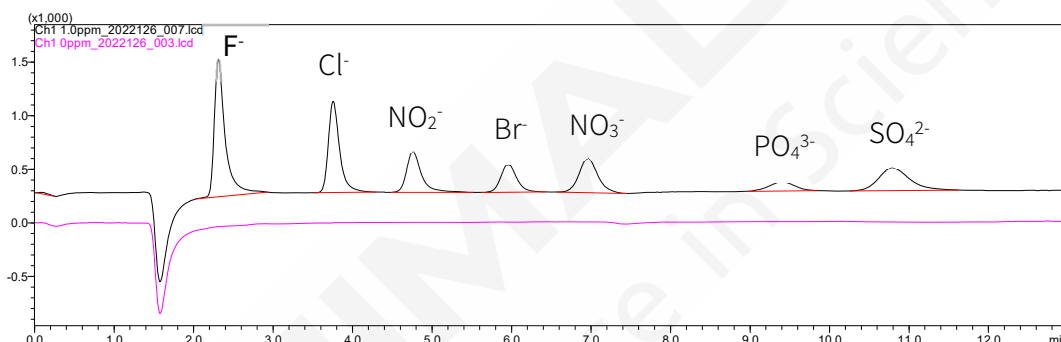


图1. 对照品溶液（1 μ g/mL）及溶剂空白色谱图

3.2 线性

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， F^- 、 NO_2^- 、 Br^- 线性范围为0.1-10 μ g/mL， Cl^- 、 NO_3^- 的线性范围为1.0-40.0 μ g/mL， PO_4^{3-} 的线性范围为0.5-20.0 μ g/mL， SO_4^{2-} 的线性范围为1.0-80.0 μ g/mL，线性良好，线性相关系数均大于0.999，准确度在82.7-105.0%之间，线性方程、相关系数见表1。

表1. 7种无机阴离子校准曲线参数

序号	测定离子	线性范围 (μ g/mL)	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	F^-	0.1-10	$Y=13080.7X$	91.8-101.6	0.9997
2	Cl^-	1.0-40	$Y=9703.88X$	86.6-102.3	0.9995
3	NO_2^-	0.1-10	$Y=5128.55X$	90.9-102.2	0.9996
4	Br^-	0.1-10	$Y=3821.63X$	92.9-105.0	0.9997
5	NO_3^-	1.0-40	$Y=5836.99X$	87.1-102.5	0.9994
6	PO_4^{3-}	0.5-20	$Y=2347.91X$	82.7-103.3	0.9995
7	SO_4^{2-}	1.0-80	$Y=6717.70X$	86.5-103.7	0.9994

3.3 重复性

按照1.2分析条件，分别取1 μ g/mL、5 μ g/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，表 2 结果显示，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.01%-0.11%和 0.33%-2.60%之间。精密度实验结果表明，Essentia IC-16 离子色谱仪具有良好的精密度。

表2. 精密度试验结果 (n=6)

序号	待测离子	RSD% (1 μ g/mL)		RSD% (5 μ g/mL)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	F ⁻	0.04	1.72	0.01	1.09
2	Cl ⁻	0.03	0.65	0.01	0.39
3	NO ₂ ⁻	0.03	1.65	0.01	0.46
4	Br ⁻	0.03	2.54	0.02	0.56
5	NO ₃ ⁻	0.02	1.39	0.02	0.33
6	PO ₄ ³⁻	0.11	2.56	0.03	1.09
7	SO ₄ ²⁻	0.07	2.60	0.05	0.53

3.4 样品测定

对照品溶液与供试品溶液各进样10 μ L进行测定，供试品溶液UNK色谱图如图2所示。以外标法计算供试品含量，定量结果如表3所示。

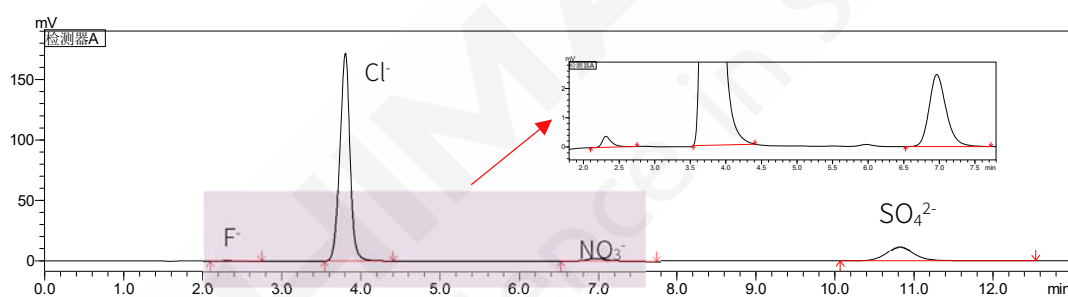


图 2. 供试品溶液 UNK 色谱图

3.5 加标回收率

在样品 UNK 中添加 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻标样，加标浓度为 10 μ g/mL，进行加标回收试验。经测试 7 种无机阴离子的回收率在 91.1%-105.3%之间，加标回收率如表 3 所示。

表 3. 供试品溶液测试结果

	7 种无机阴离子含量 (μ g/mL) 及加标回收率 (加标浓度: 10 μ g/mL)						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
待测样品	0.201	109.7	N.D.	N.D.	6.815	N.D.	41.399
加标回收率	92.9%	105.3%	93.8%	95.1%	93.2%	91.1%	93.0%

注: N.D. 表示未检出。

4. 结论

本文参考HJ 84-2016《水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》的相关条件，采用岛津Essentia IC-16离子色谱仪建立污水中F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻含量测定方法。结果显示线性、精密度及加标回收率试验结果均满足相关测定要求，本方法可用于污水中相关离子含量测定，供相关检测人员参考。



第二章 离子色谱在环境空气中的应用



随着化学技术水平的不断发展，离子色谱分析技术日趋成熟，已经成为化学分析领域一种常用的化学分析技术，是环境检测的重要仪器，利用离子色谱法不仅能够提高环境检测数据的有效性和准确性，并且具有无污染、灵敏度高等特点。

离子色谱法在大气环境检测中主要是对大气中的氯化氢等有害气体的含量进行检测，其操作方法通常是先俘获样品于碱性溶液中，再作进一步处理。在正常的环境下，氯化氢在大气中的含量非常低，但是，如果在自然界中存在更多垃圾存储或倾倒垃圾的地方，那么此时空气中氯化氢的含量将大大增加，氯化氢的浓度将迅速上升，对大气的污染将很大。附近环境的破坏也愈加严重，对附近居民的身体健康以及动植物的生长都有很大危害。传统的大气环境检测方法是化学监测方法，该方法不能及时对大气中氯化氢变化做出判断，而采用离子色谱技术能够弥补这一缺陷，可对大气中的氯化氢含量的变化及时进行检测分析，非常方便快捷的取得了分析结果，为大气检测的有关部门进行采取合理的应对措施提供准确的数据信息。本章内容主要介绍 HIC-ESP、Essentia IC-16 对环境空气的监测，供相关行业从业人员参考。

