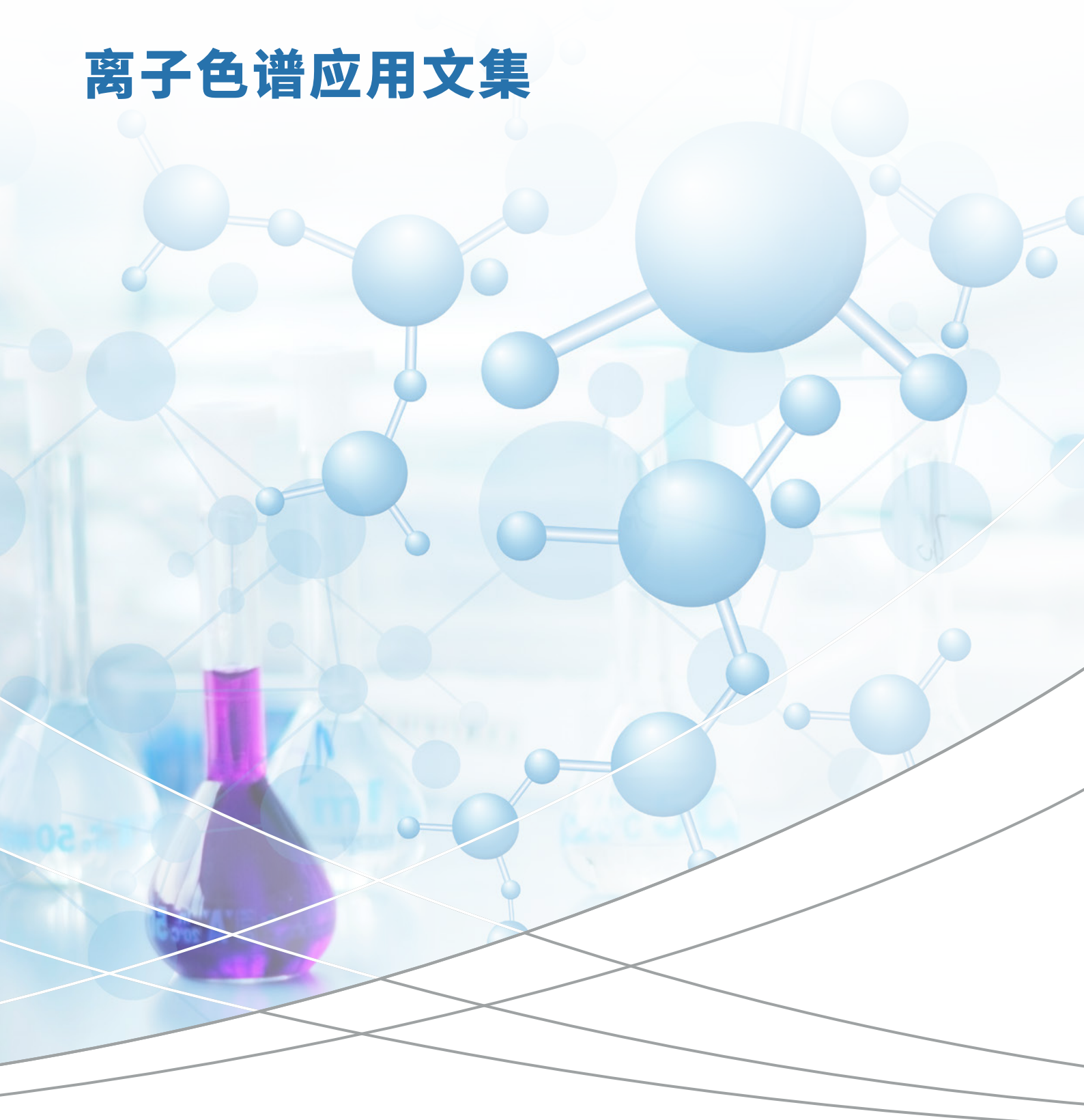


# 离子色谱应用文集



# 前言

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，主要应用于阴、阳离子的分析。离子色谱的分离机理主要是离子交换，有三种分离方式，分别为高效离子交换色谱、离子排斥色谱和离子对色谱。离子交换分离基于流动相中溶质离子（样品离子）与固定相上的离子交换基团之间发生的离子交换，主要用于有机和无机阴、阳离子的分离；离子排斥色谱基于 Donnan 排斥作用，是利用溶质和固定相之间的非离子性相互作用进行分离的。它主要用于无机弱酸和有机酸的分离，也可以用于醇类、醛类、氨基酸和糖类的分离；离子对色谱的分离机理是吸附，分离的选择性主要由流动相决定，适用于表面活性阴离子和阳离子以及金属络合物的分离。离子色谱法不仅易于操作，同时选择性也比较强，在运用离子色谱法的时候能够灵活的分析特定物质，分析方法周期短、准确度高。更为重要的是，在同一时间之内，离子色谱法能够同时快速地检测多种不同离子，同时环保性能高、抗干扰能力强。离子色谱法作为近几十年来发展最快的技术之一，已广泛应用于环境、医疗、水质、生物制药等诸多领域。

HIC-ESP、Essentia IC-16 是岛津全新推出的两款连续再生膜抑制型离子色谱仪，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，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、检测线性好等特点。

为增进用户对岛津两款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《离子色谱仪应用文集》。本册文集中应用案例包含环境监测、食品安全、药物分析、工业制造等行业，为相关领域的客户提供参考。

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

前 言.....	1
<b>第一章 离子色谱仪系统介绍.....</b>	<b>4</b>
一、离子色谱.....	4
二、岛津离子色谱系统.....	4
<b>第二章 离子色谱应用数据集.....</b>	<b>7</b>
<b>一、环境检测领域中的应用.....</b>	<b>7</b>
离子色谱法测定水质中无机阴离子的含量.....	8
离子色谱法测定水质中亚硫酸根离子的含量.....	14
离子色谱法测定再生水水质中的无机阴离子.....	17
离子色谱法测定环境空气中氯化氢的含量.....	21
离子色谱法检测考古样品残留物中的 7 种阴离子.....	25
离子色谱法测定博物馆空气中短链脂肪酸.....	30
离子色谱法检测空气细颗粒物中六种阴离子.....	33
离子色谱法测定固体废弃物中水溶性阴离子的含量.....	39
<b>二、食品领域中的应用.....</b>	<b>45</b>
离子色谱法检测酱油中亚硝酸根、硝酸根离子的含量.....	46
离子色谱法测定乳制品中硫氰酸根离子含量.....	50
离子色谱法测定生活饮用水中的无机非金属指标.....	54
离子色谱-紫外检测法测定饮用天然矿泉水中的 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{I}^-$ .....	58
离子色谱法测定生活饮用水中氯酸盐、亚氯酸盐的含量.....	62
离子色谱法检测水中三种消毒副产物.....	66
<b>三、药物分析中的应用.....</b>	<b>70</b>
离子色谱法测定羧甲淀粉钠中的氯乙酸.....	71
离子色谱法测定甲硝唑氯化钠注射液中的亚硝酸盐.....	74
离子色谱法定量分析丁酸氯维地平中的哌啶.....	78
离子色谱测定门冬氨酸钾镁注射液中门冬氨酸钾和门冬氨酸镁的含量.....	81
离子色谱法测定葡萄糖酸钙锌口服溶液中葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸、葡萄糖酸钙的含量.....	86

<b>四、工业分析中的应用.....</b>	<b>90</b>
离子色谱测定碳酸锂中的硫酸根离子含量.....	91
离子色谱法定量分析锂电池电解液中 3 种锂盐及 1 种酸酐类添加剂 .....	94
离子色谱法测定橡胶中总硫的含量 .....	98
离子色谱法定量分析工业用甲醇中铵离子.....	101



# 第一章 离子色谱仪系统介绍

## 一、离子色谱

离子色谱(Ion Chromatography, IC)是高效液相色谱中的一项重要技术,是一种用于测定常规离子的色谱分离分析方法。该方法由三个主要部分组成(离子交换色谱法为例):(1)离子分析柱,根据不同保留性分离待测物;(2)抑制系统,降低流动相的电导率;(3)检测器,用于检测分析物离子。阴离子分析物在阴离子色谱柱上分离,阳离子分析物在阳离子色谱柱上分离。首先,采用低容量的离子交换分析柱进行分离,目标离子与淋洗液中的离子竞争固定相上的电荷位点,固定相分析柱上的离子交换位点被目标离子置换,并被固定相暂时保留,流动相中的离子又把被保留的目标离子置换出来,洗脱出分析柱,实现分离。其次,在分析柱后串联使用抑制器,以减少流动相背景电解质对电导率的影响,但仍然保持柱流出物作为电解质,从而可以通过电导率进行灵敏度检测。离子色谱分析时间短、进样体积小、灵敏度和选择性高,是测定复杂混合物中分析物离子的有效方法,特别是采用抑制电导法检测,分析物可应用于在其他检测方法中不具备适用范围的情况,通常应用于水质、环境、食品和医药分析。

## 二、岛津离子色谱系统

### 1、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,可提供 SUS 和惰性系统两种类型的系统选择,如图 1 所示,惰性系统采用惰性化材质输液泵及管路,如 PEEK 等耐酸碱材质,在多数情况下,能更好地满足各种分析要求;非惰性系统,基于金属(SUS)材质,经惰性化处理后,具有良好的液体流动稳定性,可用于常规离子分析。

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。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),缩小内部容量,可有效抑制峰扩散,实现更高效率和更稳定的抑制结果。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,提高如氟离子等保留时间短成分的灵敏度,并改善与水负峰之间的分离,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,采用“电渗析”同时执行分析和再生,缩短分析周期,实现连续再生,并提高分析时间的灵活性。抑制器可将检测器废液作为再生液利用,避免使用对环境负荷高的硫酸等再生液,绿色安全。第四,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

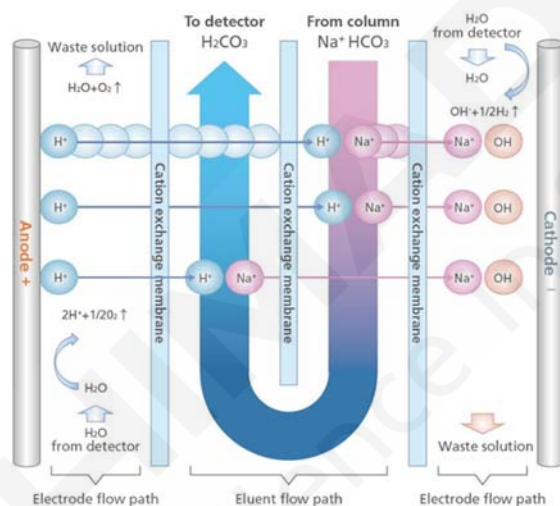


图 2. ICDS-40A 结构示意图

## 2、Essentia IC-16

Essentia IC-16 离子色谱仪是利用创新的膜式抑制器, 使用酸性或碱性流动相, 离子交换树脂为固定相对离子性物质进行分离, 用电导检测器或紫外可见检测器连续检测流出物电导变化或紫外吸收变化的一种色谱定性、定量分析的装置。

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, 根据具体需求扩展的一款适用于阴阳离子分析的连续再生膜抑制型离子色谱仪。对输液泵、自动进样器以及柱温箱等进行了惰性化处理, 该离子色谱仪可以完美的应对强酸与强碱, 具有以下特点:

- 1、优秀的流量稳定性: LC-16i 具有超高的流量精密度, 精密度低至 0.06%RSD (n=6), 保障样品分析高重现性;
- 2、惰性化流路: 从试剂瓶直到检测器, 全流路惰性化处理。适用于 pH 1~14 的全 pH

范围；

3、抑制器适用范围广：可以市场上主流多款抑制器搭配使用，兼顾阴阳离子检测，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。另外阴离子分析系统，支持碳酸根、氢氧根体系淋洗液，具有丰富强大产品功能；

4、方便实用的专用软件：离子色谱 OLE 软件 IC Analysis Assist(如图 4 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。

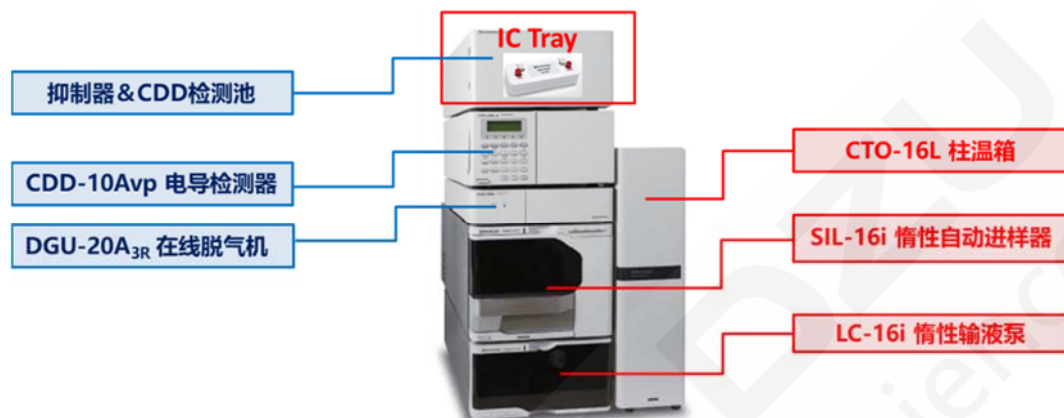


图 3. Essentia IC-16 系统

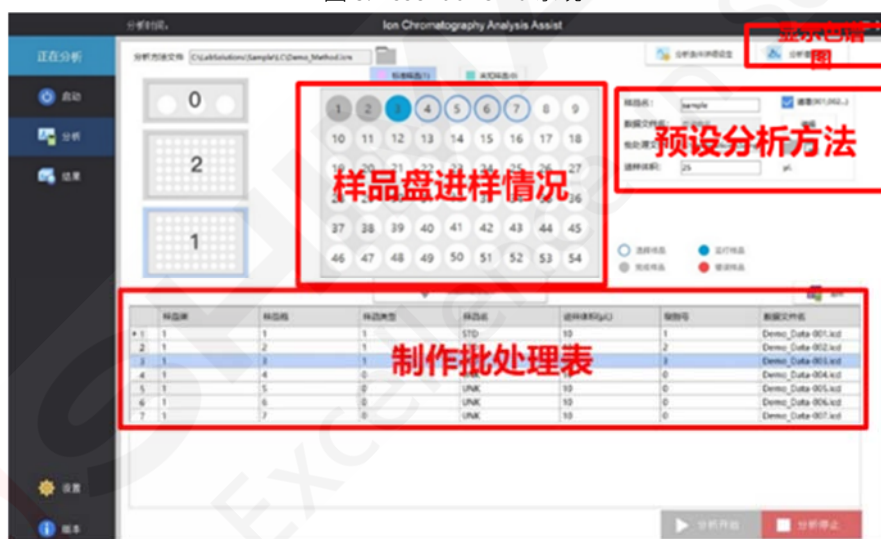


图 4. IC Analysis Assist 操作界面

## 第二章 离子色谱应用数据集

### 一、环境检测领域中的应用

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，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，目前这种方法已经被广泛应用在了对水质、大气、固体废弃物的检测当中。

离子色谱在水环境监测中的应用。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，离子色谱测试分析中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。

离子色谱在大气环境监测中的应用。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。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。

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。本章内容主要介绍 HIC-ESP、Essentia IC-16 对环境水质、空气、固体废弃物的监测，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<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 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。

## 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 NaHCO<sub>3</sub>， 0.6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

流 速 : 1 mL/min

柱 温 : 30°C

进 样 体 积 : 25  $\mu$ L

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  $\mu$ g/mL、0.2  $\mu$ g/mL、0.5  $\mu$ g/mL、0.8  $\mu$ g/mL、1  $\mu$ g/mL、2  $\mu$ g/mL、5  $\mu$ g/mL、8  $\mu$ g/mL、10  $\mu$ 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。

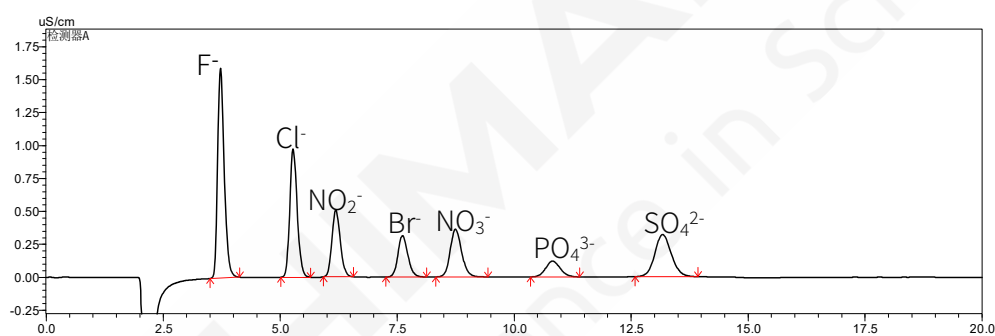


图 1. 对照品溶液色谱图 (1  $\mu$ g/mL)

### 3.2 专属性试验

取空白溶剂25  $\mu$ 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。

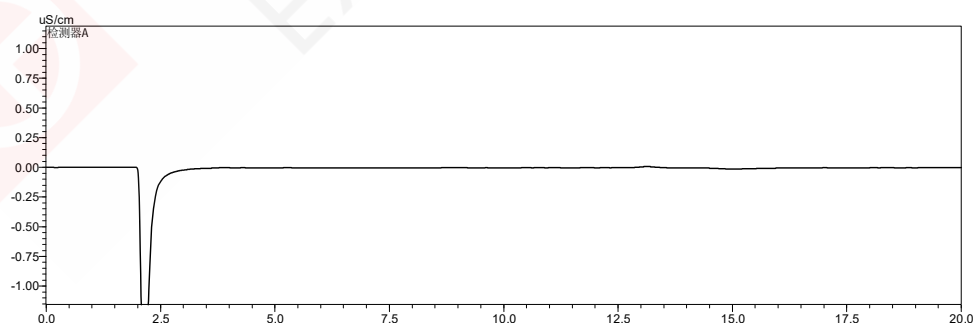


图 2. 空白溶剂色谱图

### 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0.1-10  $\mu$ g/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 ( $\mu\text{g/mL}$ )	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  $\mu\text{g/mL}$ 、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。

表 2. 精密度试验结果

序号	化合物	RSD% (0.5 $\mu\text{g/mL}$ )		RSD% (5 $\mu\text{g/mL}$ )	
		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

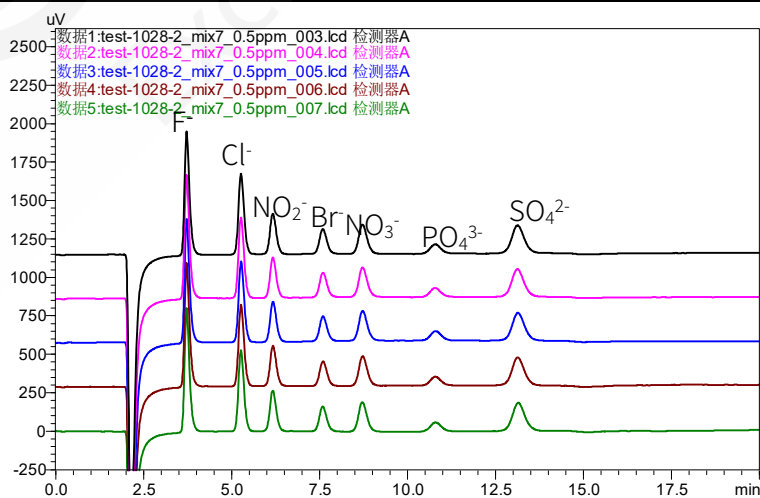


图 3. 对照品溶液(0.5  $\mu\text{g/mL}$ )重复性色谱图 (n=6)

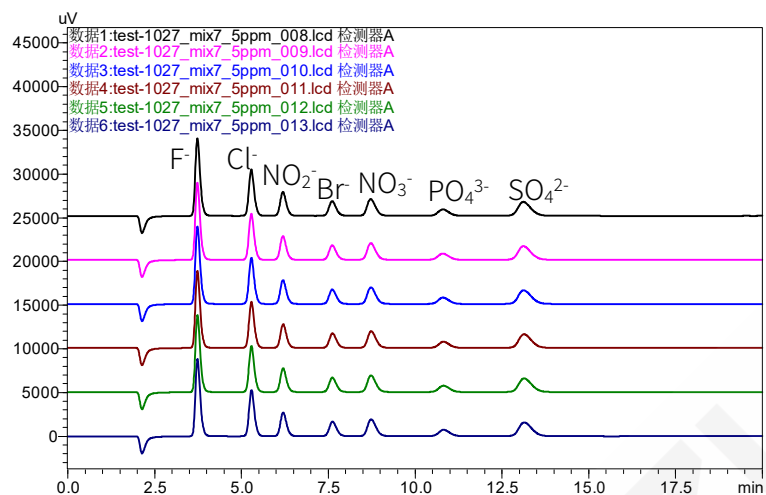


图 4. 对照品溶液(5 µg/mL)重复性色谱图 (n=6)

### 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。

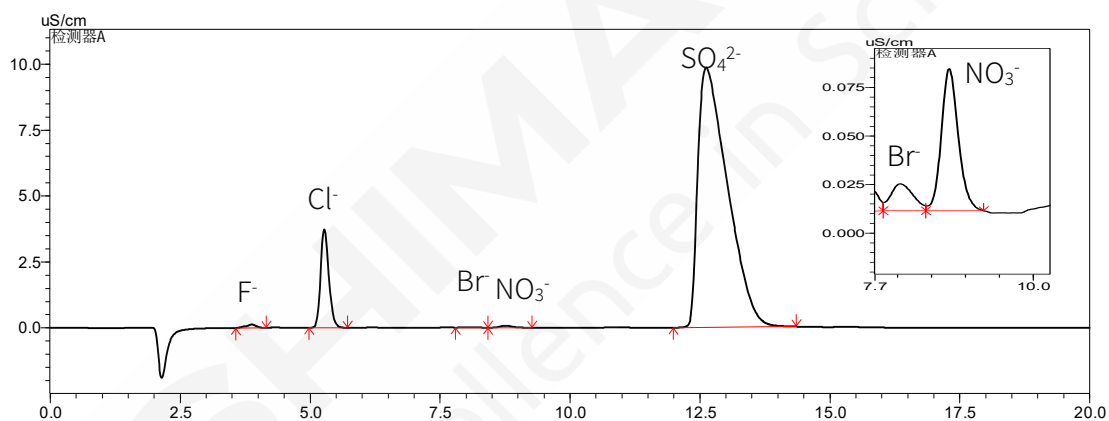


图 5. 供试品溶液 UNK 色谱图

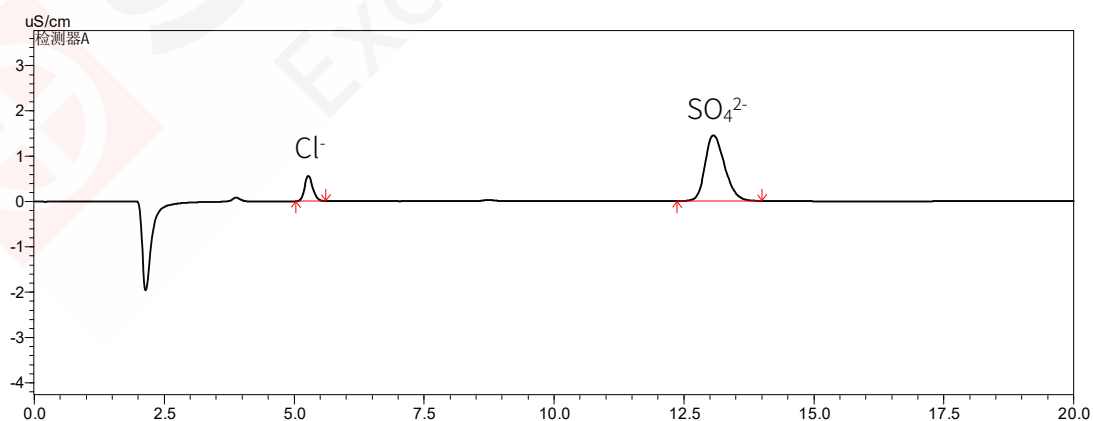


图 6. 供试品溶液 UNK (f=10) 色谱图

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 <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。

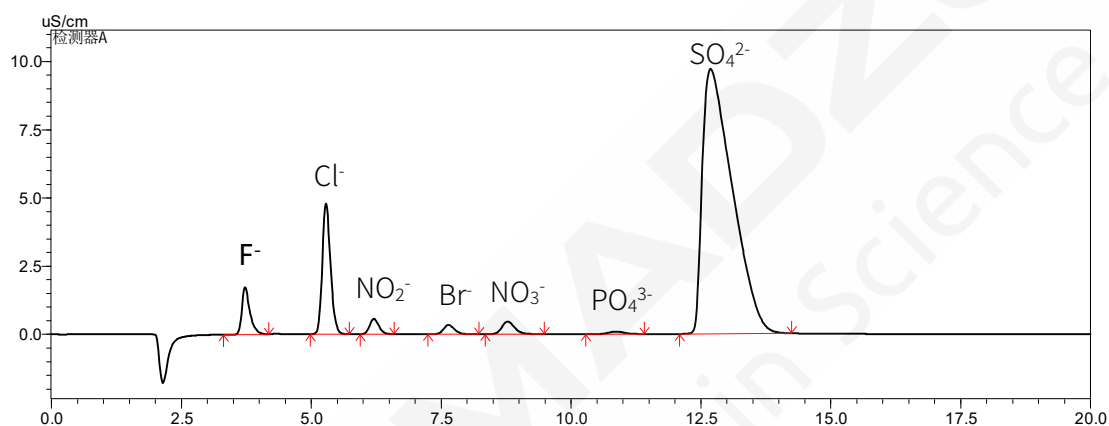


图 7. 1 µg/mL UNK 色谱图

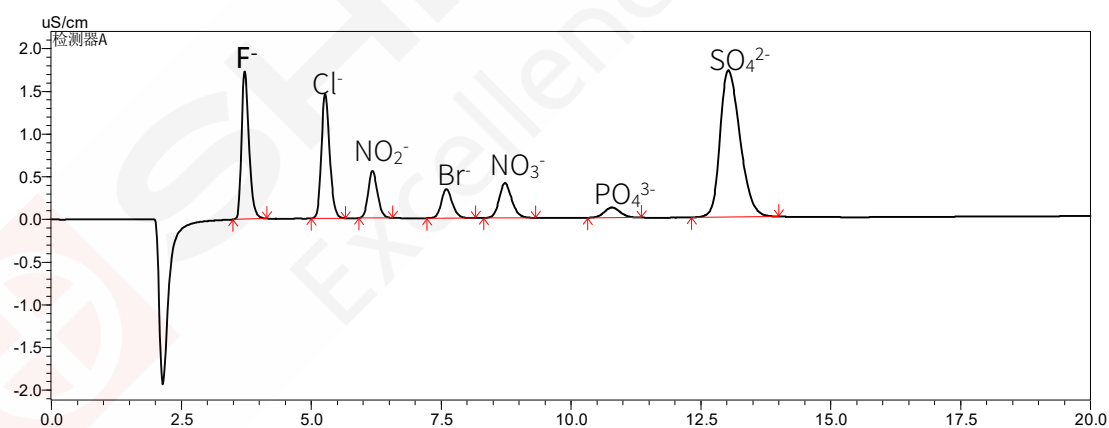


图 8. 1 µg/mL UNK (f=10) 色谱图

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%

#### 4. 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。



# 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  $\text{SO}_3^{2-}$  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， $\text{SO}_3^{2-}$  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  $\text{SO}_3^{2-}$  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  $\text{SO}_3^{2-}$

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  $\text{sp}^3$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{SO}_3^{2-}$  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  $\text{SO}_3^{2-}$  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  $\text{SO}_3^{2-}$  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× 4.0 mm I.D., 9  $\mu\text{m}$ , P/N: 227-31020-06 岛津 (上海) 实验器材有限公司)

流 动 相 : 12 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ , 1.2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

流 速 : 1 mL/min 柱 温 : 30°C

进 样 体 积 : 25  $\mu\text{L}$  洗 脱 方 式 : 等度洗脱

## 2. 样品前处理

对照品溶液的制备:取 $\text{SO}_3^{2-}$ 对照品适量,加入0.1%甲醛进行固定,用水稀释成 $0.5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $1\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $2.5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $8\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 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。

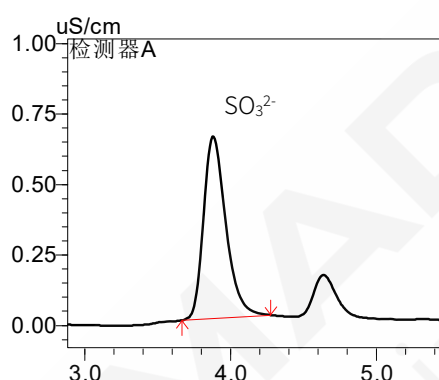


图 1. 对照品溶液色谱图 ( $5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ )

### 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 $\text{SO}_3^{2-}$ 出峰位置无明显色谱峰,不干扰含量测定。

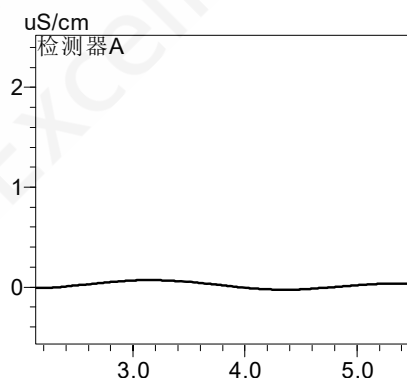


图 2. 空白溶剂色谱图

### 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 $\text{SO}_3^{2-}$ 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 $0.5\text{--}10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,线性良好,线性相关系数均 $>0.9999$ ,准确度在 $99.4\text{--}101.8\%$ 之间,线性方程、相关系数见表1。

表 1. SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	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 <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	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 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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 <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	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 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。

## 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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量进行测定。实验结果显示：F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>是水质评价的一项重要指示，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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</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

脱气机 : DGU-20A3

自动进样器 : SIL-20AC<sub>XR</sub>

抑制器 : 盛瀚 SHY-A-6

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：Shim-pack IC-SA2 (250 mm x 4.0 mm I.D., 9  $\mu$ 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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  $\mu$ g/mL 的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的单标储备液, 并稀释成系列浓度的混标溶液, 其中 F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度为 0.1、0.2、0.5、1、2  $\mu$ g/mL, Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度为 0.5、1、2.5、5、10  $\mu$ g/mL。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准谱图及标准曲线

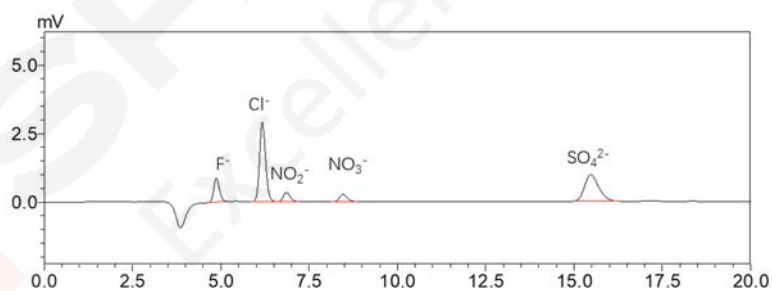


图 1. 五种阴离子混标溶液色谱图

(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度分别为 0.5、2.5、0.5、0.5、2.5  $\mu$ g/mL)

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。

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 <sup>-</sup>	0.1~2.0	Y = (15175.6)X + (-96.4081)	0.999	96.4-102.7
2	Cl <sup>-</sup>	0.5~10.0	Y = (10962.0)X + (-144.590)	0.999	95.1-104.9
3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5~10.0	Y = (8224.60)X + (1179.58)	0.999	95.4-103.5
4	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1~2.0	Y = (7686.42)X + (-75.6648)	0.999	96.7-101.8
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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重复性和灵敏度

No.	测试离子	保留时间 RSD(%)	面积 RSD(%)	检出限(μg/mL)	定量限(μg/mL)
1	F <sup>-</sup>	0.05	0.33	0.005	0.015
2	Cl <sup>-</sup>	0.06	0.33	0.007	0.022
3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.17	1.04	0.017	0.050
4	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.07	0.69	0.011	0.033
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.09	0.50	0.012	0.036

## 2.3 检出限和定量限

对低点混合标准溶液(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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。

## 2.4 实际样品分析

取再生水水样进行检测, F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>可直接测定。Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度超过线性范围,对其进一步稀释15倍后再进行测定。再生水水样中五种阴离子含量见表3。

表 3 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 <sup>-</sup>	0.404	1	0.404
2	Cl <sup>-</sup>	1.463	15	21.945
3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.221	15	48.315
4	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.00	1	0
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	0.1	109.0	2.75	1.0	106.7	1.37
2	Cl <sup>-</sup>	0.5	110.5	0.93	5.0	114.1	0.99
3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	113.1	3.71	5.0	92.3	0.90
4	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1	95.3	2.64	1.0	112.5	0.81
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>提供准确、有效的检测方法。

# 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<sup>-</sup>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 NaHCO<sub>3</sub>, 0.6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

流 速 : 1 mL/min

柱 温 : 30°C

进 样 体 积 : 25  $\mu$ L

洗 脱 方 式 : 等度洗脱

## 2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取Cl<sup>-</sup>离子对照品适量，用水稀释成0.1  $\mu$ g/mL、0.2  $\mu$ g/mL、0.5  $\mu$ g/mL、1  $\mu$ g/mL、5  $\mu$ g/mL、10  $\mu$ g/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。

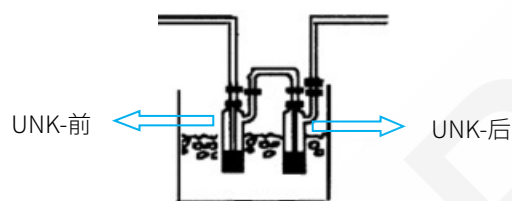


图 1. 采样装置示意图

## 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。

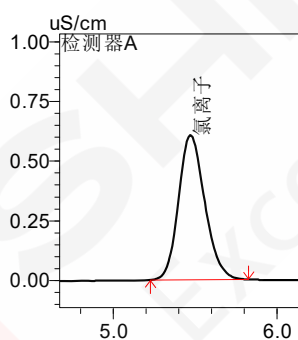


图 2 对照品溶液色谱图 (0.5  $\mu$ g/mL)

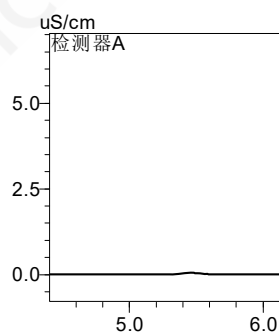


图 3. 空白溶剂色谱图

### 3.2 专属性试验

取空白溶剂25  $\mu$ L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。

### 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  $\mu$ g/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 ( $\mu\text{g/mL}$ )	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	$\text{Cl}^-$	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  $\mu\text{g/mL}$ 、0.5  $\mu\text{g/mL}$ 、10  $\mu\text{g/mL}$  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 4 所示。表 2 结果显示, 目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02%-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。

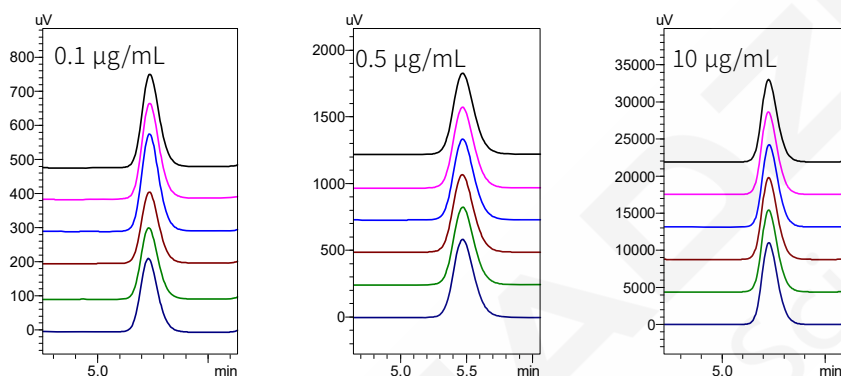


图 4. 对照品溶液重复性色谱图 (n=6)

表 2. 精密度试验结果

序号	化合物	RSD% (0.1 $\mu\text{g/mL}$ )		RSD% (0.5 $\mu\text{g/mL}$ )		RSD% (10 $\mu\text{g/mL}$ )	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	$\text{Cl}^-$	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 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$  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 $\mu\text{g/mL}$	加标浓度: 0.5 $\mu\text{g/mL}$	加标浓度: 1 $\mu\text{g/mL}$
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。