离子色谱法测定环境空气中氯化氢的含量

摘要：本文参考国家环境保护标准 HJ 549-2016《环境空气和废气氯化氢的测定》的相关条件，采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境空气中的氯化氢含量进行测定。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，Cl⁻离子色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 分别为 0.02%-0.10%和 0.39%-2.12%，仪器精密度良好；以外标法定量，在 0.1-10 μg/mL 范围内，线性相关系数>0.999，准确度在 92.0-116.4%之间；加标回收和精密度实验测试表明，方法准确度高，重复性好，适合环境空气中氯化氢气体的快速准确检测。

关键词：离子色谱 阴离子抑制器 氯化氢

伴随着人类工业化的发展，含氯的化石燃料和生物质资源在热解、燃烧的过程中均可能产生氯化氢废气。氯化氢是一种无色的气体，常以气体或盐酸雾状态存在，具有很强的腐蚀性，如果空气中的浓度过高，将会影响空气质量并造成环境污染。由于氯化氢极易溶于水，排放到大气中的氯化氢会与空气中的水蒸气结合并生成盐酸，盐酸具有强腐蚀性，与雨水一同落入地面就形成强腐蚀性的酸雨，对植物、建筑物等危害很大，深入地下还可能污染地下水和土壤。其次，氯化氢气体对呼吸系统有刺激作用，如果长时间地吸入或者接触，能刺激上呼吸道粘膜，

可能引起气管炎，并出现咳嗽、胸闷、头晕等症状。如果我们的皮肤直接接触到了氯化氢气体，很有可能会有红色的小丘疹。因此有必要检测环境中的氯化氢。

本研究参考 HJ 549-2016《环境空气和废气氯化氢的测定》，用碱性吸收液吸收环境空气中的氯化氢，将形成的含氯离子的样品注入到岛津 HIC-ESP 离子色谱进行分离测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足环境空气中氯化氢气体的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 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 NaHCO₃, 0.6 mmol/L Na₂CO₃
流 速 : 1 mL/min 柱 温 : 30°C
进 样 体 积 : 25 μL 洗 脱 方 式 : 等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取Cl⁻离子对照品适量，用水稀释成0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL不同浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液：由某检测公司提供，吸收管采样前端的样品记为UNK-前，吸收管采样后端的样品记为UNK-后，采样装置如下图所示。

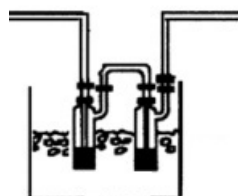


图 1. 采样装置示意图

3. 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2所示。

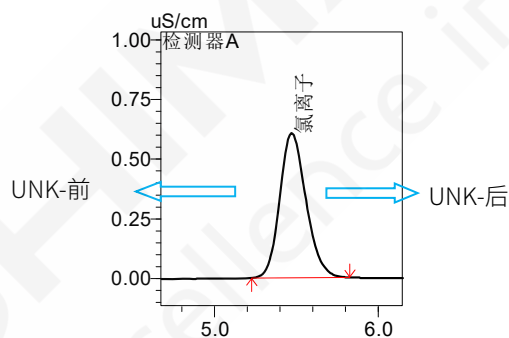


图 2. 对照品溶液色谱图 (0.5 μg/mL)

3.2 专属性试验

取空白溶剂25 μL进行测定，色谱图如图3所示。溶剂空白氯离子出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

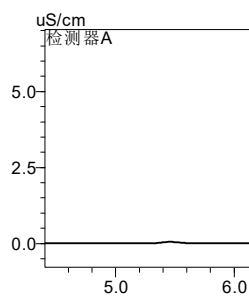


图 3. 空白溶剂色谱图

3.3 线性试验

将对照品溶液按照1.2分析条件进行测定，以氯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	Cl ⁻	0.1-10	Y=11852.2X+1279.62	92.7-116.2	0.9994

3.4 精密度试验

按照 1.2 分析条件，分别取 0.1 µg/mL、0.5 µg/mL、10 µg/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 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 0.02%-0.10%和 0.39%-2.12%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。

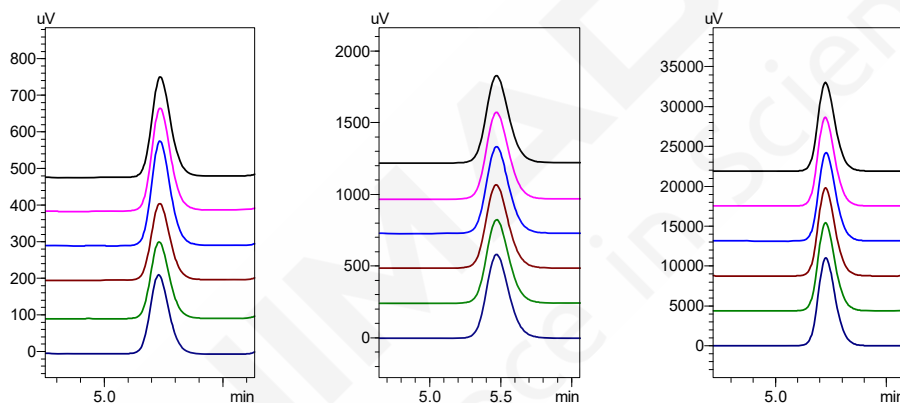


图 4. 对照品溶液重复性色谱图 (n=6)

表 2. 精密度试验结果

序号	化合物	RSD% (0.1 µg/mL)		RSD% (0.5 µg/mL)		RSD% (10 µg/mL)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	Cl ⁻	0.10	1.87	0.02	2.12	0.05	0.39

3.5 样品测定

采用上述方法测定供试品溶液，样品中未检出氯化氢。

3.6 回收率试验

在样品 UNK-前、UNK-后中添加氯离子标样，配制 0.1µg/mL、0.5µg/mL、1 µg/mL 的样品，进行加标回收试验，经测试氯离子的回收率在 102.0%-116.8%之间。

表 3. 回收率测试结果

样品名称	加标浓度: 0.1 µg/mL	加标浓度: 0.5 µg/mL	加标浓度: 1 µg/mL
UNK-前	104.0%	104.8%	114.3%
UNK-后	102.0%	116.8%	115.7%

4. 结论

本文采用参考中国国家环境保护标准 HJ 549-2016《环境空气和废气氯化氢的测定》的相关条件，采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境空气中氯化氢含量进行测定。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环境中氯化氢的测定要求，本色谱系统可用于环境中氯化氢含量测定，供相关检测人员参考。



离子色谱法检测空气细颗粒物中六种阴离子

摘要：本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定空气细颗粒物中 F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻等六种阴离子的方法。本方法采用碳酸钠洗脱体系，使用岛津阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA3 以及新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A，以电导检测器进行检测。六种阴离子在各自浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.999。对 0.13 mg/L 和 1.0 mg/L 的混合标准溶液进行连续分析，重复性结果 (RSD%表示)：六种阴离子在以上浓度下的保留时间 RSD 为 0.03~0.16%，峰面积的 RSD 为 0.14~2.17%，仪器的重复性良好。六种阴离子的仪器检出限为 0.0006~0.0059 mg/L，定量限为 0.0017~0.0347 mg/L，具有较高的检测灵敏度。空气细颗粒物样品中添加 0.333、1.66 和 16.6 mg/L 考察前处理的回收率。回收率为 81.7%-122.5%。北京东五环某处布点采集空气样品，样品中检出多种目标阴离子。