# 离子色谱法检测考古样品残留物中的 7 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考古样品残留物中 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> 七种阴离子的方法。七种阴离子在 0.05~15 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。七种浓度为 0.5 mg/L 的阴离子平行分析 6 次, 保留时间 RSD 范围为 0.13%~0.29%, 峰面积 RSD 范围为 0.08%~1.67%, 重复性良好。七种阴离子的检出限为 0.0004~0.0221 mg/L, 定量限为 0.0014~0.0737 mg/L, 灵敏度良好。考古样品残留物添加 0.25 和 2 mg/L 七种阴离子, 回收率为 86.9%~112.6%, 结果表明方法可靠。

**关键词:** 离子色谱 考古样品残留物 阴离子

近年来, 离子色谱法在出土文物及其附着物中易溶盐含量的分析测试中被广泛应用。其快速、灵敏、准确的特点有利于文物保护工作者对出土文物病害成因和以后保存环境改善等的分析研究工作。通过离子色谱测定文物保存环境及附着物中的阴阳离子, 可确定盐的种类和含量, 研究文物病害产生的机理, 为文物保存环境的改善提供依据, 同时使文物得到更好的保护和有效的修复。此外, 通过对文物附着物的阴阳离

子测定可以帮助掌握残留物的具体性质, 为推断出土文物的具体功能提供科学的参考依据。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统配备抑制型电导检测器快速检测考古样品残留物中 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> 七种阴离子的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好, 灵敏度高, 可用于考古样品残留物中阴离子的检测。

## 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<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> 七种阴离子储备液: 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-20A<sub>3</sub> 在线脱气

机, SIL-20AC<sub>xR</sub> 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-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 : 1.2 mL/min 柱 温 : 45°C

进 样 体 积 : 50 μL 洗 脱 方 式 : 等度洗脱

检 测 器 : 电导检测器 抑 制 器 : 阴离子电化学自再生膜抑制器

检测器温度 : 48°C 响 应 : 1.0 sec

## 1.3 样品处理

### 1.3.1 标准溶液的配制

取 7 种阴离子标准品储备液, 用超纯水稀释, 配制成浓度为 0.05、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、及 15.0 mg/L 的系列标准溶液, 于 4°C 冰箱中存放。

### 1.3.2 考古残留物的制备

考古残留物离心后取上清, 过 0.22 μm 的滤膜, 去离子水稀释 100 倍, 上机测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准谱图及标准曲线

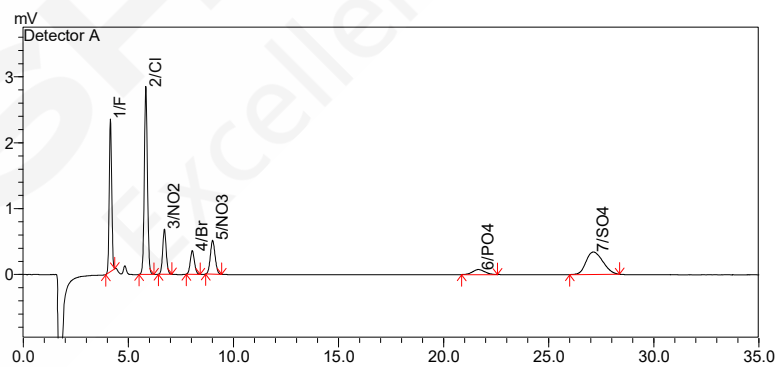


图 1. 七种阴离子 0.5 mg/L 标准溶液色谱图

浓度为 0.5 mg/L 的七种阴离子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, 七种阴离子在 0.05~15 mg/L 的浓度范围内, 线性相关性良好, 线性相关系数 R 均高于 0.99。

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
1	F <sup>-</sup>	0.05~15	Y = (38563.8)X + (780.532)	0.9968
2	Cl <sup>-</sup>	0.05~15	Y = (63318.7)X + (2268.67)	0.9918
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.05~15	Y = (17295.5)X + (-160.856)	0.9987
4	Br <sup>-</sup>	0.05~15	Y = (10448.5)X + (-162.955)	0.9995
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.05~15	Y = (15490.1)X + (1053.00)	0.9963
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.05~15	Y = (6503.63)X + (105.041)	0.9997
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.05~15	Y = (34986.4)X + (1980.27)	0.9967

## 2.2 重复性考察

对浓度为0.5 mg/L的七种阴离子标准样品进行6次重复性实验，其中保留时间RSD范围为0.13%~0.29%，峰面积RSD范围为0.08%~1.67%，重复性良好，汇总如表2所示。

表2. 0.5 mg/L 标准样品的保留时间和峰面积的重复性

阴离子种类	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>
保留时间RSD (%)	0.13	0.14	0.14	0.15	0.15	0.29	0.29
峰面积RSD (%)	0.15	0.08	0.14	0.30	0.18	1.47	1.67

## 2.3 检出限和定量限

对浓度为 0.05 mg/L 的七种阴离子标准样品溶液进样分析，由信噪比计算各目标组份仪器的检出限及定量限 (LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10)，结果如表 3 所示。

表3. 七种阴离子的检出限和定量限

No.	名称	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	F <sup>-</sup>	0.0006	0.0020
2	Cl <sup>-</sup>	0.0004	0.0014
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.0035	0.0116
4	Br <sup>-</sup>	0.0075	0.0248
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0019	0.0063
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0221	0.0737
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0031	0.0102

## 2.4 回收率

按照1.3.2所述步骤处理考古残留物样品，检测其中七种阴离子的含量。加标浓度分别为 0.25 mg/L与2 mg/L，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，7种阴离子的加标回收率在86.9%~112.6%之间。

表4. 考古样品加标不同浓度回收率结果 (n=6)

No.	名称	加标浓度(mg/L)	加标回收率 (%)			回收率均值
			重复1	重复2	重复3	
1	F <sup>-</sup>	0.25	86.0	86.4	88.4	86.9
		2	99.0	100.8	100.4	100.0
2	Cl <sup>-</sup>	0.25	89.2	90.0	90.0	89.7
		2	95.6	97.1	96.3	96.3
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.25	91.6	91.6	93.6	92.3
		2	97.5	99.5	99.0	98.7
4	Br <sup>-</sup>	0.25	93.2	94.4	95.6	94.4
		2	97.6	99.3	98.9	98.6
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.25	94.8	95.2	96.8	95.6
		2	113.6	113.6	110.8	112.6
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.25	98.8	104.8	102.4	102.0
		2	94.5	97.2	96.5	96.0
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.25	88.4	88.8	90.8	89.3
		2	100.2	101.7	102.7	101.5

## 2.4 实际样品分析

对考古残留物进行检测。其中 F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 离子未检出， Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度分别为0.183、12.368、0.260、1.876 mg/L。色谱图见图2。

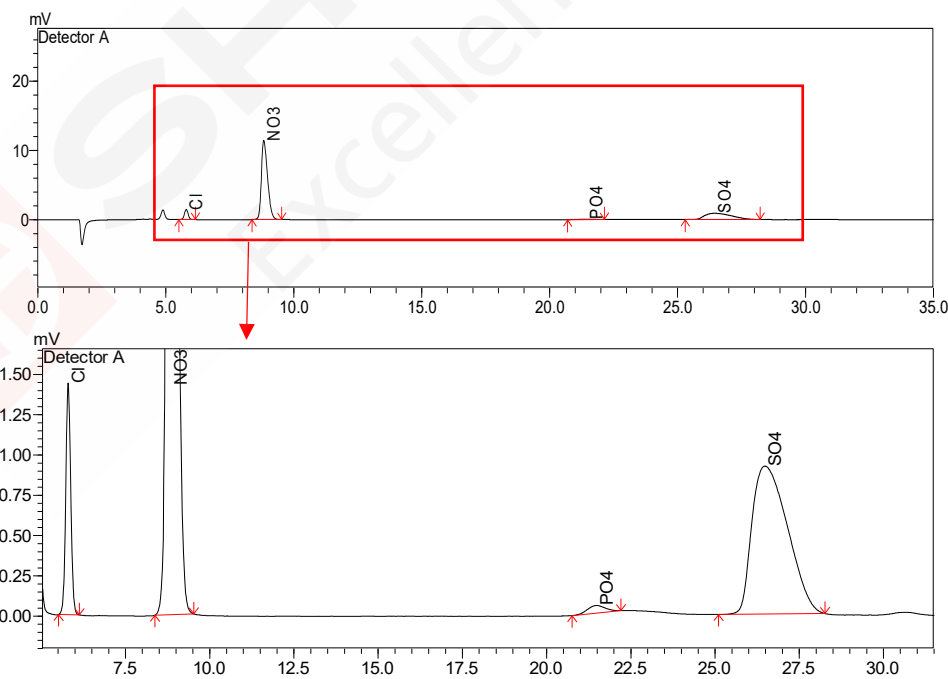


图2. 考古样品残留物色谱图

### 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，建立了一种对考古残留物中阴离子含量的测试方法。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、定量分析考古残留物中的 7 种阴离子提供准确、有效的检测方法。



# 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 $\geq 0.999$ ; 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

色谱柱	: Shodex IC SI-36 4D (150 mm $\times$ 4.0 mm I.D., 3.5 $\mu$ 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 $\mu$ 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 $\mu$ m 滤膜，上机测定。

### 1.4 标准曲线制备

用去离子水配制 10  $\mu$ 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。

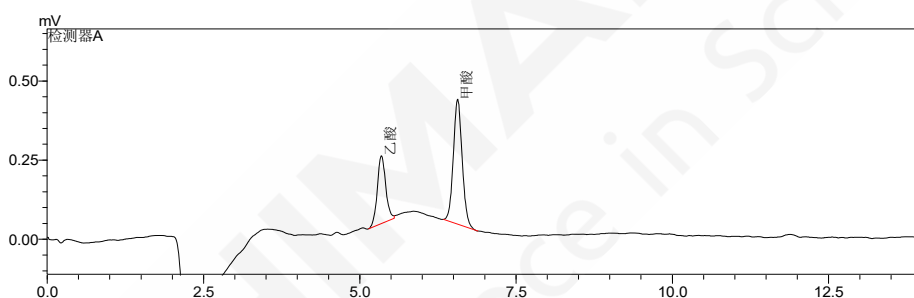


图1. 有机酸混标溶液（甲酸，乙酸浓度为100 ng/mL）色谱图

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。

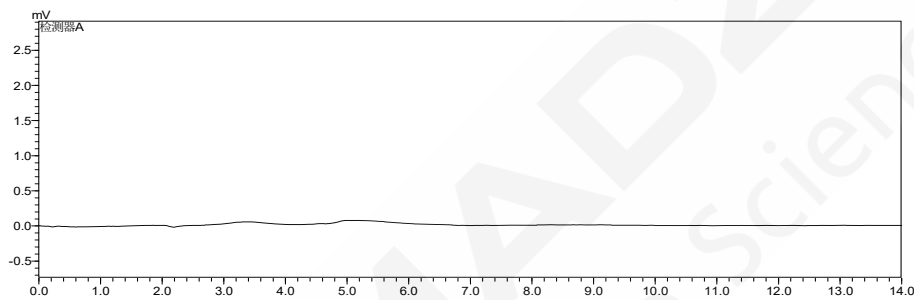


图2. 采样吸收液色谱图

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。

# 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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等六种阴离子的方法。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, 重复性结果显示: 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。

**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<sub>2.5</sub> 是罪魁祸首, 它对空气质量和能见度等有重要的影响。水溶性离子是大气可吸入颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 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。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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。研究表明该地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 仪器

HIC-SP 离子色谱仪, 包括 CBM-20A 系统控制器, LC-20AD<sub>SP</sub> 高精度溶液输送泵, DGU-20A<sub>3</sub> 在线脱气机, SIL-20AC<sub>HT</sub> 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)	柱 温	: 45°C
流 动 相	: 3.6 mmol/L 碳酸钠水溶液	进 样 体 积	: 50 μL
流 速	: 1.0 mL/min	检 测 器	: 电导检测器
洗 脱 方 式	: 等度洗脱	检 测 器 响 应	: 1.0 sec
检测器温度	: 48°C		
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℃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<sub>1.0</sub> 到 PM<sub>2.5</sub> 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℃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。

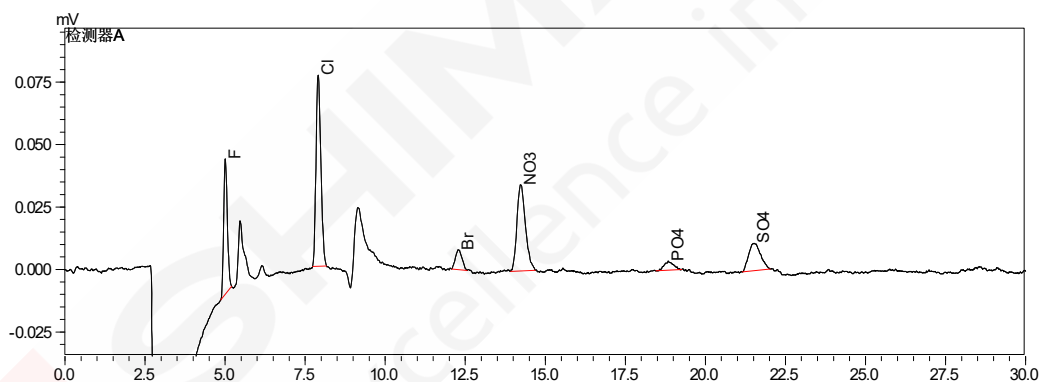


图 2. 六种阴离子 0.008 mg/L 标准溶液色谱图

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	精确度 (%)
1	F <sup>-</sup>	0.008-16	$Y = (64198.6)X + (-290.198)$	0.9995	88.3-113.6
2	Cl <sup>-</sup>	0.008-16	$Y = (48466.7)X + (-7765.41)$	0.9991	82.3-118.8
3	Br <sup>-</sup>	0.016-16	$Y = (17370.0)X + (-79.0539)$	0.9991	80.7-104.3
4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.008-16	$Y = (21830.6)X + (435.806)$	0.9990	86.8-114.4
5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.032-16	$Y = (11034.0)X + (-65.8697)$	0.9995	95.0-118.1
6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.008-16	$Y = (29233.4)X + (-49.3604)$	0.9991	93.2-121.5

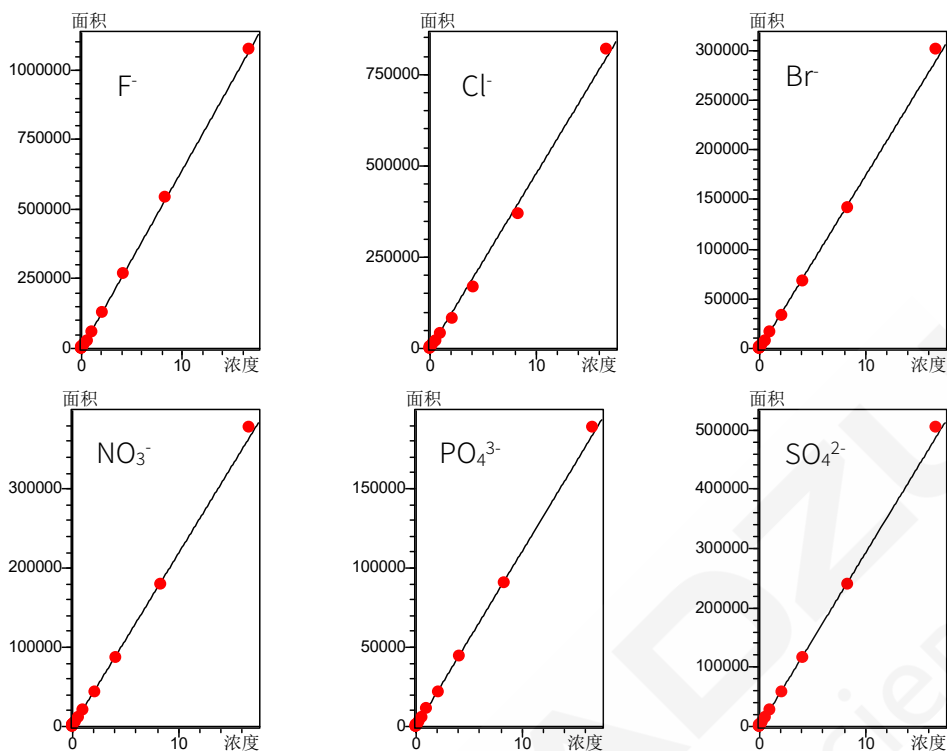


图 3. 六种阴离子的校准曲线

## 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 <sup>-</sup>	0.14	0.19	0.12	0.14
2	Cl <sup>-</sup>	0.09	1.75	0.09	0.14
3	Br <sup>-</sup>	0.11	1.12	0.11	0.19
4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.11	2.17	0.11	0.16
5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.13	1.99	0.03	0.56
6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	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 <sup>-</sup>	194.47	0.0005	0.0016
2	Cl <sup>-</sup>	140.31	0.0008	0.0023
3	Br <sup>-</sup>	27.85	0.0039	0.0120
4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	56.40	0.0018	0.0056
5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	30.38	0.0035	0.0108
6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	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<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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。

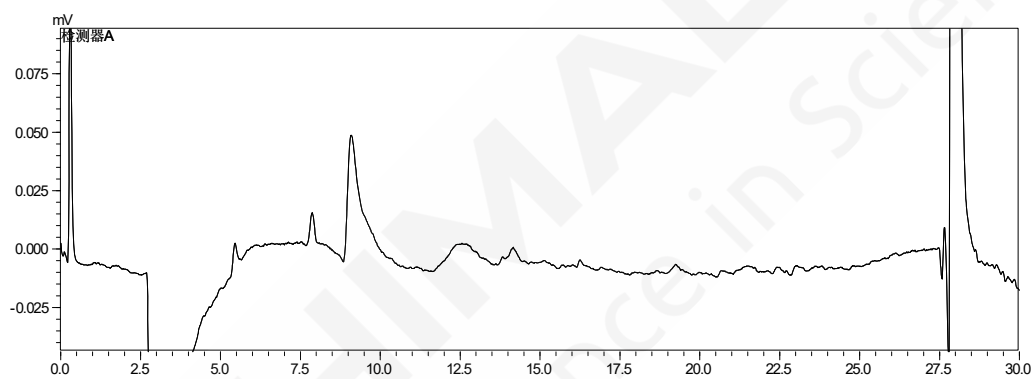


图4. 纯水样品色谱图

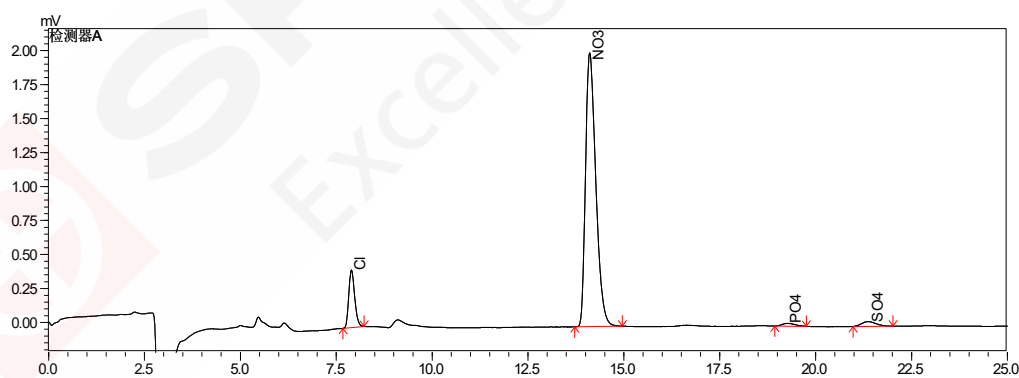


图5. 空白滤膜色谱图

表4. 空气颗粒物样品加标回收率结果 (n=6)

名称	加标浓度 (mg/mL)	回收率 (%)
F <sup>-</sup>	0.333	122.5
	1.66	101.2
	16.6	104.6
Cl <sup>-</sup>	0.333	97.9
	1.66	85.5
	16.6	96.0
Br <sup>-</sup>	0.333	81.7
	1.66	82.5
	16.6	93.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.333	99.1
	1.66	119.9
	16.6	101.3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.333	96.7
	1.66	88.0
	16.6	93.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.333	114.1
	1.66	119.9
	16.6	99.6

## 2.5 实际样品分析

于某地布采样点, 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NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和Cl<sup>-</sup>离子。与气象记录对照, 重污染雾霾天气时, 空气细颗粒物中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的含量显著提升。N/S的最小值为1.00, 最大值为5.32。表明该地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/m<sup>3</sup>)

样品名称	F <sup>-</sup>	Cl <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>
样品1	0.229	9.271	0.052	78.892	0.080	33.019
样品2	0.024	1.351	-----	11.817	0.023	4.209
样品3	0.036	4.531	0.019	25.134	0.043	4.727
样品4	-----	0.117	-----	2.374	-----	1.076
样品5	0.011	0.842	-----	3.993	0.019	1.978
样品6	-----	0.440	-----	27.984	0.033	8.058
样品7	-----	0.168	-----	11.562	0.044	11.512
样品8	0.013	0.182	-----	5.103	0.069	3.324

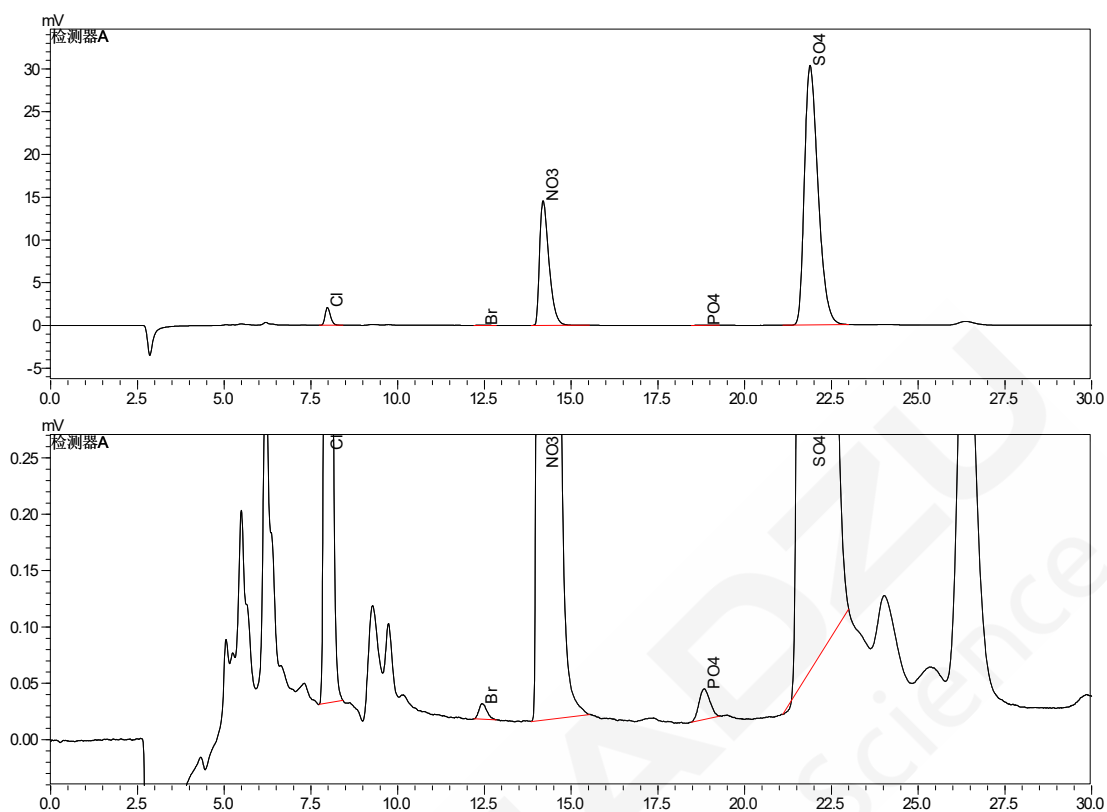


图6. 空气细颗粒物样品的典型色谱图

### 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  $0.45\ \mu\text{m}$  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<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> 7 种水溶性阴离子的分析方法，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。该类物质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弃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 NaHCO<sub>3</sub>，0.6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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。

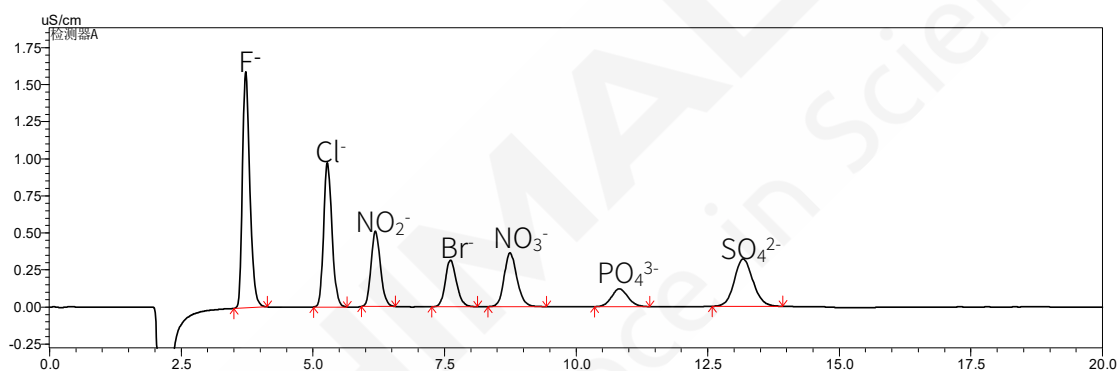


图 1. 对照品溶液色谱图 ( $1\ \mu\text{g/mL}$ )

### 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。

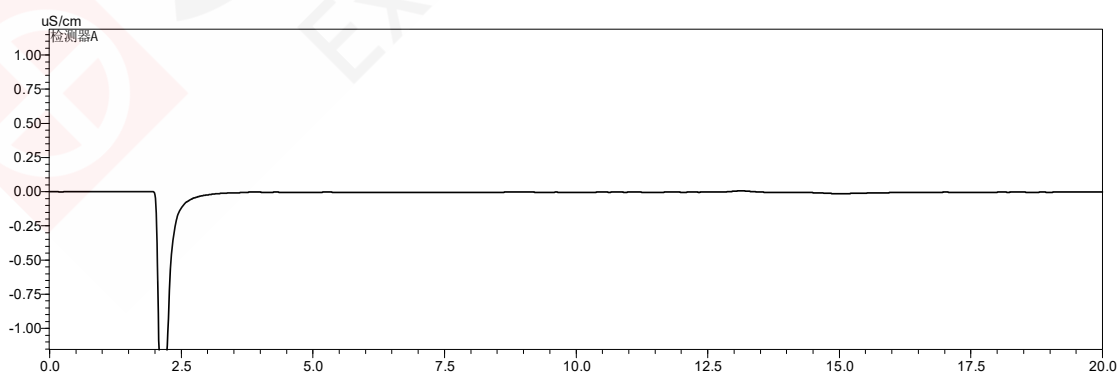


图 2. 空白溶剂色谱图

### 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0.1-10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	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。

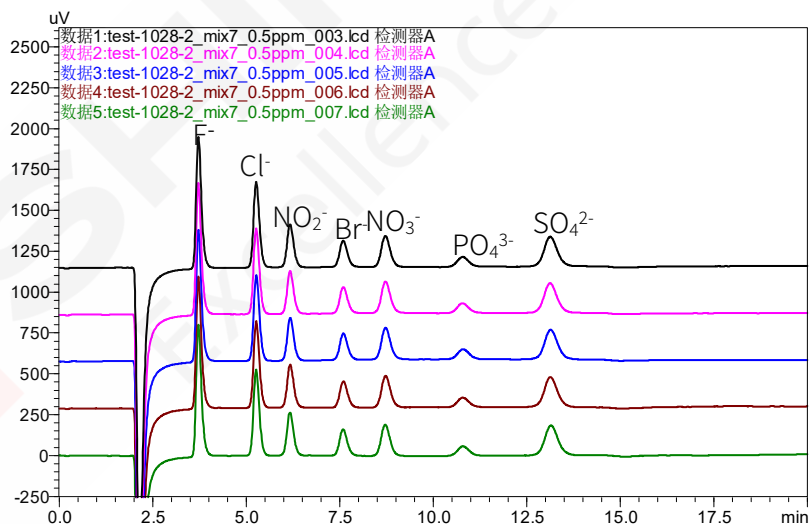


图 3. 对照品溶液(0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )重复性色谱图 (n=6)

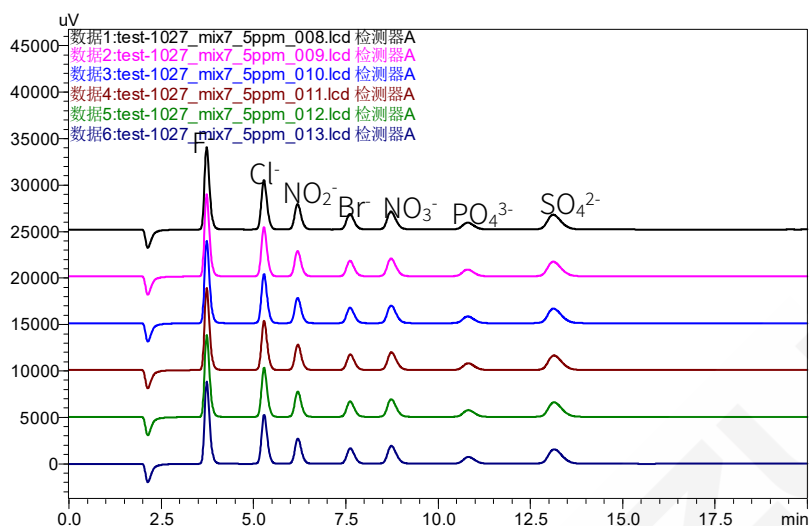


图 4. 对照品溶液(5 µg/mL)重复性色谱图 (n=6)

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 <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>	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=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。

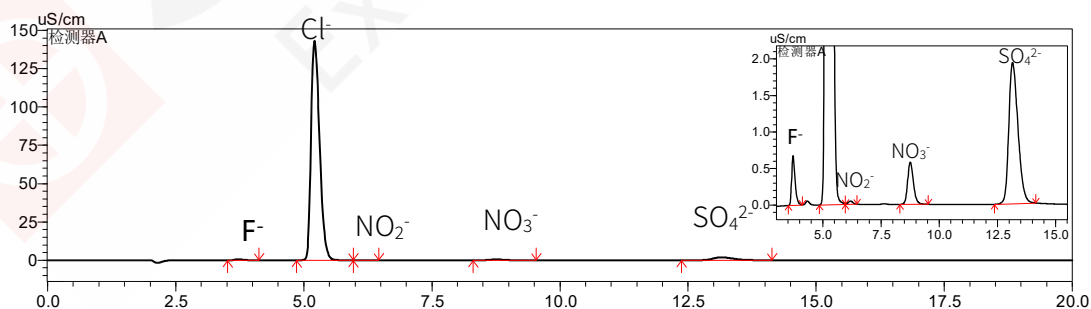


图 5. 供试品溶液 UNK 色谱图

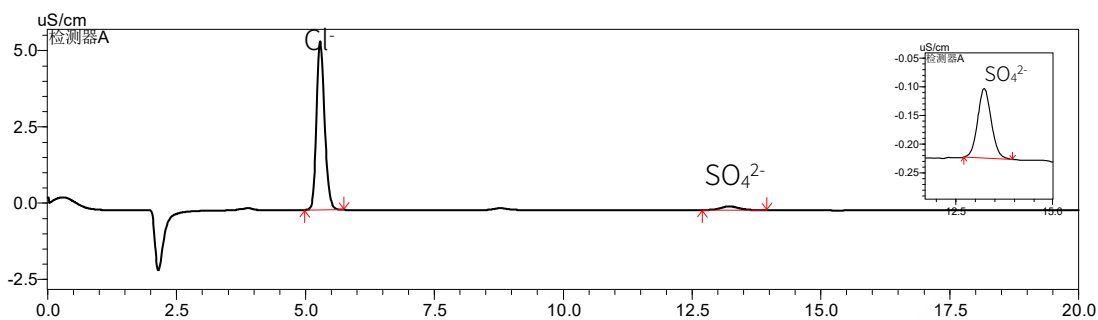


图 6. 供试品溶液 UNK (f=20) 色谱图

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 <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	0.437	-	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<sup>-</sup> 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<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。

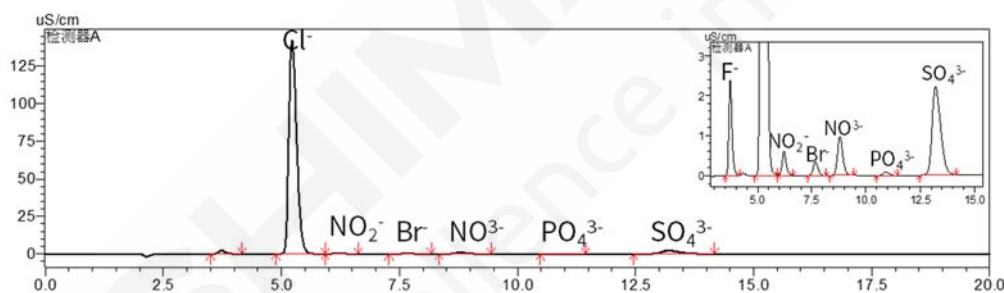


图 7. 1 μg/mL UNK 色谱图

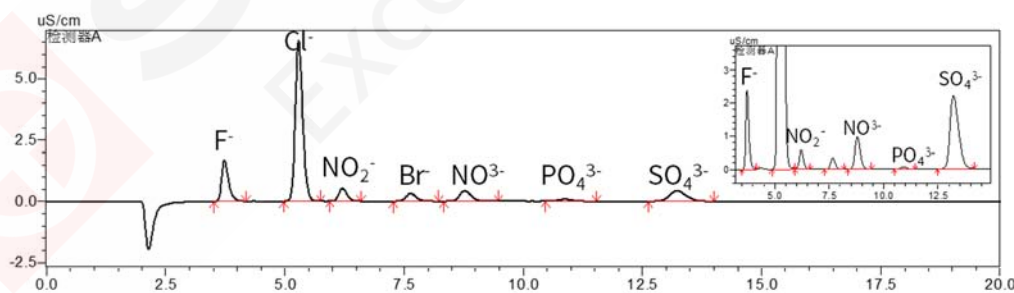


图 8. 1 μg/mL UNK (f=20) 色谱图

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 <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	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<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固体废弃物浸出液中 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。

#### 参考文献

[1] 刘伟明环境监测新技术应用—离子色谱[J].环保科技,2016,

## 二、食品领域中的应用

在食品监测中，有害物质是其重点监测对象，因为这些都能够直接作用于人体，对人们的健康有很大的影响，常见的监测对象有农药、有毒物质以及重金属离子等。科学研究和大量实验事实证明，食品中所含的某些微量元素对人类也是有害的，如茶叶中的镉、铅等金属元素对人体有毒。鉴于此，离子色谱在食品成分测定和食品安全监测方面起着不可估量的作用。离子色谱及其联用技术作为一种新的分析方法以它所具有的检出限低（可测范围为 ppm—ppb）、重现性好，选择性高等优点在食品分析领域大显身手。

本节内容，主要对食品、生活饮用水中无机阴阳离子的 IC 分析做了详细的介绍，供相关检测人员参考。

# 离子色谱法检测酱油中亚硝酸根、硝酸根离子的含量

**摘要:** 本文使用岛津HIC-SP抑制型离子色谱仪建立了离子色谱法测定酱油中亚硝酸根、硝酸根离子含量的方法。本方法采用碳酸钠淋洗系统和阴离子交换色谱柱，流动相为3.6 mmol/L碳酸钠缓冲液，以电导检测器进行检测。亚硝酸根、硝酸根离子在其线性范围内，线性良好，线性相关系数 $r=0.9999$ 。亚硝酸根、硝酸根在低中高三个不同浓度下的保留时间RSD浓度均小于0.08%、峰面积RSD均小于2.6%，结果的重复性良好。亚硝酸根的检出限为0.003 mg/L，定量限为0.012 mg/L；硝酸根的检出限为0.018 mg/L，定量限为0.072 mg/L，具有可靠的检测灵敏度，满足国标检测要求。

**关键词:** 离子色谱 酱油 亚硝酸根 硝酸根 电导检测器

生活中，含有大量硝酸盐与亚硝酸盐的饮水、蔬菜、粮食、鱼、肉制品、渍酸菜、隔夜炒菜等经人食用后，大量亚硝酸盐可使人直接中毒，而且硝酸盐在人体内也可被还原为亚硝酸盐。