关键词：离子色谱 空气细颗粒物 电导检测器 阴离子膜抑制器

近年来，中国多地出现严重雾霾天气。其中 PM_{2.5} 是罪魁祸首，它对空气质量和能见度等有重要的影响。PM_{2.5} 即细颗粒物，是指空气动力学直径小于 2.5 μm 的颗粒物，也称为可入肺颗粒物。PM_{2.5} 粒径小，其表面吸附大量的有毒有害物质，长期吸入可造成呼吸系统和其他系统结构和功能的损害。

水溶性离子是大气可吸入颗粒物 PM_{2.5} 的重要组成部分，与大气降水的酸度密切相关。硝酸盐和硫酸盐反映的是环境中化石燃料燃烧排放二氧化硫与氮氧化物的二次转

化。NO₃⁻、SO₄²⁻的质量比 (N/S) 可以用来比较移动源 (主要是机动车尾气) 和固定源 (主要是燃煤) 对大气中氮和硫的相对贡献。研究表明北京东部城区大气污染呈现移动源和固定源并存的复合污染类型。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统，采用抑制型电导检测器快速检测空气细颗粒物中六种阴离子的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好，灵敏度高，适合日常大批量样品的检测。

1. 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂：

水：超纯水

碳酸钠：日本 WAKO

碳酸氢钠：日本 WAKO

F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻储备液：1000 mg/L，购自 Sigma Aldrich。

1.1.2 仪器：

HIC-SP，包括 CBM-20A 系统控制器，LC-20ADSP 高精度溶液输送泵，DGU-20A3 在线

脱气机, SIL-20ACHT 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CDD-10Avp 电导检测器, 阴离子电
化学自再生膜抑制器 ICDS-40A。

1.2 分析条件

色 谱 柱 : Shim-pack IC-SA3 (250 mm×4.0 mm ID, 9 μm)
流 动 相 : 3.6 mmol/L 碳酸钠水溶液 柱 温 : 45°C
流 速 : 1.0 mL/min 进 样 体 积 : 50 μL
洗 脱 方 式 : 等度洗脱 检 测 器 : 电导检测器
检测器温度 : 48°C 检 测 器 响 应 : 1.0 sec
抑 制 器 : 阴离子电化学自再生抑制器

1.3 样品处理

1.3.1 标准溶液的配制

取不同体积的阴离子标准品 1000 mg/L 储备液, 用超纯水稀释, 配制成浓度为 0.008、
0.016、0.03、0.06、0.13、0.25、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、16 mg/L 的标准系列工作溶液,
储存在棕色小瓶中, 于 4°C 冰箱中存放, 有效期一周。

1.3.2 空气细颗粒物样品的制备

使用石英滤膜采集 PM_{1.0} 到 PM_{2.5} 部分的空气细颗粒物。准确称重后用陶瓷剪刀剪碎置
于 15 mL 离心管中, 加入 10.0 mL 纯水浸没滤膜。拧紧离心管的螺旋盖, 于 20°C 水浴超声
浸提 30 min。浸提液 4500 r/min 离心 5 min, 用 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤, 滤液直接过
滤到离子色谱专用 PP 样品瓶中, 备用。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

六种阴离子 0.008 mg/L 标准溶液色谱图如图 2 所示。标准曲线信息见图 3 和表 1。线
性拟合, 加权方式选择 1/C。实验结果显示, 六种阴离子在各自的线性范围内, 曲线回读值
良好, 线性相关性良好, 线性相关系数 R 均高于 0.999。

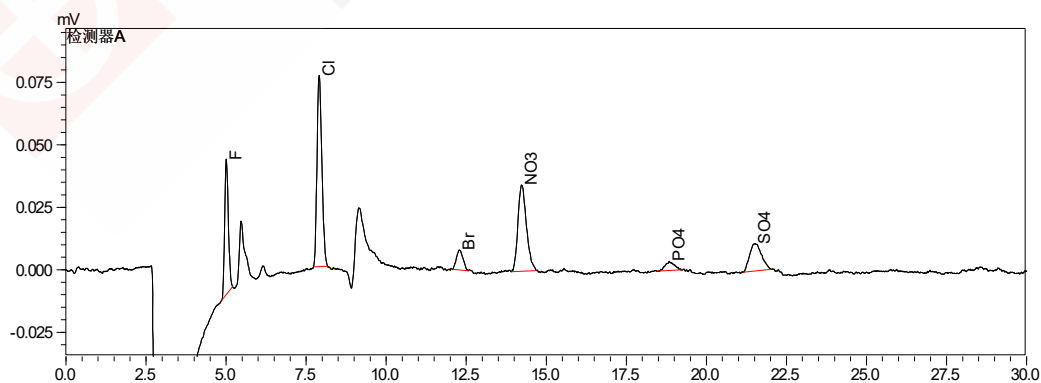


图 2. 六种阴离子 0.008 mg/L 标准溶液色谱图

表 1. 各组分工作曲线及相关系数

No.	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	Accuracy (%)
1	F ⁻	0.008-16	$Y = (64198.6)X + (-290.198)$	0.9995	88.3-113.6
2	Cl ⁻	0.008-16	$Y = (48466.7)X + (-7765.41)$	0.9991	82.3-118.8
3	Br ⁻	0.016-16	$Y = (17370.0)X + (-79.0539)$	0.9991	80.7-104.3
4	NO ₃ ⁻	0.008-16	$Y = (21830.6)X + (435.806)$	0.9990	86.8-114.4
5	PO ₄ ³⁻	0.032-16	$Y = (11034.0)X + (-65.8697)$	0.9995	95.0-118.1
6	SO ₄ ²⁻	0.008-16	$Y = (29233.4)X + (-49.3604)$	0.9991	93.2-121.5