《GB 5009.33-2010 食品安全国家

标准食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》中规定了离子色谱法亚硝酸根和硝酸根的检出限分别为0.02 mg/L和0.2 mg/L。

本文建立了一种采用岛津 HIC-SP 抑制型离子色谱系统，快速检测酱油中亚硝酸根和硝酸根含量的离子色谱法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

HIC-SP 离子色谱仪，包括 CBM-20A 系统控制器，LC-20AD 高精度溶液输送泵，DGU-20A<sub>3</sub> 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	: Shim-pack IC-SA3 色谱柱 (150 mm × 4.6 mm I.D.)		
流 动 相	: 3.5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 缓冲液	洗 脱 方 式	: 等度洗脱
流 速	: 1 mL/min	柱 温	: 30°C
进 样 体 积	: 25 μL	检 测 器	: 电导检测器
检测器温度	: 48°C	响应	: 1.0 sec 响应: 1.0 sec
抑 制 器	: WLK-6A 阴离子电化学自再生抑制器		
抑 制 电 流	: 90 mA		

## 1.3 样品处理

### 1.3.1 亚硝酸根、硝酸根标准溶液的配制

取不同体积的亚硝酸根、硝酸根标准品储备液，用超纯水稀释，配制成系列标准溶液，含亚硝酸根浓度为 0.01、0.02、0.05、0.1 及 0.2 mg/L，硝酸根浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0 及 2.0 mg/L，储存在棕色小瓶中，于 4℃ 冰箱中存放。

### 1.3.2 试样的制备

取酱油试样 10 g（精确至 0.01 g），置于 100 mL 容量瓶中，加水 80 mL，摇匀，超声 30 min，加入 3 % 乙酸溶液 2 mL，于 4 °C 放置 20 min，取出放置至室温，加水稀释至刻度。溶液经滤纸过滤，取上清液备用。

取上述备用的上清液约 15 mL，通过 0.22 μm 水性滤膜针头过滤器、C<sub>18</sub> 柱，弃去前 3 mL，收集后面洗脱液，待测。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 亚硝酸根、硝酸根标准谱图及标准曲线

亚硝酸根/硝酸根混合标准品溶液 0.1/1.0 mg/L 色谱图如图 1 所示；由图 2 可以看出在 0.01-0.2 mg/L 的浓度范围内，亚硝酸根校准曲线线性相关性良好，线性相关系数为  $r=0.9999$ ；在 0.1-2.0 mg/L 的浓度范围内，硝酸根校准曲线线性相关性良好，线性相关系数为  $r=0.9999$ 。

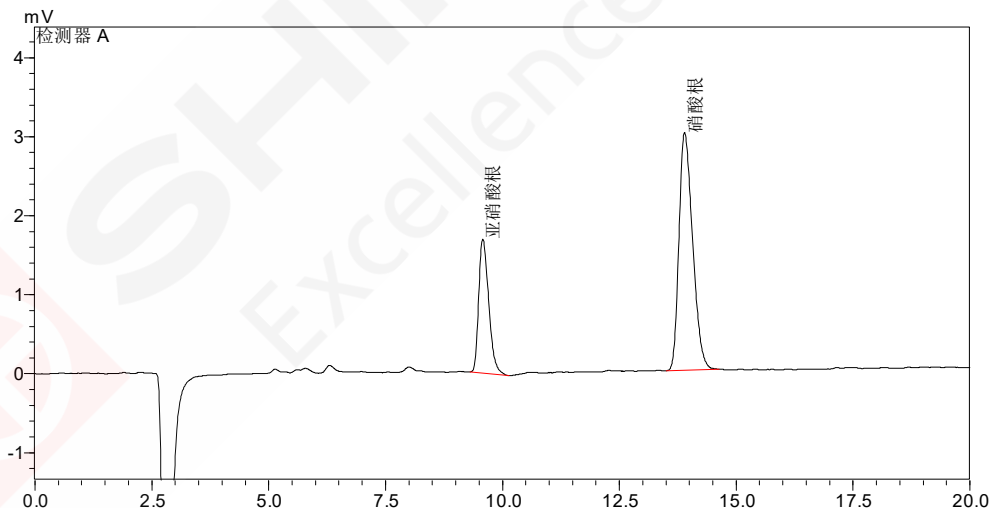


图 1. 亚硝酸根、硝酸根混合标准溶液 0.1/1.0 mg/L 色谱图

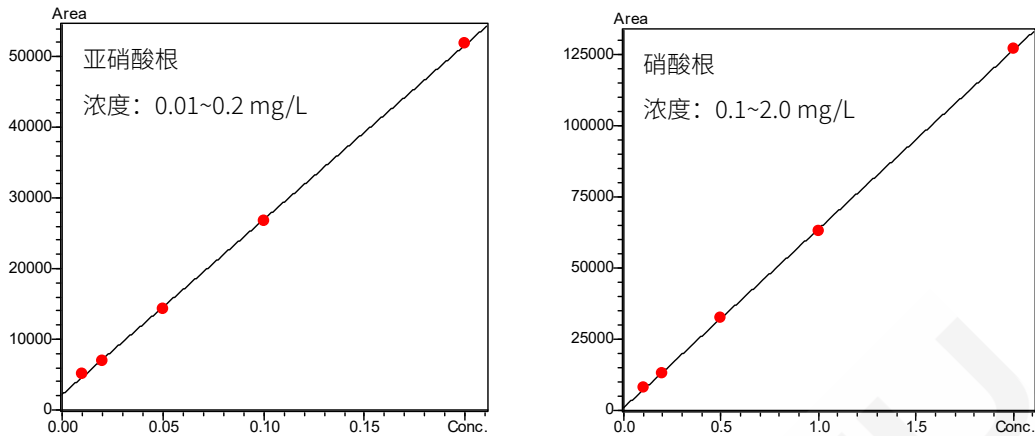


图 2. 亚硝酸根、硝酸根校准曲线

## 2.2 重复性考察

本文分别对亚硝酸根/硝酸根混合标准品浓度为0.01/0.1 mg/L、0.02/0.2 mg/L、0.05/0.5 mg/L标准样品进行6次重复性实验，重复性结果（RSD%表示）汇总如表1、表2所示。

表1. 亚硝酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性(RSD%)

化合物名称	0.01 mg/L		0.02 mg/L		0.05 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
亚硝酸根	0.029	2.12	0.058	2.32	0.102	2.51

表2. 硝酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性(RSD%)

化合物名称	0.1 mg/L		0.2 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
硝酸根	0.035	1.20	0.079	1.57	0.074	1.85

## 2.3 检出限和定量限

空白样品中加入亚硝酸盐/硝酸盐混合标液，最终浓度为0.01/0.1 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3所示：

表3. 亚硝酸根/硝酸根的检出限和定量限

名称	标准偏差(S)	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)	国标检出限(mg/L)
亚硝酸根	0.0008	0.003	0.012	0.02
硝酸根	0.007	0.018	0.072	0.2

## 2.4 样品分析

按照1.3.2所述步骤处理酱油样品，检测酱油中的亚硝酸盐、硝酸盐含量。图3为上述酱油样品加标亚硝酸盐/硝酸盐混标0.02/0.2 mg/L色谱图。该实际样品添加浓度计算回收率结果见表4。

表4. 酱油样品加标亚硝酸根/硝酸根混标0.02/0.2 mg/L浓度回收率结果

项目	检出浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	实测浓度 (mg/L)	回收率 (%)
亚硝酸根	0.0069	0.02	0.029	109.2%
硝酸根	0.059	0.2	0.25	94.8%

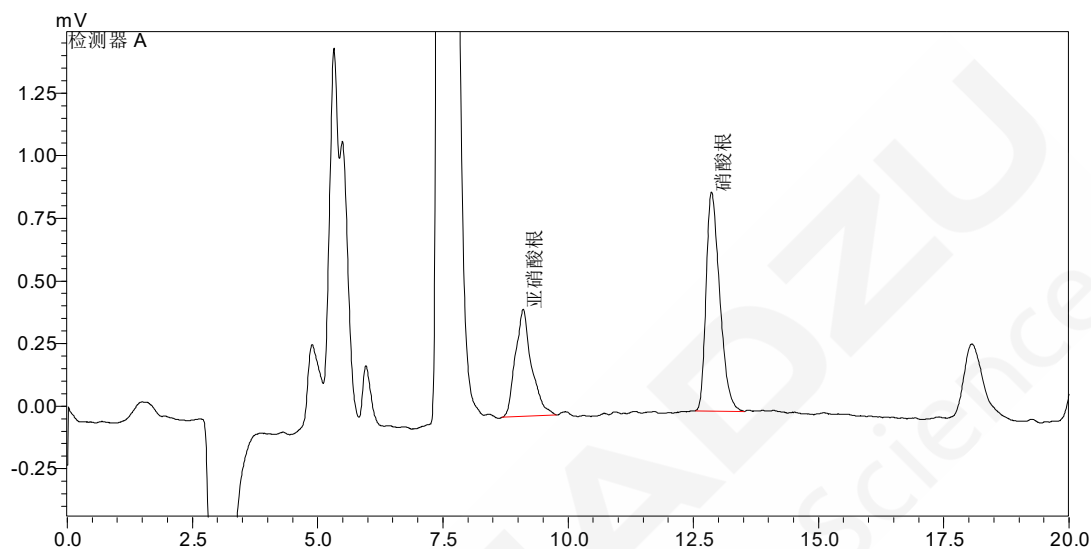


图3. 酱油样品加标亚硝酸根/硝酸根混标0.02/0.2 mg/L色谱图

### 3. 结论

本实验中使用岛津抑制型离子色谱仪 (HIC-SP)，搭载 WLK-6A 阴离子电化学自再生抑制器，建立了一种对酱油中的亚硝酸根、硝酸根离子含量的测试方法。亚硝酸根在 0.01~0.2 mg/L 浓度范围内线性良好，相关系数为 0.9999。硝酸根在 0.1~2.0 mg/L 浓度范围内线性良好，相关系数为 0.9999。本方法满足国标检测要求，可以用于酱油中亚硝酸根、硝酸根离子的含量测试。

# 离子色谱法测定乳制品中硫氰酸根离子含量

**摘要：**使用岛津离子色谱仪对乳制品中硫氰酸根离子检测方法进行了验证。保留时间约为 24.5 分钟，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。对于方法定量限，液态乳定量限为 1.17 mg/kg，奶粉定量限为 2.92 mg/kg，满足国标要求。

硫氰酸钠(NaSCN)是白色斜方晶系结晶或粉末，毒害品，易溶于水、乙醇和丙酮。据中国检科院综合检测中心报道，硫氰酸钠的毒性主要与其在体内释放的氰根离子而引起。氰根离子在体内能很快与细胞色素氧化酶中的三价铁离子结合，抑制该酶活性，使组织不能利用氧，导致急性中毒。原料乳

或奶粉中掺入硫氰酸钠后可有效的抑菌、保鲜，是不法奶户的掺假物质之一，但是少量的食入就会对人体造成极大伤害。

本文利用岛津抑制型离子色谱仪，建立了乳制品中硫氰酸根离子的检测方法。实际样品测试结果表明该方法效果良好，具有较好的实用价值。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本次实验所用仪器的具体配置为 LC-20ADsp 输液泵，DGU-20A<sub>3</sub> 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。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

色 谱 柱	: Shim-pack IC-SA2 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm I.D.) 阴离子分析柱
保 护 柱	: Shim-pack IC-SA2(G) (250 mm × 4.6 mm I.D.) 阴离子分析保护柱
流 动 相	: 1.8 mM 碳酸钠 + 1.7 mM 碳酸氢钠
流 速	: 1 mL/min
进 样 体 积	: 25 μL
洗 脱 方 式	: 等度洗脱
柱 温	: 40°C
检 测 器	: 电导检测器

### 1.3 样品前处理方法

样品前处理采用了 Onguard II RP 柱作为净化柱，具体步骤如图 1 所示。

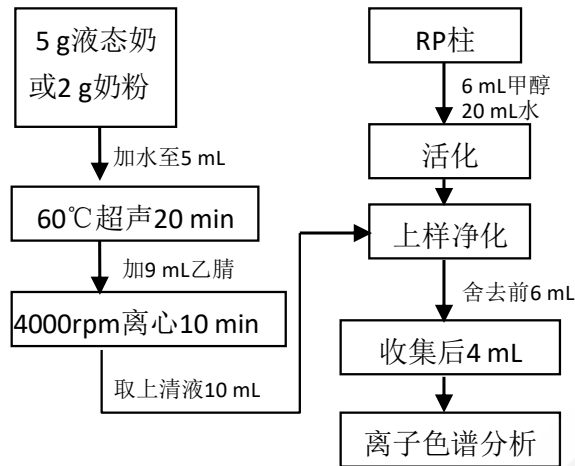


图 1. 样品前处理步骤

## 2. 结果与讨论

### 2.1 硫氰酸根离子标准图谱

图 2 为本方法检测硫氰酸根离子的典型色谱图（硫氰酸根离子浓度为 5.98 mg/L），由图 2 可见，本方法所测硫氰酸根离子保留时间为 24.45min，峰形良好。

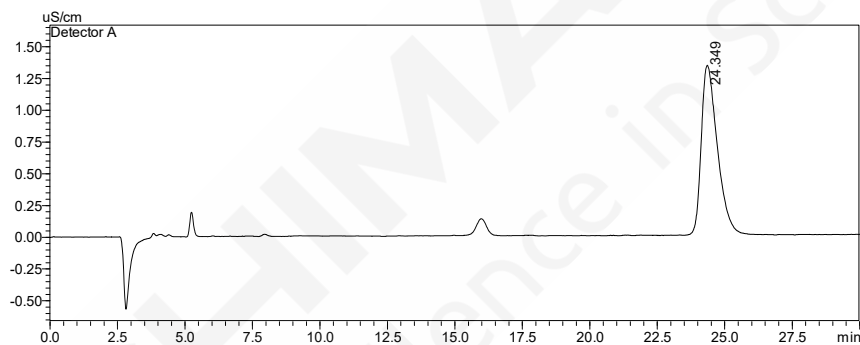


图 2. 硫氰酸根离子标样图谱

### 2.2 精密度

取浓度为 5 mg/L 标样(硫氰酸钾浓度)，连续进样 7 次，保留时间与峰面积相对标准偏差分别为 0.05%、0.82%。

### 2.3 标准曲线

称取 50 mg 硫氰酸钾，用 500 mL 容量瓶加水定容，配成 100 mg/L 的硫氰酸钾标准储备溶液，折合成硫氰酸根离子浓度为 59.8 mg/L。再稀释成浓度为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的标准工作溶液(硫氰酸钾浓度)，分别进样，得到校准曲线(见图 3)，相关系数为 0.9999。

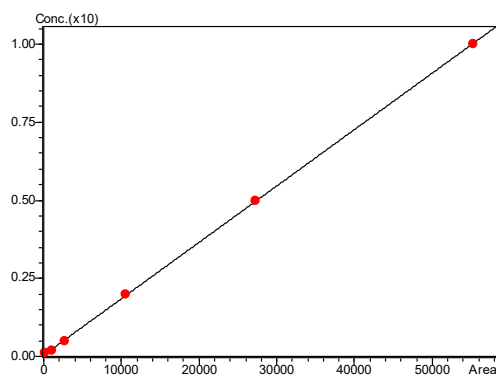


图 3. 校准曲线

## 2.4 加标回收率

取空白液态奶样品，添加硫氰酸根离子工作液，使空白样品中硫氰酸根离子含量增加 5 mg/kg，3 次取样检测结果如表 1 所示。

表 1 空白及加标样品 3 次取样测定结果

样品	测定结果(mg/kg)	平均值(mg/kg)	回收率%
空白液态奶	1.17	1.22	—
	1.23		
	1.27		
空白液态奶加标	5.65	5.34	82.4
	5.25		
	5.12		
	5.12		

## 2.5 检测限和定量限

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硫氰酸根离子，液态乳定量限为 1.17 mg/kg，奶粉定量限为 2.92 mg/kg。

## 2.6 实际样品分析结果

样品（硫氰酸根离子浓度为 1.32 mg/L）的典型色谱图如图 4 所示。对 7 个样品，各取样 3 次，测得结果如表 2 所示。从结果列表中看出，方法操作重复性较好。

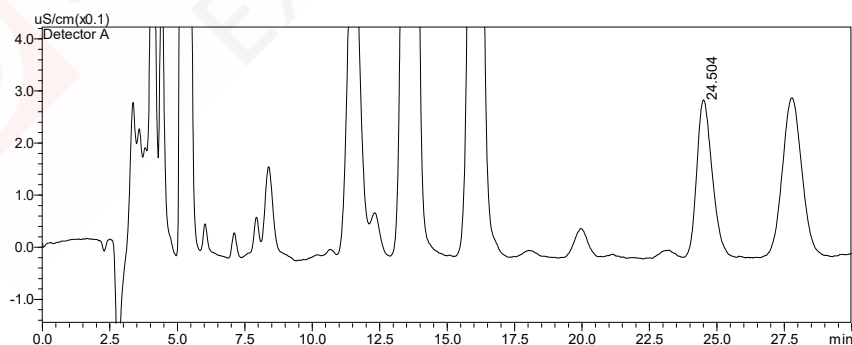


图 4. 实际样品检测图谱

表 2.7 个实际样品各取样 3 次分析结果

样品	取样 1	取样 2	取样 3	平均值(mg/kg)
奶粉 4#	2.69	2.49	2.79	2.66
奶粉 5#	10.6	10.3	11.3	10.8
奶粉 6#	18.2	20.5	19.4	19.4
液态奶 2#	1.77	1.75	1.93	1.82
液态奶 7#	18.7	17.9	16.9	17.8
液态奶 8#	50.2	51.7	50.9	50.9
液态奶 9#	86.1	87.9	88.5	87.3

### 3. 结论

使用岛津离子色谱仪对乳制品中硫氰酸根离子检测方法进行了验证。保留时间约为 24.5 分钟，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。对于方法定量限，液态乳定量限为 1.17 mg/kg，奶粉定量限为 2.92 mg/kg，满足国标要求。测定了 7 个未知样品，每个样品取样 3 次，结果重复性良好。对于 5 mg/kg 左右浓度的液态奶，回收率为 82.4%。结果表明使用岛津抑制型离子色谱仪可以很好地检测乳制品中硫氰酸根离子的含量。

# 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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量进行测定。实验结果显示：F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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，但饮用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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</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