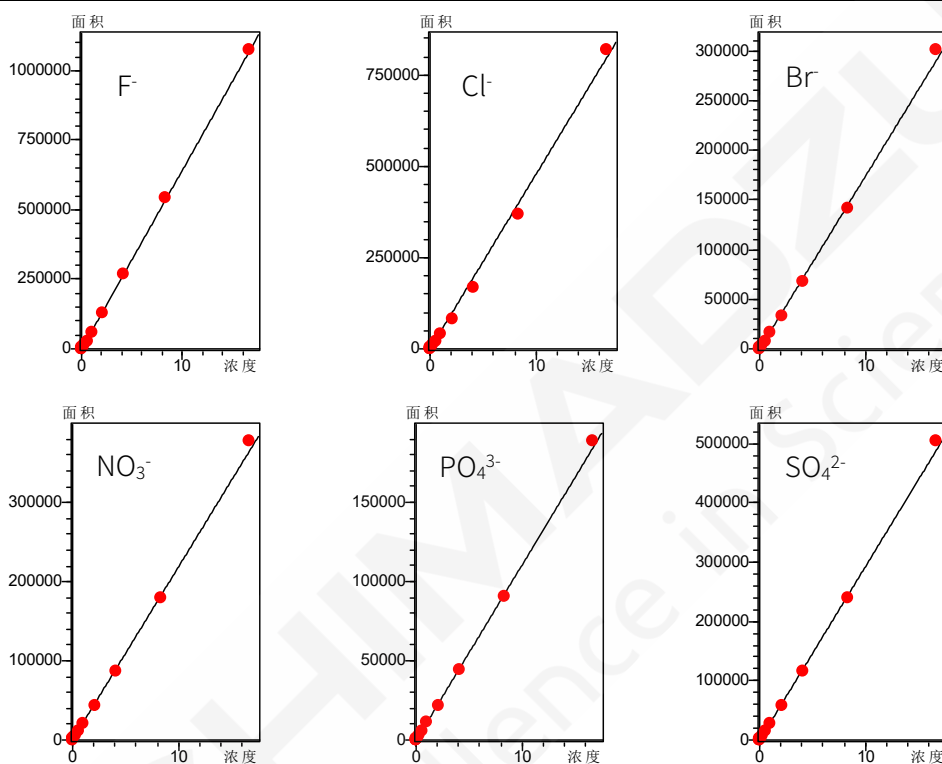


图 3. 六种阴离子的校准曲线

2.2 重复性考察

分别对六种阴离子标准溶液浓度为0.13 mg/L、1.0 mg/L进行6次重复性实验，重复性结果如下：各组分保留时间RSD为0.03~0.16%，峰面积的RSD为0.14~2.17%，汇总如表2所示。

表2. 六种阴离子的保留时间和峰面积的重复性 (n=6)

No.	名称	0.13 mg/L		1.0 mg/L	
		保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	F ⁻	0.14	0.19	0.12	0.14
2	Cl ⁻	0.09	1.75	0.09	0.14
3	Br ⁻	0.11	1.12	0.11	0.19
4	NO ₃ ⁻	0.11	2.17	0.11	0.16
5	PO ₄ ³⁻	0.13	1.99	0.03	0.56
6	SO ₄ ²⁻	0.10	0.60	0.16	0.15

2.3 检出限和定量限

对目标物浓度为 0.032 mg/L 标准溶液进样分析，由信噪比计算各目标组分仪器定量限 (LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10)，结果如表 3 所示。

表3. 六种阴离子的仪器检出限和定量限

No.	名称	S/N	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	F ⁻	194.47	0.0005	0.0016
2	Cl ⁻	140.31	0.0008	0.0023
3	Br ⁻	27.85	0.0039	0.0120
4	NO ₃ ⁻	56.40	0.0018	0.0056
5	PO ₄ ³⁻	30.38	0.0035	0.0108
6	SO ₄ ²⁻	12.39	0.0084	0.0257

2.4 回收率

按照1.3.2所述步骤处理空气颗粒物样品。图4为纯水样品色谱图，该样品没有检出目标离子。图5为空白滤膜样品的色谱图。空白滤膜中检出Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻浓度分别为：0.089、1.54、0.062、0.036 mg/L。某实际滤膜样品滤膜三水平加标考察回收率，回收率结果见表4，回收率在81.7~122.5%之间。

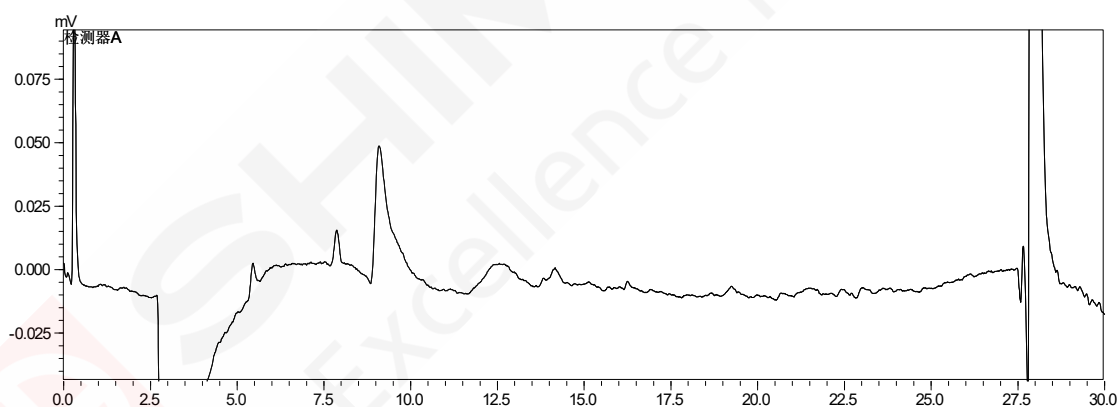


图4. 纯水样品色谱图

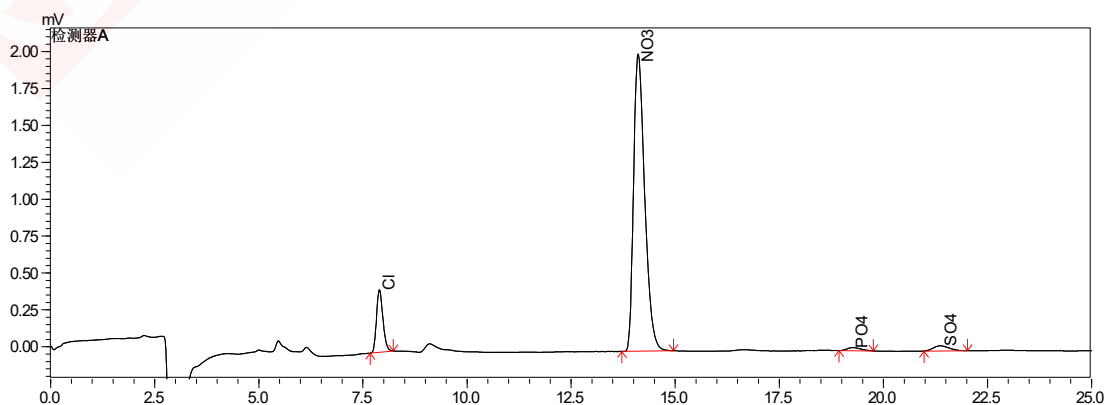


图5. 空白滤膜色谱图

表4. 空气颗粒物样品加标回收率结果 (n=6)

名称	空白浓度 (mg/L)	实测浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/mL)	回收率 (%)
F ⁻	0.06	0.468	0.333	122.5
		1.74	1.66	101.2
		17.42	16.6	104.6
Cl ⁻	0.15	0.476	0.333	97.9
		1.57	1.66	85.5
		16.08	16.6	96.0
Br ⁻	-	0.272	0.333	81.7
		1.37	1.66	82.5
		15.47	16.6	93.2
NO ₃ ⁻	10.71	11.04	0.333	99.1
		12.7	1.66	119.9
		27.52	16.6	101.3
PO ₄ ³⁻	-	0.322	0.333	96.7
		1.46	1.66	88.0
		15.59	16.6	93.9
SO ₄ ²⁻	8.23	8.61	0.333	114.1
		10.22	1.66	119.9
		24.77	16.6	99.6

2.5 实际样品分析

北京东四环某处布采样点, 进行空气细颗粒物的采集。采集样品中检出多种目标阴离子, 结果见表5。其中含量较高的是NO₃⁻、SO₄²⁻和Cl⁻离子。与气象记录对照, 重污染雾霾天气时, 空气细颗粒物中NO₃⁻、SO₄²⁻的含量显著提升。N/S的最小值为1.00, 最大值为5.32。表明北京东部城区大气污染呈现移动源和固定源并存的复合污染类型。