#### 液相条件

色谱柱 : Shodex IC SI-36 4D (150 mm×4.0 mm I.D., 3.5 μm; P/N: F6999361)

流动相：10 mM 氢氧化钾

检测器：33°C

抑制电流：20 mA

流速：0.7 mL/min

柱温：30°C

进样量：50  $\mu$ L

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  $\mu$ 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  $\mu$ g/mL 的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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  $\mu$ g/mL，Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度为 0.15、0.3、1、1.5、2.5  $\mu$ g/mL，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度为 0.75、1.5、5、10、12  $\mu$ 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，4 种阴离子线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.9999。

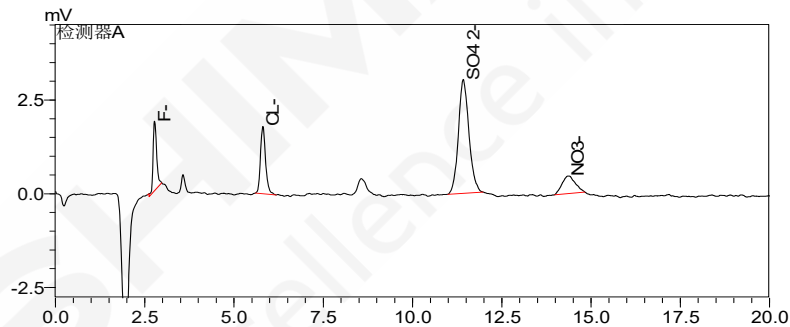


图 1. 四种阴离子混标溶液 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度分别为 0.2、0.3、0.3、1.5  $\mu$ g/mL) 色谱图

表 1 四种阴离子工作曲线及相关系数

NO.	名称	线性范围 ( $\mu$ g/mL)	线性方程	相关系数
1	F <sup>-</sup>	0.1~1.5	$Y = (73283.6)X + (-2285.01)$	0.9996
2	Cl <sup>-</sup>	0.15~2.5	$Y = (60945.7)X + (-1151.44)$	0.9996
3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.75~12	$Y = (42511.7)X + (-883.366)$	1.0000
4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度分别为0.5、1、1、5  $\mu$ g/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 <sup>-</sup>	0.04	1.61
Cl <sup>-</sup>	0.06	0.29
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.07	0.14
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.07	0.41

### 2.3 检出限和定量限

对低点混合标准溶液(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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 <sup>-</sup>	0.005	0.016
2	Cl <sup>-</sup>	0.007	0.025
3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.021	0.070
4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	0.2	108.7	1.26	1.5	109.3	0.03
Cl <sup>-</sup>	0.3	108.7	0.61	2.5	100.4	0.03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.5	102.8	0.46	12	95.1	0.19
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	0.106
Cl <sup>-</sup>	0.201
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.849
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.286

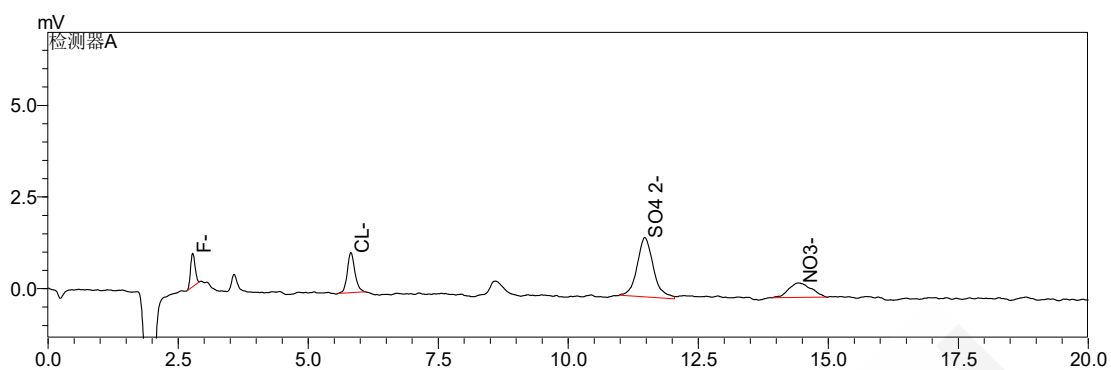


图2. 饮用水中四种阴离子的色谱图

### 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 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 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、定量分析生活饮用水中的 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 提供准确、有效的检测方法。

# 离子色谱-紫外检测法测定饮用天然矿泉水中的 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{I}^-$

**摘要：**本文参考国标《GBT5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法-无机非金属指标》或《GB8538-2016-饮用天然矿泉水检验标准》，建立了离子色谱-紫外检测法测定饮用天然矿泉水中亚硝酸盐离子、硝酸盐离子和碘离子含量的分析方法。样品经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后，直接使用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪和惰性紫外检测器联用进行分离分析。实验结果表明：在该方法线性范围内回归系数大于等于 0.9997，三种离子的加标回收率为 96.5%~103.6%，保留时间和色谱峰面积精密度 ( $n=6$ ) 分别为 0.02%~0.046% 和 0.36%~1.41%，仪器检出限 0.0064~0.0138 mg/L，仪器定量限 0.02~0.05 mg/L。适合于检测饮用水中亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子。

**关键词：**离子色谱 惰性紫外检测器 饮用水 亚硝酸盐、碘离子

长期以来，食品、饮用水等行业对亚硝酸盐、硝酸盐以及碘离子等有毒有害甚至潜在致癌物质的检测始终保持高度重视。亚硝酸盐被广泛用作防腐剂和颜色固定剂，硝酸盐在细菌的作用下可还原成亚硝酸盐。过量亚硝酸盐可引发缺氧中毒症状并可与食物中的次级胺反应生成致癌的亚硝胺。另外，饮用水中碘离子含量过高时产生较多的碘代消毒副产物具有显著的致癌性和遗传毒性，毒性甚至比氯代消毒副产物高几十倍。

因此碘离子检测也逐渐成为饮用水领域的一个热点。

本文基于现行的国家标准《GB8538-2016-食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》、《GBT5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法-无机非金属指标》，使用岛津 IC-16 离子色谱仪和惰性 SPD-16 紫外检测器实现对饮用天然矿泉水中亚硝酸盐、硝酸盐和碘离子的检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津离子色谱仪 Essentia IC-16 系统。具体配置为 LC-16i 输液泵、Sil-16i 自动进样器、CTO-16L 柱温箱、CBM-20A 控制器，DGU-20A3 在线脱气机、SPD-16 紫外检测器（惰性检测池），LabSolutions Ver. 5.99 色谱工作站。

### 1.2 试剂

超纯水 (18.2M $\Omega$ )；碳酸钠和碳酸氢钠为分析纯；1000 mg/L 亚硝酸根标准品储备液；

1000 mg/L 硝酸根标准品储备液；1000mg/L 碘离子储备液，HPLC 级乙腈；

### 1.3 分析条件

色 谱 柱 ： Shodex IC SI-90 4E (250 mm×4.0 mm I.D., 3.5 μm)

流 动 相 ： (1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>) /ACN (92.5/7.5, v/v)

检 测 波 长 ： 226 nm

流 速： 0.7 mL/min

柱 温 ： 35℃

进 样 量： 25 μL

## 2. 溶液配制及样品制备

### 2.1 流动相配制

1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>：准确称量 0.381 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 0.286 g NaHCO<sub>3</sub> 溶解于去离子水中，待溶解完全，用去离子水定容至 2000 mL。

(1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>) /ACN 溶液：体积比 92.5:7.5，混匀。

### 2.2 标准溶液的配制

分别量取亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子标准溶液（1000 mg/L）适量，用去离子水稀释至浓度分别为 5.0/10/5.0 mg/L 的标准工作液。取不同体积的标准工作，用去离子水进行稀释，配置成一系列浓度的标准溶液，4℃冰箱中存放。

样品	系列浓度, mg/L					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
NO <sub>2</sub> -	0.05	0.125	0.25	0.5	1.25	2.5
NO <sub>3</sub> -	0.1	0.25	0.5	1.0	2.5	5
I-	0.05	0.125	0.25	0.5	1.25	2.5

### 2.3 实际样品制备

参考《GBT5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法-无机非金属指标》或《GB8538-2016-饮用天然矿泉水检验标准》对市售的饮用天然矿泉水中的亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子进行检测。量取适量样品进行稀释、过 0.22 μm 膜处理，4℃冰箱中存放备用。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准品色谱图

为了减小背景吸收的影响本次实验选择 226 nm 作为实验的吸收波长，分离色谱图如下。

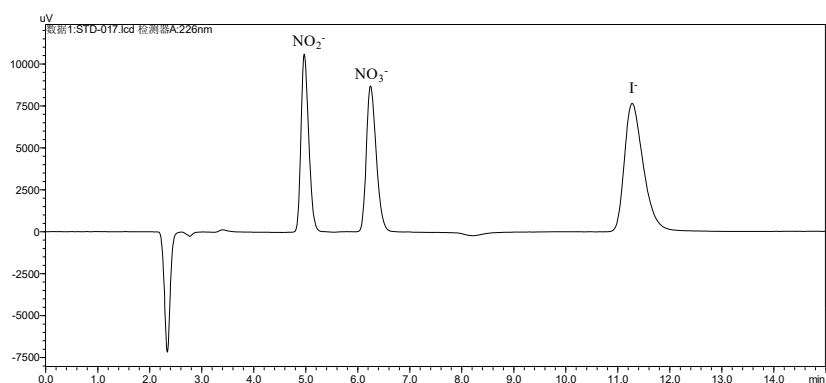


图 1. 亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子的标准品色谱图 (1.25/2.5/1.25 mg/L)

### 3.2 线性关系考察

按“2.2 标准溶液配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，各浓度均连续进样三针，记录亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子的峰面积并取平均值，以浓度与峰面积做线性回归绘制标准曲线，结果如图 2 和表 1 所示。

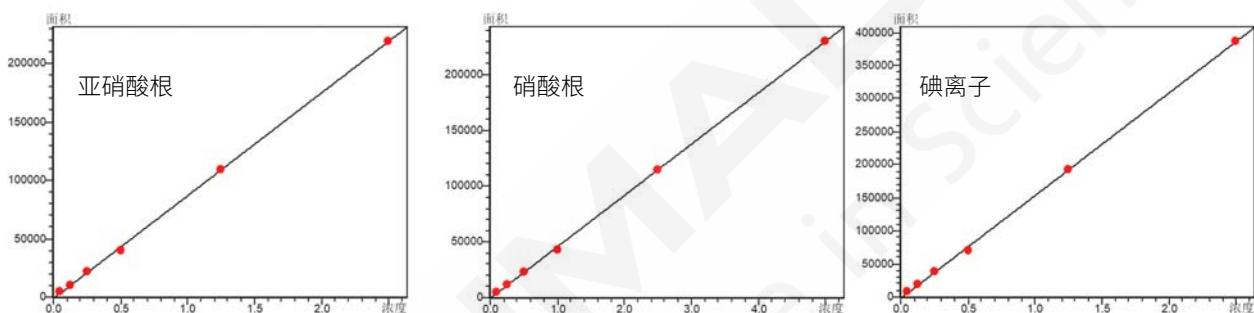


图 2. 亚硝酸根、硝酸根、碘离子 (226 nm 检测波长) 的标准曲线

表 1. 亚硝酸根离子、硝酸根离子以及碘离子的线性范围、线性方程与相关系数

分析物	线性范围, mg/L	线性方程	相关系数 R <sup>2</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.05-2.5	P*=88133.4×C*-1416.6	0.9997
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1-5	P=46160.8×C-666.2	0.9997
I <sup>-</sup>	0.05-2.5	P=155315×C-2107.6	0.9997

\*: 注 P: Peak Area; C: Concentration of Standards;

### 3.3 精密度考察

分别对浓度 1 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>0.25 mg/L、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>0.5 mg/L、I<sup>-</sup>0.25 mg/L) 和浓度 2 ((NO<sub>2</sub><sup>-</sup>1.25 mg/L、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>2.5 mg/L、I<sup>-</sup>1.25 mg/L) 两类浓度的三种离子混合标准溶液进行 6 次重复试验，考察仪器的精密度。计算保留时间、峰面积的

表 2. 亚硝酸根离子、硝酸根离子以及碘离子的保留时间和峰面积精密度结果 (n=6)

分析物	浓度 1		浓度 2	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
	RSD%	RSD%	RSD%	RSD%
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.046	0.36	0.020	0.598
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.051	0.58	0.026	0.903
I <sup>-</sup>	0.046	1.41	0.036	0.750

### 3.4 检出限考察

当三种离子混合标样的进样量为 25 μL 时, 分别考察浓度为 0.05/0.1/0.05 mg/L 浓度的标样进行信噪比计算; 选取色谱峰前后相同时间段的基线计算噪声, 并以三倍信噪比 (3S/N) 峰高所对应的浓度作为检出限, 以 10 倍信噪比 (10S/N) 峰高所对应的浓度作为定量限。

表 3. 亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子检测限和定量限数据

分析物	IC-16&Inert SPD	
	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.0064	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0138	0.05
I <sup>-</sup>	0.0089	0.03

### 3.5 回收率考察

参考 GB8538-2016 对市售商品化的饮用天然矿泉水进行过 0.22 μm 滤膜, 然后进样分析。并对市售饮用天然矿泉水进行加标实验, 三种离子加标浓度分别为 0.25/0.5/0.25 mg/L。原始样品和加标样品均测试三次, 并计算回收率, 实验结果见表 4 所示。

表 4. 饮用天然矿泉水中亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子的加标回收(n=3)

分析物	本底浓度(mg/L)	加标浓度(mg/L)	检测浓度(mg/L)	回收率(%)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ND*	0.25	0.241	96.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.271	0.5	1.758	97.5
I <sup>-</sup>	ND	0.25	0.259	103.6

## 4. 结论

参考现行国标参考《GBT5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法-无机非金属指标》或《GB8538-2016-饮用天然矿泉水检验标准》, 建立了离子色谱-紫外检测法测定饮用天然矿泉水中的亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子。该分析方法能够得到良好的线性相关系数,  $R^2 \geq 0.9997$ 。精度实验表明保留时间 RSD% 为 0.02%~0.046%, 峰面积的 RSD% 为 0.36%~1.41%。仪器检出限 0.0064~0.0138 mg/L, 仪器定量限 0.02~0.05 mg/L, 加标回收率 96.5%~103.6%。适合于检测饮用水中亚硝酸根离子、硝酸根离子和碘离子。

# 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

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。

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  $\mu\text{m}$ )

P/N: 228-41600-91 岛津 (上海) 实验器材有限公司

流 动 相 : 3.6 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

流 速 : 0.8 mL/min

柱 温 : 45 $^{\circ}\text{C}$

进 样 体 积 : 50  $\mu\text{L}$

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<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。

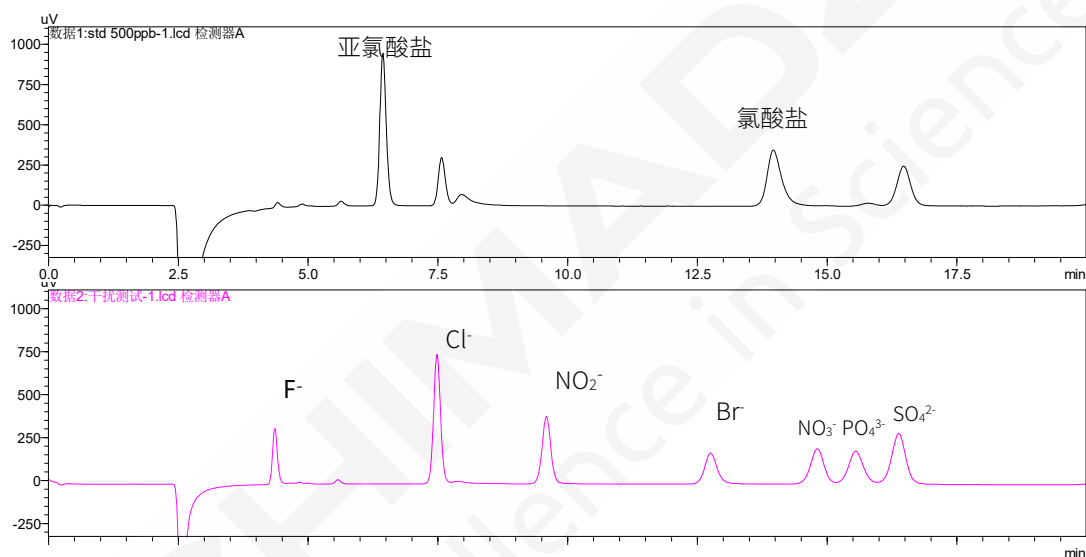


图 1. 标准品和常见干扰离子色谱图

(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。

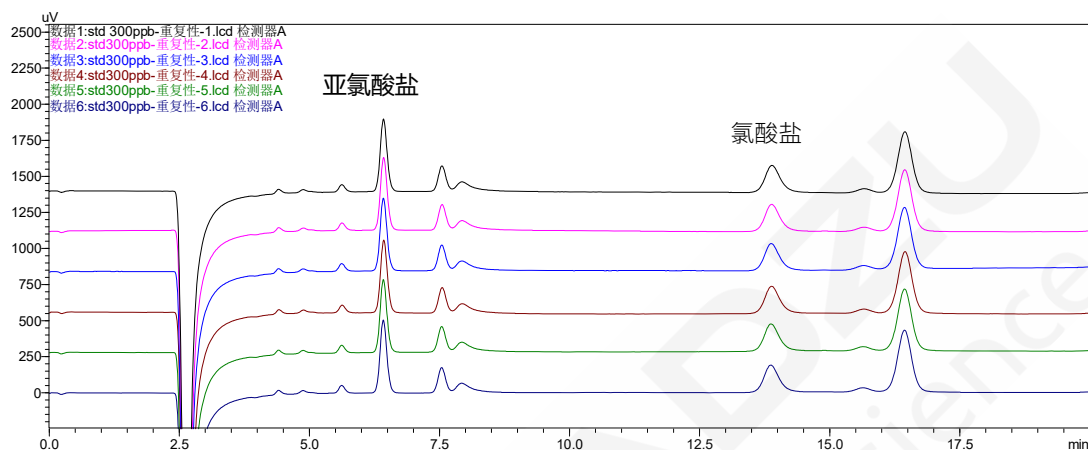


图 2. 标准品溶液(0.3 mg/L)重复性色谱图 (n=6)

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%。

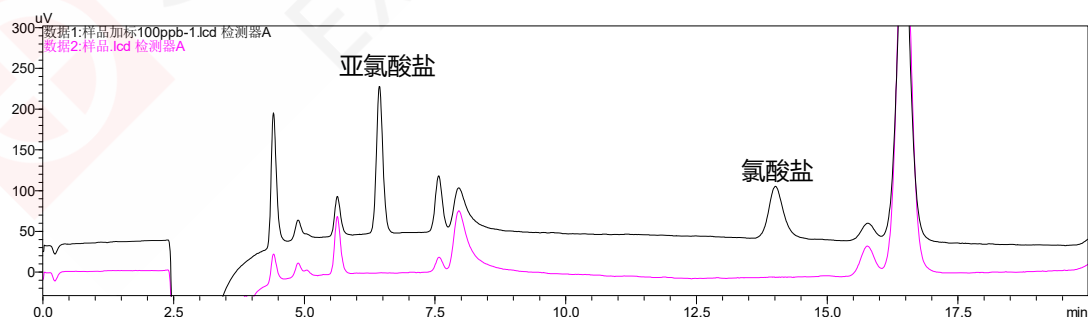


图 3. 某生活饮用水样品和样品中加标色谱图

(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。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。

**关键词：** 离子色谱 消毒副产物 电导检测器 阴离子膜抑制器

臭氧、二氧化氯与氯等消毒技术是饮用水消毒的主要技术。消毒剂和生活饮用水中的天然有机物、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。

由国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会联合发布的《生活饮用水

卫生标准》(GB 5749-2021)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

HIC-SP 离子色谱仪，包括 CBM-20A 系统控制器，LC-20ADSP 高精度溶液输送泵，DGU-20A<sub>3</sub> 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 EDS-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：阴离子电化学自再生抑制器（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℃ 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 1 所示。标准曲线信息见图 2 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。

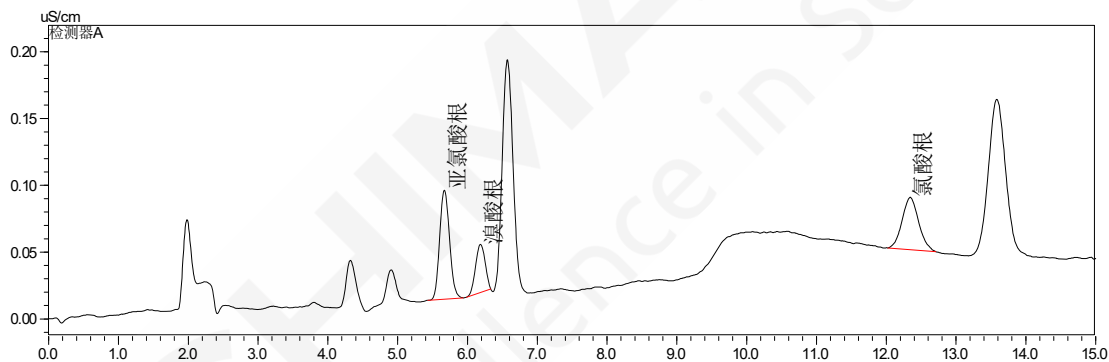


图 1. 三种消毒副产物 0.025 mg/L 标准溶液色谱图

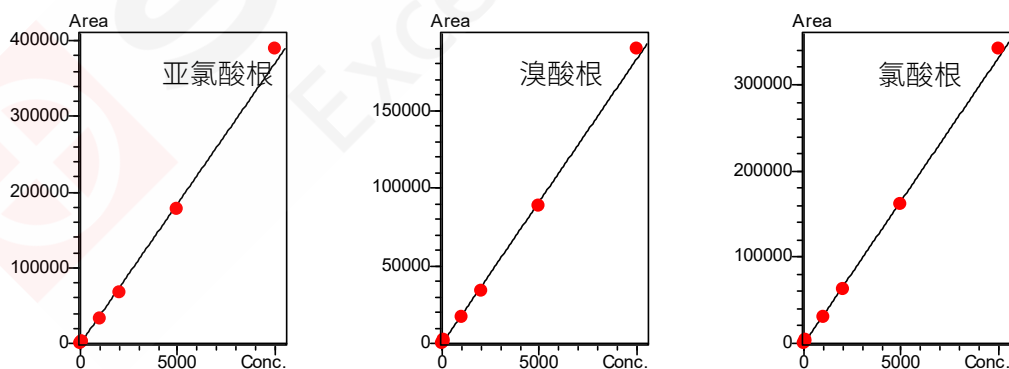


图 2. 三种消毒副产物 0.025~10 mg/L 的校准曲线

表1. 各组分工作曲线及相关系数

No	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	精确度 (%)
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所示。

表2. 亚氯酸根、溴酸根、氯酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	化合物名称	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
		保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	亚氯酸根	0.18	2.63	0.15	3.28	0.20	3.08
2	溴酸根	0.15	5.17	0.17	4.31	0.21	2.91
3	氯酸根	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 3 所示。

表3. 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3为纯水样品色谱图，可以看出该样品没有检出目标离子。图4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4，回收率在94~104%之间。

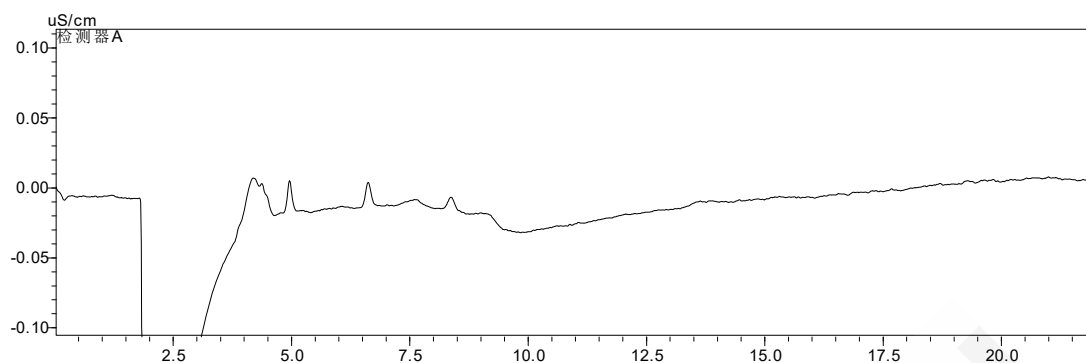


图3. 纯水样品色谱图

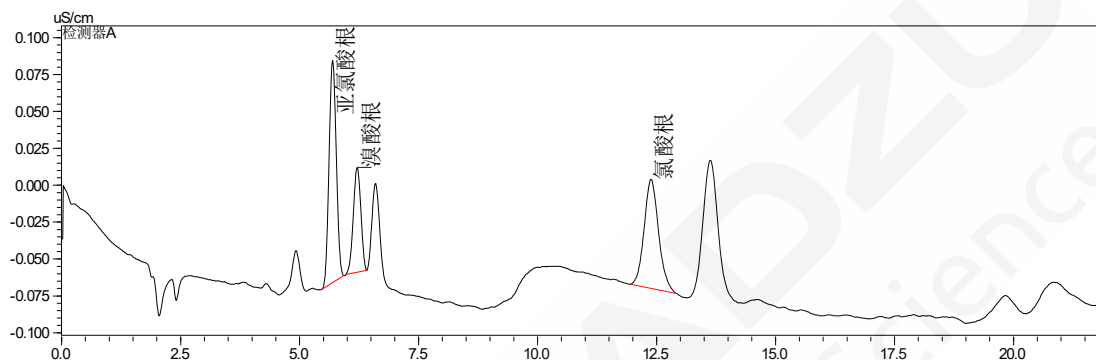


图4. 纯水样品三种消毒副产物0.05 mg/L加标色谱图

表4. 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

### 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。

### 参考文献

1. 黄凯, 高俊永, 莫海涛, 等. 离子色谱法检测果脯中的亚硫酸盐 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30 (9): 134-137.
2. 李静, 王雨, 梁立娜. 混合模式色谱柱离子色谱法同时测定奶粉中的碘离子和硫氰酸根 [J]. 色谱, 2010, 28 (4): 422-425.

### 三、药物分析中的应用

药物分析是分析化学在药物研发领域中应用的分支，是对药物及其各种制剂的组成、理化性质、有效成分含量的测定及安全性评价等重要内容进行分析。离子色谱法在药物分析中补充了液相和气相对离子型药物分析的不足，已成为分析药物的重要手段之一。药物分析中选择离子色谱法，最显著的代表应用是原料药、注射用水中无机、有机阴阳离子的分析，如溴离子、硝酸根离子、亚硝酸根离子、碱土金属和铵根离子等。我国早在 2010 年版《中国药典》中已收载了离子色谱法，并在各论中增加了离子色谱法检测的相关项目，如帕米膦酸的检测方法。现行 2020 年版《中国药典》新收载的羧甲基淀粉钠中氯乙酸的测定方法，以及甲硝唑注射液、甲硝唑葡萄糖注射液及甲硝唑氯化钠注射液三种注射剂中亚硝酸盐测定方法均为离子色谱法。离子色谱有操作简捷、快速灵敏、抗干扰和精密度高的优势，在药物含量测定、药物溶剂残留、药物杂质控制中做出了突出的贡献，可以大大提升药物分析结果精准度。

本章内容主要介绍离子色谱在药物分析领域中的应用，目前集中在药品主成分含量测定、杂质分析及辅料研究等方面，供相关行业从业人员参考。

# 离子色谱法测定羧甲淀粉钠中的氯乙酸

**摘要：**本文参考 2020 年版《中国药典》的方法，对羧甲淀粉钠中氯乙酸含量进行测定。实验结果显示：氯乙酸线性良好，标准曲线相关系数均 $\geq 0.999$ ；对照品溶液及系统适用性溶液连续分析 6 次，保留时间 RSD 和峰面积 RSD 分别不超过 0.06%和 2.22%；低、中、高浓度加标样品回收率均在 96.4~109.9%之间，方法准确可靠。该方法重现性好，灵敏度高，可用于羧甲淀粉钠中的氯乙酸含量测定。

**关键词：**离子色谱 羧甲淀粉钠 氯乙酸

羧甲淀粉钠又称为羧甲基淀粉，是一种阴离子淀粉醚，具有较强的吸水性和膨胀性，在冷水中能较快泡涨，且吸水后颗粒膨胀而不溶解，不形成胶体溶液，不阻碍水分的继续渗入而影响药片的进一步崩解，故可用作不溶性药物及可溶性药物片剂的高效崩解剂、赋形剂。就药物制剂而言，羧甲淀粉钠可取代明胶，作为制作胶囊、片剂、糖衣的原材料。但在其生产工艺过程中，使用氯乙酸作为羧甲基化试剂，由于氯乙酸具有强腐蚀性和刺激性，可引起角膜损伤、支气管炎、肺水肿，引发心、肝、肾和中枢神经损害，因此需对其中的氯乙酸含量进行测定。

目前，氯乙酸的测定方法有比色法、气

相色谱法、离子色谱法等，其中比色法操作简便，但灵敏度高、重现性较差。气相色谱法需先对氯乙酸进行甲酯化再进行测定，操作繁琐、工作量大。运用离子色谱法检测无需进行过多前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2020年版《中国药典》四部-羧甲淀粉钠中氯乙酸含量测定的方法，采用岛津离子色谱仪对羧甲淀粉钠中的氯乙酸的含量进行测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足羧甲淀粉钠中氯乙酸的相关要求，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	: LC-16i	自动进样器	: SIL-16i
检测器	: CDD-10A vp	抑制器	: AS-1000
柱温箱	: CTO-20A	色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.99

## 1.2 分析条件

色谱柱：Shodex IC SI-36 4D (150 mm×4.0 mm I.D., 3.5 μm)  
流动相：10 mM 氢氧化钾  
抑制电流：18 mA  
进样量：25 μL  
柱温：30 °C  
流速：0.7 mL/min  
洗脱方式：等度洗脱，采集时间 30 min

## 1.3 供试品溶液

取羧甲基淀粉钠 0.5 g，置 50 mL 离心管中，加水适量，振摇约 1 min，离心，将上清液定量转移至 25 mL 量瓶中，残渣再用水同法提取两次，合并上清液至同一 25 mL 量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，滤过，取续滤液即得。

## 1.4 标准曲线制备

对照品溶液的制备：取氯乙酸适量，用超纯水稀释成 1、2、5、10、20 和 40 μg/mL 系列浓度的标准曲线溶液。

系统适用性溶液的制备：取氯乙酸和氯化钠适量，用水溶解并稀释制成每 1 mL 中各含有 2 μg 的混合溶液。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

对照品溶液和系统适用性溶液的色谱图如图 1、图 2 所示。系统适用性溶液中氯乙酸与氯离子之间的分离度为 5.6(大于 1.5)，符合要求。

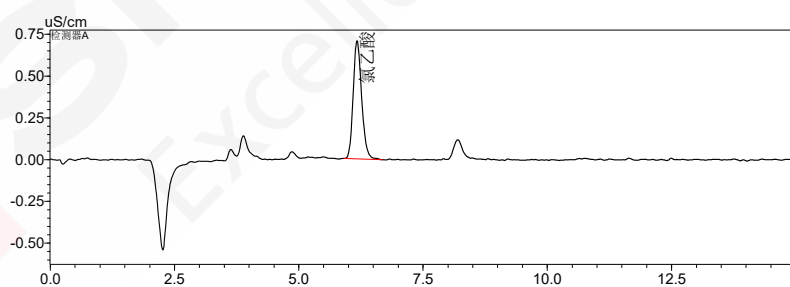


图 1. 氯乙酸对照品溶液（浓度 1 μg/mL）色谱图

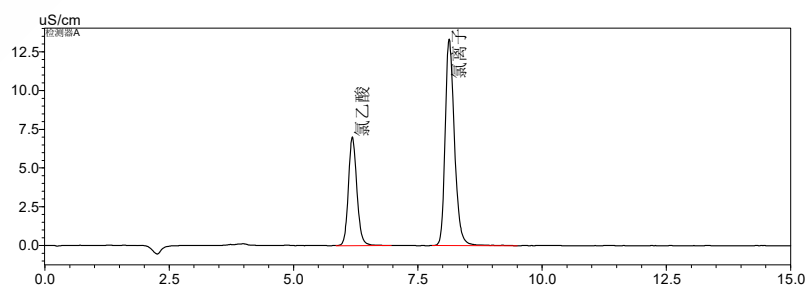


图 2. 系统适用性溶液色谱图

## 2.2 线性实验

将对照品溶液按照1.2分析条件进行测定，以氯乙酸的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析，如图3、图4所示，在1-40  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内，线性良好，线性相关系数均 $>0.999$ ，准确度在93.8%~107.1%之间。

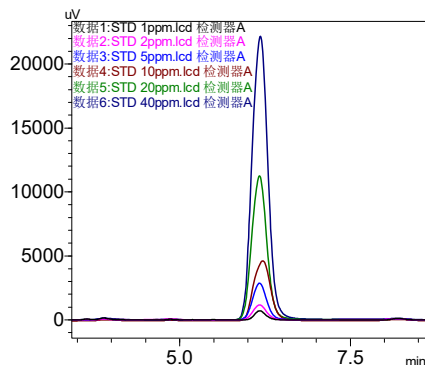


图 3. 氯乙酸系列浓度色谱图

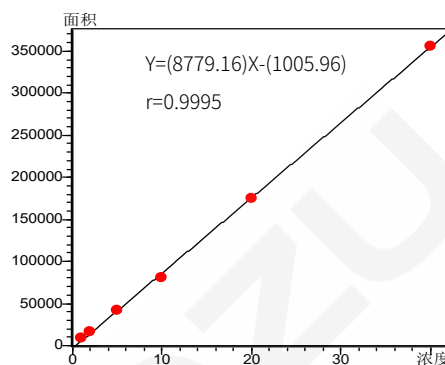


图 4. 氯乙酸标准曲线

## 2.3 重复性考察

将 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氯乙酸标准样品和系统适用性溶液 (2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 分别重复进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性，RSD 结果如表 1 所示，其值分别不超过 0.06%和 2.22%。

表1 氯乙酸对照品溶液的保留时间和峰面积重复性 (n=6)

名称	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)
氯乙酸	1	0.06	2.22
	2	0.05	0.29

## 2.5 加标回收实验

使用本方法检测了羧甲淀粉钠样品，按照 1.3 处理后上机分析，样品中未检出氯乙酸。在阴性样品中添加标准溶液，配制为三个不同浓度的加标样品，加标回收结果见表 3。三个浓度加标回收率在 96.4~109.9%之间，方法可靠。

表 3. 样品加标回收率

化合物名称	样品含量 $\mu\text{g}/\text{mL}$	加标浓度: 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$	加标浓度: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$	加标浓度: 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$
		回收率/%	回收率/%	回收率/%
氯乙酸	N.D.	96.5	96.4	109.9

## 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，建立了一种对羧甲淀粉钠中的氯乙酸含量测定的方法。该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重复性良好，可以为定性、定量分析羧甲淀粉钠中的氯乙酸提供准确、有效的检测方法。

# 离子色谱法测定甲硝唑氯化钠注射液中的亚硝酸盐

**摘要:** 本文参考 2020 年版《中国药典》方法, 对甲硝唑氯化钠注射液中亚硝酸盐含量进行测定。实验结果显示: 亚硝酸根线性良好, 标准曲线相关系数均 $\geq 0.999$ ; 对照品溶液连续分析 6 次, 保留时间 RSD 范围为 0.19%-0.21%, 峰面积 RSD 范围为 0.18%-1.04%; 低、中、高浓度加标样品回收率均在 87.1~100.1%之间, 方法准确可靠、重现性好、灵敏度高, 可用于甲硝唑氯化钠注射液中的  $\text{NO}_2^-$  含量测定。

**关键词:** 离子色谱 甲硝唑氯化钠注射液 亚硝酸盐

硝基咪唑类药物的一类降解产物——亚硝酸盐, 能使血液中正常携氧低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白, 使其失去携氧能力而引起组织缺氧, 人体吸收过量亚硝酸盐, 会影响红细胞的运作, 严重会令脑部缺氧, 甚至死亡。甲硝唑是常见的一类硝基咪唑类药物, 其主要的剂型有甲硝唑片剂、胶囊、泡腾片、栓剂以及注射液