表5. 部分空气颗粒物样品测试结果 (μg/m³)

样品名称	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
154-金213	0.229	9.271	0.052	78.892	0.080	33.019
155-256	0.024	1.351	-----	11.817	0.023	4.209
156-278	0.036	4.531	0.019	25.134	0.043	4.727
163-325	-----	0.117	-----	2.374	-----	1.076
165-329	0.011	0.842	-----	3.993	0.019	1.978
166-331	-----	0.440	-----	27.984	0.033	8.058
170-339	-----	0.168	-----	11.562	0.044	11.512
171-341	0.013	0.182	-----	5.103	0.069	3.324

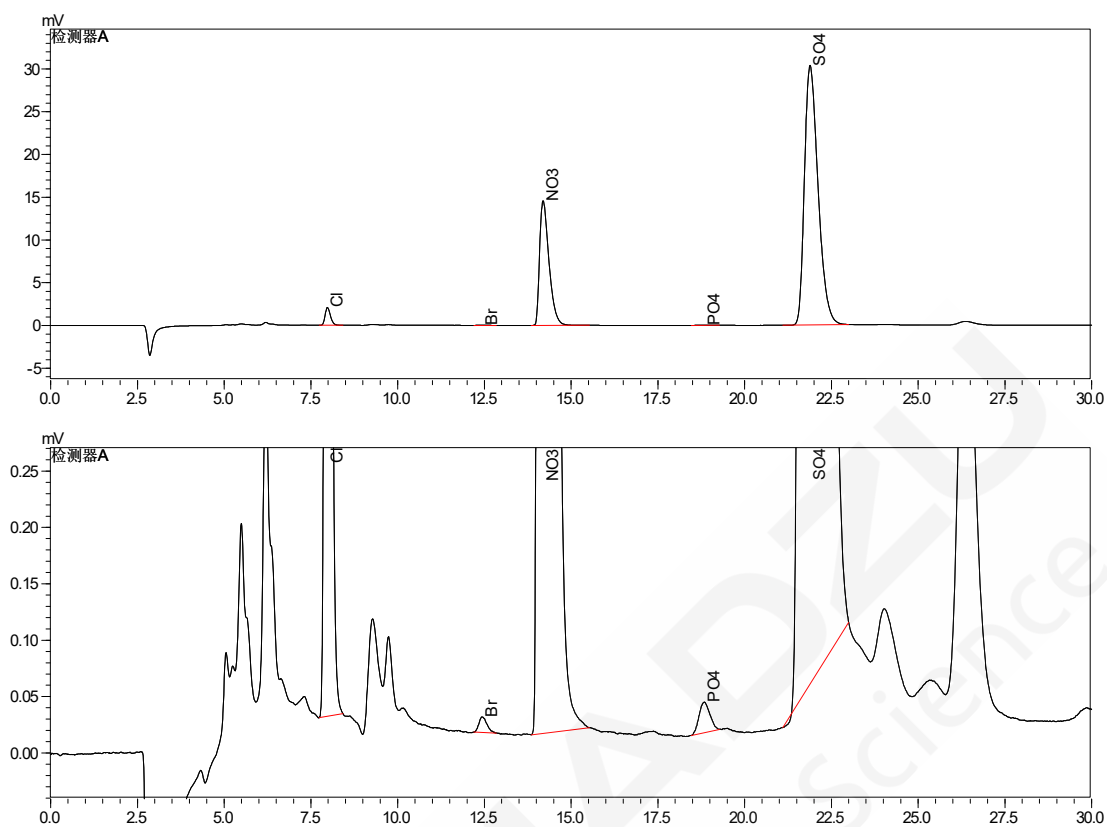


图6. 空气细颗粒物样品的典型色谱图

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (HIC-SP)，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对空气细颗粒物中的六种阴离子同时定量的检测方法。样品经纯水超声浸提经 0.45 μm 滤膜过滤后直接进样进行检测。六种阴离子各自线性范围内线性良好，相关系数高于 0.999。本法便捷、快速、准确，可以用于空气细颗粒物种阴离子的检测。

离子色谱法测定博物馆空气中短链脂肪酸

摘要: 本文建立了一种使用离子色谱法测定博物馆空气中短链脂肪酸的方法。在采样点利用酸性气体主动法实地采样,用 IC-16 进行定性定量分析。结果显示甲酸,乙酸线性良好,标准曲线相关系数均 ≥ 0.999 ;100 ng/mL 混标溶液连续分析 6 次,保留时间 RSD $< 0.064\%$,峰面积的 RSD $< 0.62\%$;低、高浓度加标样品回收率在 99.8%~113.8%之间,相对标准偏差 $< 2.59\%$,方法准确可靠;检出限在 1.605-2.849 ng/mL 之间,定量限在 5.351-9.496 ng/mL 之间。该方法重现性好,灵敏度高,可用于博物馆空气中短链脂肪酸的测定。

关键词: 离子色谱 博物馆空气 短链脂肪酸

近年来科研人员研究发现气态污染物是博物馆藏环境下危害最大的一个因素,其中短链脂肪酸是一类主要的酸性污染气体。短链脂肪酸中最常见的为甲酸,乙酸。而文物库房的文物处于长期封闭状态,更使得污染物不断富集,且长久伴随文物,危害严重。因此对有害气体进行检测并且找出文物保存最佳的大气条件是文物保护单位亟待解决的问题。

博物馆微环境中的主要酸性污染气体,可通过主动采样方法,通过氢氧化钠吸收液吸收;再采用离子色谱测定和计算吸收液中甲酸、乙酸的浓度。本文利用离子色谱仪 IC-16 建立了测定博物馆空气中的主要短链脂肪酸甲酸、乙酸的定性定量分析方法,该方法操作简捷、重复性好,可获得博物馆一些典型展柜和库房空气中甲酸乙酸气体浓度数据,为博物馆文物保存环境评价提供依据。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 Essentia IC-16 系统,具体配置为:

系统控制器	: CBM-20Alite	脱气机	: DGU-20A3R
输液泵	: Essentia LC-16i	自动进样器	: Essentia SIL-16i
检测器	: CDD-10A vp	抑制器	: AS-1000
柱温箱	: Essentia CTO-16L	色谱工作站	: LabSolutions Essentia

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱	: Shodex IC SI-36 4D (150 mm \times 4.0 mm I.D., 3.5 μ m; P/N: F6999361)		
流动相	: 8 mM 氢氧化钾	抑制电流	: 15 mA
检测器	: 33 $^{\circ}$ C	柱温	: 30 $^{\circ}$ C
流速	: 0.7 mL/min	进样量	: 50 μ L

洗脱方式：等度洗脱，采集时间 14 min

1.3 样品前处理

在馆藏环境的采样点，采用吸收液吸收采集空气样品得到采样吸收液，过 0.22 μ m 滤膜，上机测定。

1.4 标准曲线制备

用去离子水配制 10 μ g/mL 甲酸、乙酸的单标储备液，用去离子水稀释成系列混标标准溶液，其中混标浓度分别为 10、50、100、500、1000、2000 ng/mL，上机测定。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

甲酸，乙酸标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 1。实验结果显示，两种短链脂肪酸在 10~2000 ng/mL 的浓度范围内，线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.999。

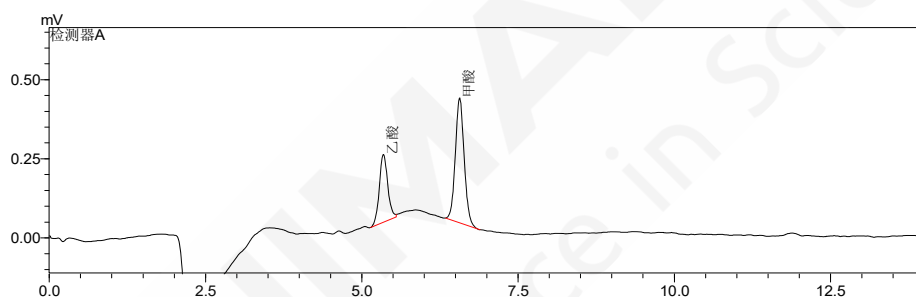


图 1. 有机酸混标溶液（甲酸，乙酸浓度为 100 ng/mL）色谱图

表 1 两种有机酸工作曲线及相关系数

No.	名称	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数
1	甲酸	10~2000	$Y = (33.9637)X + (383.024)$	0.9999
2	乙酸	10~2000	$Y = (17.2233)X + (465.925)$	0.9998

2.2 重复性考察

100 ng/mL 的有机酸混标溶液连续 6 针进样，其中保留时间 RSD 范围为 0.064%~0.072%，峰面积 RSD 范围为 0.62%~1.69%，结果的重复性良好，汇总如表 2 所示

表 2 有机酸混标溶液保留时间和峰面积的重复性 (n=6)

化合物	保留时间 RSD(%)	面积 RSD (%)
甲酸	0.064	1.69
乙酸	0.072	0.62

2.3 检出限和定量限

对目标物浓度为 10 ng/mL 标准溶液进样分析，分别以 3 倍信噪比 (S/N=3) 和 10 倍信噪比 (S/N=10) 确定其检出限和定量限，结果如表 3 所示。

表3 两中有机酸的检出限和定量限

No.	名称	检出限(ng/mL)	定量限(ng/mL)
1	甲酸	1.605	5.351
2	乙酸	2.849	9.496

2.4 实际样品测定及回收率

按照1.3 收集样品,对采样吸收液进行检测。其中未检出甲酸、乙酸。色谱图见图2。向采样吸收液中加入甲酸与乙酸的混标。加标浓度分别为50 ng/mL与2000 ng/mL,每个浓度进行3次平行,并对测试结果进行统计分析(表4)。从表4可以看出,两种有机酸的加标回收率为99.8%~113.8%,本方法准确度好。

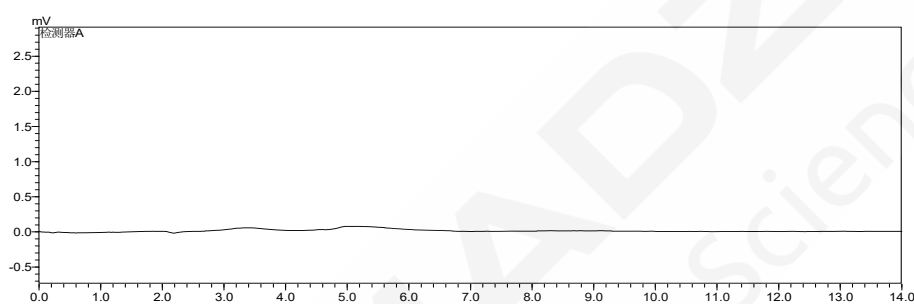


图2. 采样吸收液色谱图

表4 采样吸收液加标不同浓度回收率结果 (n=3)

No.	名称	加标浓度 (ng/mL)	加标回收率 (%)			回收率均值	加标回收率 RSD%
			重复1	重复2	重复3		
1	甲酸	50	112.7	114.4	114.4	113.8	0.83
		2000	101.8	102.0	101.8	101.9	0.10
2	乙酸	50	97.3	100.1	102.5	100.0	2.59
		2000	99.4	99.9	100.0	99.8	0.34

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (IC-16), 搭载阴离子电化学自再生膜抑制器, 建立了一种对博物馆空气中主要短链脂肪酸甲酸、乙酸的测试方法。实验结果表明: 该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好, 可以为定性、定量分析博物馆空气中主要短链脂肪酸甲酸、乙酸提供准确、有效的检测方法。

第三章 离子色谱在固体废弃物中的应用



固体废弃物包括生活废弃物、工业固体废弃物和农业固体废弃物，已成为世界关注的热点环境问题。固体废弃物由雨水浸淋排入水体进入土壤、水体、大气和生物系统，对土壤、水体、大气和生物系统造成一次污染，破坏生态环境，危害人类身体健康。因此，及时了解固体废弃物动态，快速分析固体废弃物中水溶性离子具有重要现实意义。

离子色谱由于其具有准确、高效的特点，目前广泛应用于环境检测中。岛津秉承“为了人类和地球的健康”的服务宗旨，一直在不断创新，岛津的 HIC-ESP、Essentia IC-16 离子色谱仪具有分析效率高、选择性好、分析速度快、灵敏度高、操作自动化及应用广泛的特点，能够满足环境中阴阳离子的检测分析。本章内容主要介绍 HIC-ESP、Essentia IC-16 对环境中固体废弃物中水溶性离子的监测，供相关行业从业人员参考。

离子色谱法测定固体废弃物中水溶性阴离子的含量

摘要：本文使用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定固体废弃物中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 7 种水溶性阴离子的分析方法。本方法采用碳酸钠洗脱体系，使用岛津阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA2 以及新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A，以电导检测器进行检测。以外标法定量，7 种阴离子在各自浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.999，准确度在 92.0-116.4%之间。对 0.5 mg/L 和 5 mg/L 的混合标准溶液进行连续分析，重复性结果（RSD%表示）：七种阴离子在以上浓度下的保留时间 RSD 为 0.03%-0.08%，峰面积的 RSD 为 0.07%-3.08%，仪器的重复性良好。加标回收和精密度实验测试表明，方法准确度高，重复性好，适合固体废弃物中 7 种水溶性阴离子的快速准确检测。

关键词：离子色谱 阴离子抑制器 固体废弃物

固体废物是指在生产，生活和其他活动过程中产生的丧失原有的利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固体、半固体和置于容器中的气态物品、物质以及法律、行政法规规定纳入废物管理的物品、物质。伴随着人类工业化生产的发展，我国固废环境污染问题日益严重。许多废渣中含有易溶于水的物质，可能造成水体及土壤的二次污染，影响生物生长，危害人体健康，因此对有害工业固体废物的监测显得尤为

重要。与化学法相比较，采用离子色谱法测定固体废弃物浸出液中的无机阴离子，操作简便、快速、准确。

本研究采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪配置新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A，结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境废弃中水溶性阴离子进行测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足固体废弃物中 7 种水溶性阴离子的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 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 NaHCO₃, 0.6 mmol/L Na₂CO₃
流 速 : 1 mL/min 柱 温 : 30°C
进 样 体 积 : 25 μL 洗 脱 方 式 : 等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取7种水溶性阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 对照品适量，用水稀释成 $0.1\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.2\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.5\ \mu\text{g/mL}$ 、 $0.8\ \mu\text{g/mL}$ 、 $1\ \mu\text{g/mL}$ 、 $2\ \mu\text{g/mL}$ 、 $5\ \mu\text{g/mL}$ 、 $8\ \mu\text{g/mL}$ 、 $10\ \mu\text{g/mL}$ 不同浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液：某检测公司参照GB 5085.3-2007《危险废弃物鉴别标准固体废弃物水溶性阴离子的检测标准》进行制备样品，记为UNK；由于样品UNK中 Cl^- 含量过高，因此取UNK样品适量，用水稀释20倍，即为UNK (f=20)，待分析。

3. 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。

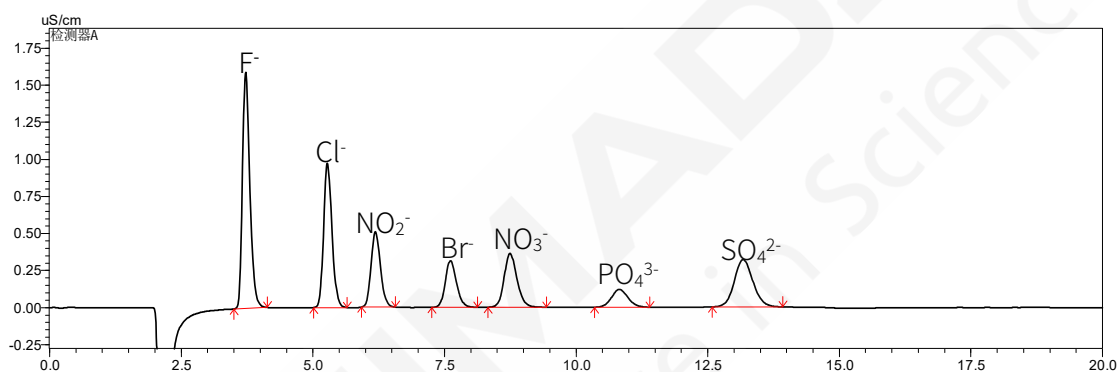


图 1. 对照品溶液色谱图 ($1\ \mu\text{g/mL}$)

3.2 专属性试验

取空白溶剂 $25\ \mu\text{L}$ 进行测定，色谱图如图2所示。空白溶剂 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

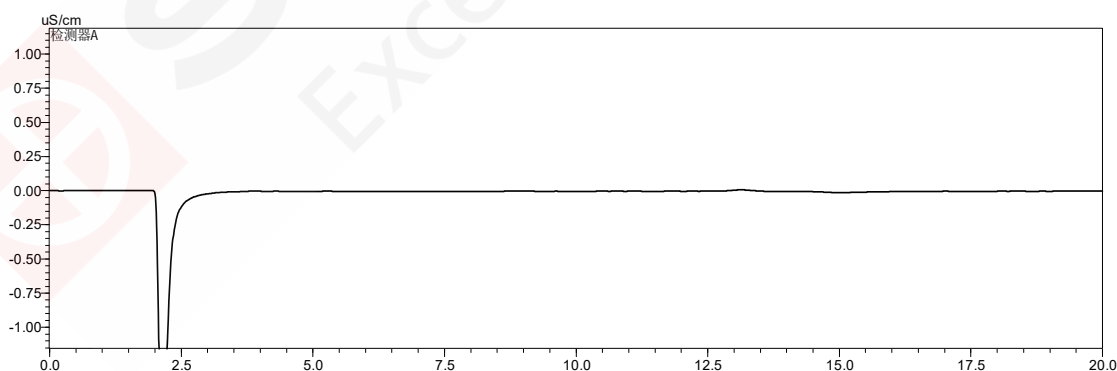


图 2. 空白溶剂色谱图

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种水溶性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 $0.1\text{--}10\ \mu\text{g/mL}$ 范围内，线性良好，线性相关系数均 >0.999 ，准确度在 $92.0\text{--}116.4\%$ 之间，线性方程、相关系数见表1。

表 1.7 种水溶性阴离子标准曲线参数 (线性回归)

序号	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	F ⁻	0.1-10	Y=17343.9X-469.475	93.1-115.8	0.9996
2	Cl ⁻	0.1-10	Y=11608.0X-147.647	93.8-111.2	0.9996
3	NO ₂ ⁻	0.1-10	Y=6848.16X-204.185	95.5-110.2	0.9998
4	Br ⁻	0.1-10	Y=4937.26X-81.1288	96.5-106.1	0.9999
5	NO ₃ ⁻	0.1-10	Y=6540.15X-105.901	96.6-106.0	0.9999
6	PO ₄ ³⁻	0.1-10	Y=3132.73X-235.791	92.0-116.4	0.9994
7	SO ₄ ²⁻	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 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 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。

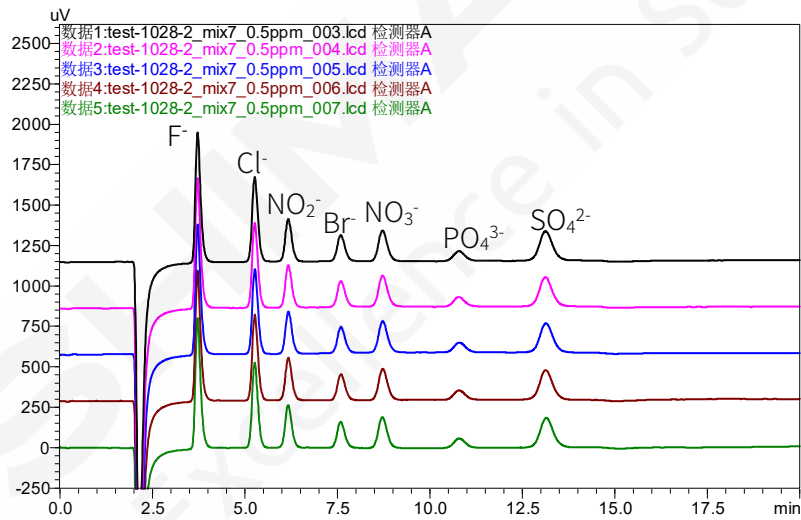


图 3. 对照品溶液(0.5 $\mu\text{g/mL}$)重复性色谱图 (n=6)

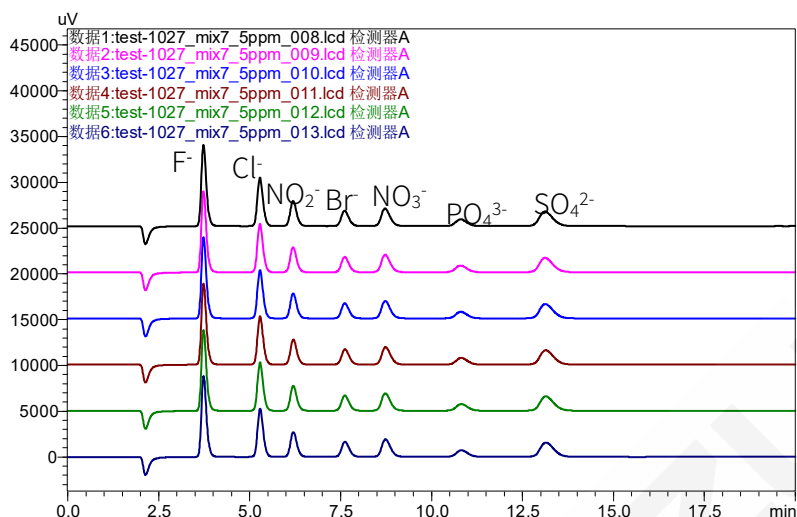


图 4. 对照品溶液(5 µg/mL)重复性色谱图 (n=6)

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 ⁻	0.04	0.41	0.04	0.07
2	Cl ⁻	0.04	0.64	0.04	0.07
3	NO ₂ ⁻	0.04	0.30	0.05	0.08
4	Br ⁻	0.03	0.79	0.05	0.17
5	NO ₃ ⁻	0.03	1.50	0.06	0.27
6	PO ₄ ³⁻	0.06	3.08	0.08	0.17
7	SO ₄ ²⁻	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=20) 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。

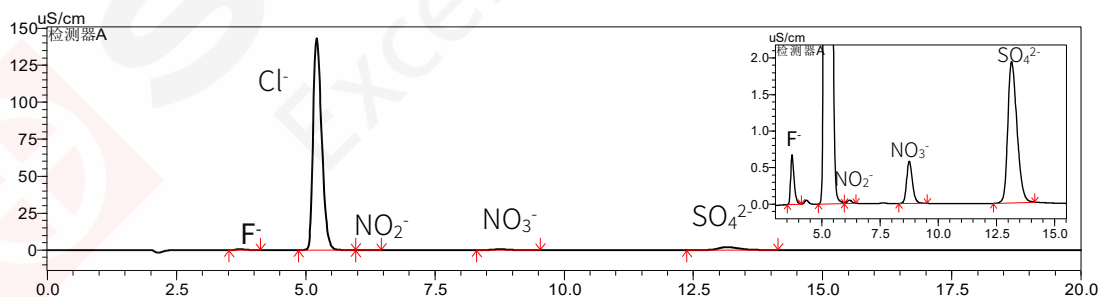


图 5. 供试品溶液 UNK 色谱图

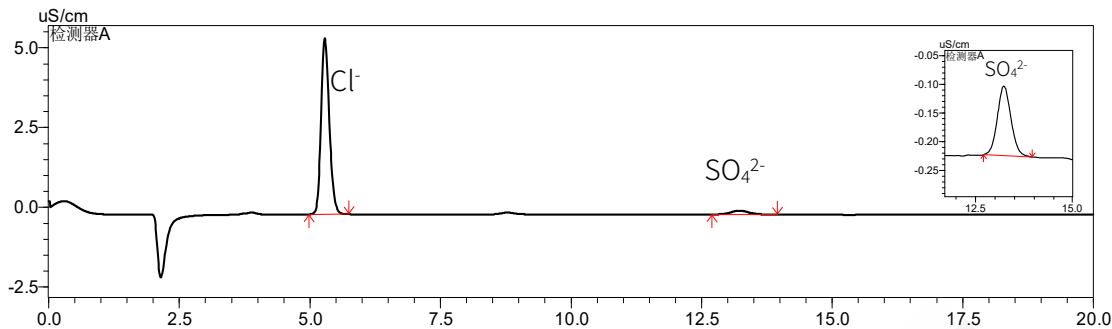


图 6. 供试品溶液 UNK (f=20) 色谱图

表 3. 供试品溶液测试结果

样品名称	7 种水溶性阴离子含量 (μg/mL)						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
UNK	0.437	-	0.123	N.D.	1.549	N.D.	6.537.
UNK(f=20)	N.D.	5.241	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.341

注：N.D. 表示未检出，样品中 Cl⁻含量过高，采用稀释 20 倍后定量。

3.6 回收率试验

在样品 UNK、UNK (f=20) 中添加 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 标样，配制 1 μg/mL 的样品，进行加标回收试验。经测试 7 种水溶性阴离子的回收率在 84%-116.2% 之间，色谱图如图 7、图 8 所示。

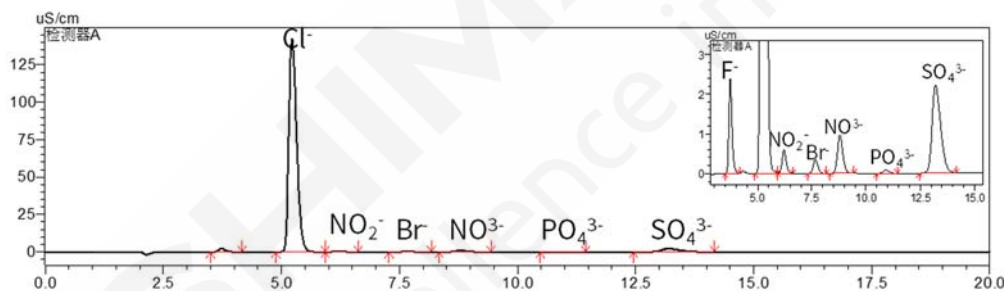


图 7. 1 μg/mL UNK 色谱图

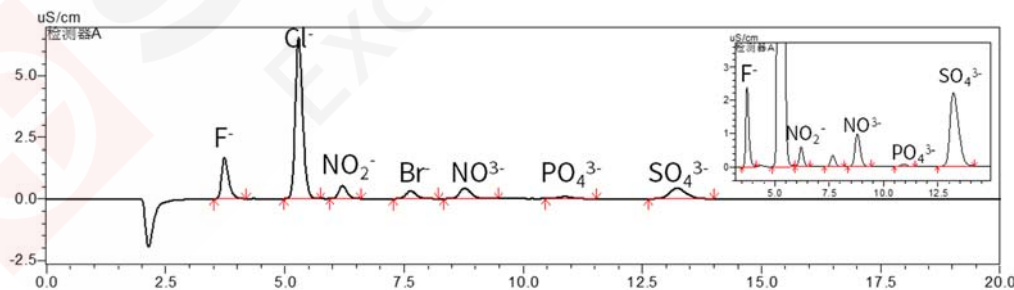


图 8. 1 μg/mL UNK (f=20) 色谱图

表 4. 供试品溶液测试结果

样品名称	7 种水溶性阴离子回收率 (加标浓度: 1 μg/mL)						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
UNK	98.6%	-	101%	105.5%	101.2%	84%	95.2%
UNK(f=20)	102.7%	96.5%	99.6%	100.7%	116.2%	85.6%	98%

4. 结论

本研究采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪配置新款阴离子膜抑制器 ICDS-40A，结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境废弃中水溶性阴离子进行测定。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⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻测定要求，本色谱系统可用于对固体废弃物浸出液中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻含量测定，供相关检测人员参考。





本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
B座12层
邮政编码: 610063
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座
邮政编码: 400010
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C
邮政编码: 518040
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知