等。其中对于甲硝唑注射液、甲硝唑葡萄糖注射液及甲硝唑氯化钠注射液三种注射剂, 现行2020年版《中国药典》检查项下都有对亚硝酸盐测定的要求。

本研究参考2020年版《中国药典》甲硝唑氯化钠注射液中亚硝酸盐含量测定的方法, 采用岛津离子色谱仪对甲硝唑氯化钠注射液中的 $\text{NO}_2^-$ 的含量进行测定。

## 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	: LC-16i	自动进样器	: SIL-16i
检测器	: CDD-10A vp	抑制器	: AS-1000
柱温箱	: CTO-20A	色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.99

### 1.2 分析条件

色谱柱	: Shodex IC SI-36 4D (150 mm $\times$ 4.0 mm I.D., 3.5 $\mu\text{m}$ )		
流动相	: 5 mM 氢氧化钾	柱温	: 30 $^{\circ}\text{C}$
抑制电流	: 9 mA	流速	: 0.7 mL/min
进样量	: 2 $\mu\text{L}$	洗脱方式	: 等度洗脱, 采集时间 35 min

### 1.3 供试品溶液

取甲硝唑氯化钠注射液 (规格为 100 mL: 甲硝唑 0.5 g 与氯化钠 0.8 g), 即得。

## 1.4 标准曲线制备

对照品溶液的制备：取亚硝酸根对照品适量，用超纯水稀释成 1、2、5、10、20、40 和 60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  系列浓度的标准曲线溶液。

系统适用性溶液的制备：取亚硝酸根对照品适量，加 0.9%氯化钠溶液稀释成每 1 mL 中含亚硝酸根 40  $\mu\text{g}$  的溶液。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

对照品溶液和系统适用性溶液的色谱图如图 1、图 2 所示。2020 版《中国药典》甲硝唑氯化钠注射液中亚硝酸盐含量测定的推荐进样体积为 25  $\mu\text{l}$ ，本系统条件下进样体积仅为 2  $\mu\text{l}$ ，小进样量也能获得高灵敏度；系统适用性溶液中亚硝酸根与氯离子之间的分离度为 7.4，符合要求。

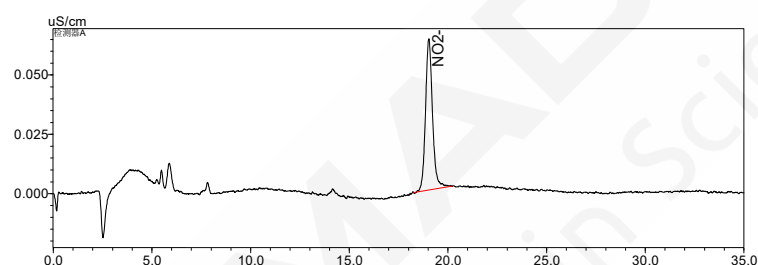


图 1. 亚硝酸根对照品溶液（浓度 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）色谱图

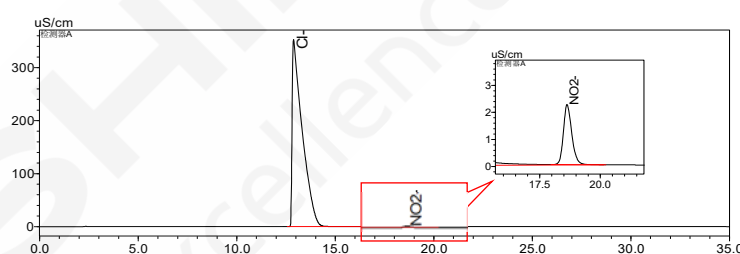


图 2. 系统适用性溶液色谱图

### 2.2 线性实验

将对照品溶液按照 1.2 分析条件进行测定，以亚硝酸根的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析，如图 3、图 4 所示，在 1-60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内，线性良好，线性相关系数均  $>0.999$ ，准确度在 97.2%~105.4% 之间。

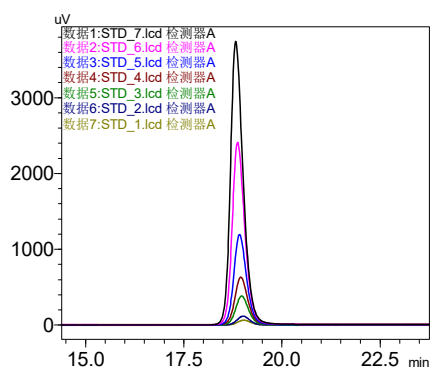


图 3. 亚硝酸根系列浓度叠加图

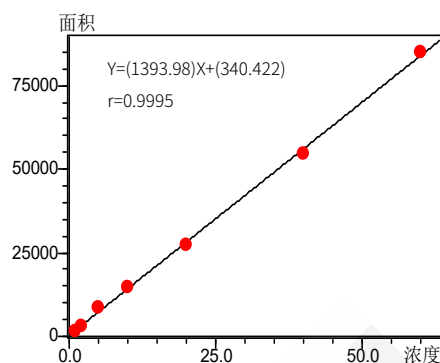


图 4. 亚硝酸根标准曲线

### 2.3 重复性考察

按照 1.2 分析条件，分别取 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、40  $\mu\text{g}/\text{mL}$  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。表 1 结果显示，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.19%-0.21% 和 0.18%-1.04% 之间，系统精密度良好。

表 1 亚硝酸根对照品溶液的保留时间和峰面积重复性 (n=6)

名称	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	RSD% (R.T.)	RSD%(Area)
$\text{NO}_2^-$	1	0.21	1.04
	5	0.19	0.31
	40	0.20	0.18

### 2.4 实际样品分析

取某甲硝唑氯化钠注射液进行检测，其中甲硝唑氯化钠注射液中亚硝酸根含量见表 2。色谱图见图 5。

表 2 甲硝唑氯化钠注射液中亚硝酸根离子测定结果

化合物	检出浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	样品含量 ( $\text{mg}/100\text{mL}$ )	限度 ( $\text{mg}/100\text{mL}$ )
$\text{NO}_2^-$	1,998	0.1998	4

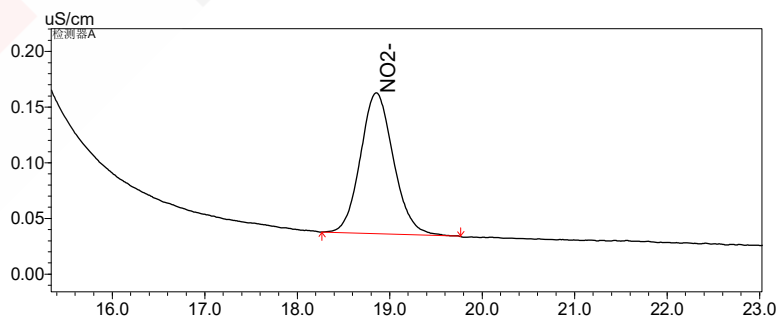


图 5 甲硝唑氯化钠注射液中亚硝酸根离子的色谱图

### 2.5 回收率实验

在供试品溶液中加入低、中、高浓度标品，加标回收结果见表 3。三个不同浓度加标回

收率在 87.1~100.1%之间，方法准确可靠。

表 3. 样品加标回收率

化合物名称	低水平		中水平		高水平	
	加标浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标回收率 (%)	加标浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标回收率 (%)	加标浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标回收率 (%)
$\text{NO}_2^-$	1	96.9	5	87.1	40	100.1

### 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，建立了一种对甲硝唑氯化钠注射液中的  $\text{NO}_2^-$  含量测定的方法。该方法进样量小、灵敏度高、校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性良好，可以为定性、定量分析甲硝唑注射液、甲硝唑葡萄糖注射液及甲硝唑氯化钠注射液三种注射剂中的  $\text{NO}_2^-$  提供准确、有效的检测依据。

# 离子色谱法定量分析丁酸氯维地平中的哌啶

**摘要:** 本文采用岛津离子色谱仪建立了丁酸氯维地平中哌啶的含量进行测定方法。实验结果显示: 在方法专属性好; 对照品溶液重复进样 6 次, 哌啶色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 在 0.01%-0.02%和 0.41%-2.89%之间, 仪器精密度良好; 以外标法定量, 在 1-20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内, 线性相关系数均 $>0.999$ , 准确度在 97.2%~105.4%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, 适合丁酸氯维地平中哌啶含量的快速准确检测。

**关键词:** 离子色谱仪 丁酸氯维地平 哌啶

丁酸氯维地平是一种短效的新型静脉注射用二氢吡啶类钙拮抗剂, 与现有高血压药物通过肾或肝脏代谢不同, 丁酸氯维地平在血液中代谢, 不会在体内积蓄, 特别适用于那些晚期器官损害的患者。随着我国心血管疾病发病率的逐年增加, 市场需求将继续上升, 且由于其多为长期用药、终身用药, 因此对其杂质的控制更显得尤为重要。丁酸

氯维地平在合成过程中需加入哌啶做催化剂。哌啶具有中等毒性, 因此必须控制最终产物中哌啶的残留量, 而哌啶的  $\text{pK}_a=11.1$ , 其水溶液为碱性, 适合使用离子色谱仪进行阳离子分析。

本文使用 HIC-ESP 离子色谱仪, 建立了丁酸氯维地平中哌啶的测定方法。该方法选择性强, 供相关行业参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪, 具体配置如下:

系统控制器	: CBM-40lite	自动进样器	: SIL-20A
柱温箱	: CTO-40S	输液泵	: LC-20AD sp
脱气机	: DGU-403	电导检测器	: CDD-10A vp
色谱工作站	: Labsolutions Ver. 5.99		

### 1.2 分析条件

色谱柱	: Shim-pack IC-C4 色谱柱, 150 mm $\times$ 4.6 mm I.D., 7 $\mu\text{m}$ P/N: 228-41616-91, 岛津(上海)实验器材有限公司		
流动相	: 2.5 mM 草酸溶液		
流速	: 1 mL/min	柱温	: 40 $^{\circ}\text{C}$
进样体积	: 25 $\mu\text{l}$	洗脱方式	: 等度洗脱

## 2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取哌啶对照品适量，用水稀释成1、2、5、10和20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 系列浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液的制备：取样品丁酸氯维地平100 mg，用乙腈溶解并定容至10 mL后上机测试。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 色谱图

按照1.2中分析条件对2中对照品溶液和空白溶剂进行测定，结果如图1所示。空白溶剂在哌啶出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

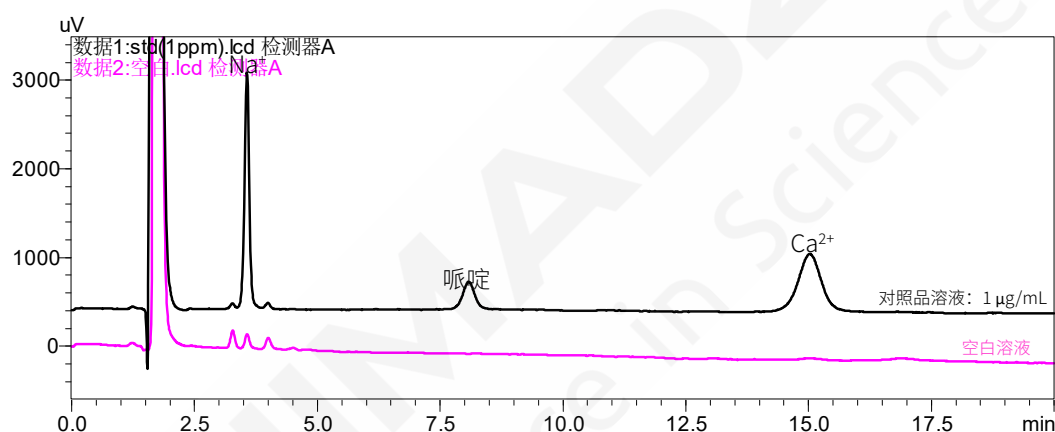


图 1. 色谱分离结果

### 3.2 线性实验

将对照品溶液按照1.2分析条件进行测定，以哌啶的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析，如图2、图3所示，在1-20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内，线性良好，线性相关系数均 $>0.999$ ，准确度在97.2%~105.4%之间，线性方程、相关系数见表1。

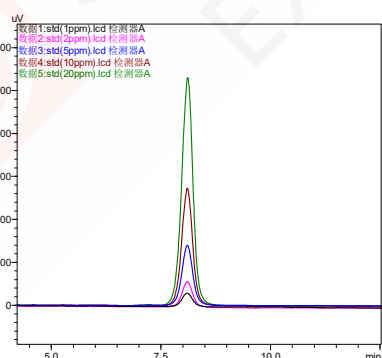


图 2. 哌啶系列浓度色谱图

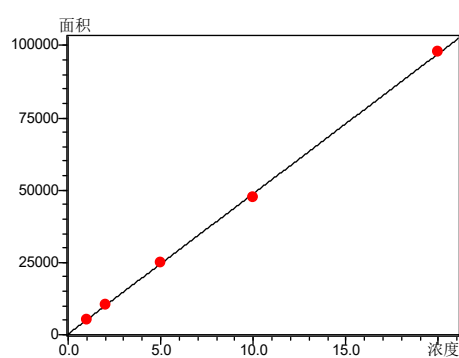


图 3. 哌啶标准曲线

表 1. 哌啶标准曲线参数 (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	哌啶	1-20	$Y = 4846.51X + 351.882$	97.2-105.4	0.9997

### 3.4 精密度实验

按照 1.2 分析条件, 分别取  $1 \mu\text{g/mL}$ 、 $5 \mu\text{g/mL}$ 、 $20 \mu\text{g/mL}$  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。表 2 结果显示, 目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.01%-0.02% 和 0.41%-2.89% 之间, 系统精密度良好。

表 2. 精密度实验结果 (n=6)

名称	Conc. ( $\mu\text{g/mL}$ )	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)
哌啶	1	0.02	2.89
	5	0.01	0.41
	20	0.02	0.52

### 3.5 样品测定及加标回收率实验

对照品溶液与供试品溶液各进样  $20 \mu\text{L}$  进行测定, 样品中未检出哌啶; 在空白样品中添加少量哌啶标准储备液, 进行定量限加标回收实验, 使得哌啶的加标浓度为  $1 \mu\text{g/mL}$ , 经测试哌啶的回收率为 108.5%, 样品溶液与回收率实验色谱图如图 4 所示。

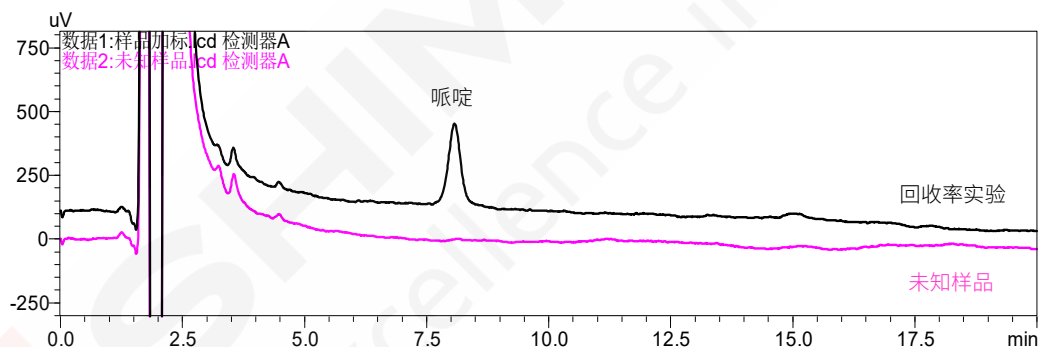


图 4. 样品溶液与回收率实验色谱图

## 4. 结论

本文建立了一种使用岛津离子色谱仪 HIC-ESP 结合 Shim-pack IC-C4 色谱柱测定丁酸氯维地平中哌啶残留量的方法。使用外标法定量, 实验结果表明系统适用性实验、专属性、线性及精密度实验结果均满足哌啶的测定要求, 本色谱系统可用于丁酸氯维地平中哌啶含量测定, 供相关检测人员参考。

# 离子色谱测定门冬氨酸钾镁注射液中门冬氨酸钾和门冬氨酸镁的含量

**摘要:** 本文使用岛津 Essentia IC-16 离子色谱仪建立了测定门冬氨酸钾镁注射液中门冬氨酸钾和门冬氨酸镁含量的分析方法。本方法参照“门冬氨酸钾镁注射液 (I) 国家药品标准修订草案公示稿”【含量测定】项下门冬氨酸钾与门冬氨酸镁, 以外标法定量, 钾离子和镁离子在 1.0~50.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (以镁离子计) 浓度范围内相关系数  $r>0.999$ , 准确度为 93.2-106.1%。低中高浓度混合标准工作溶液重复性保留时间 RSD%为 0.005~0.02%, 峰面积 RSD%为 0.10~0.27%; 方法回收率在 88.5~102.5%之间。实验结果表明, 该方法能快速准确地测定门冬氨酸钾镁注射液中门冬氨酸钾和门冬氨酸镁的含量。

**关键词:** 离子色谱 门冬氨酸钾镁注射液 国家药品标准

门冬氨酸钾镁是门冬氨酸钾盐和镁盐的混合物, 用于低钾血症、低钾及洋地黄中毒引起的心律失常, 病毒性肝炎, 肝硬化合肝性脑病的治疗。镁离子和钾离子是细胞内重要的阳离子, 它们对许多酶的功能起着重要的作用, 能结合大分子到亚细胞结构上, 并与肌肉收缩的机制有关。

2021年, 国家药典委员会发布了“门冬氨酸钾镁注射液 (I、II、III) 国家药品标准修订草案公示稿”(注射液I、II、III规格不同, 含量测定方法相同), 公示稿中, 门冬氨酸钾和门冬氨酸镁含量测定方法由原来的滴定

法及重量法改为离子色谱法。与滴定法及重量法相比, 离子色谱法操作更为简便快捷, 准确度高。

本实验参照“门冬氨酸钾镁注射液 (I) 国家药品标准修订草案公示稿”【含量测定】项下门冬氨酸钾与门冬氨酸镁, 使用 Essentia IC-16离子色谱仪配置阳离子抑制器, 对门冬氨酸钾和门冬氨酸镁进行含量测定。该系统稳定性好, 重复性高, 测定结果符合国家药品标准的相关要求, 供制药药检相关从业人员参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本文使用岛津 IC-16 离子色谱仪, 配置信息如下:

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 <sub>3R</sub>	抑制器	: SHY-C-5
检测器	: CDD-10A <sub>VP</sub>	色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.109

## 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 : 0.02 mol/L 甲烷磺酸溶液

流 速 : 0.2 mL/min 抑 制 电 流 : 12 mA

柱 温 : 35°C 进 样 体 积 : 2.5 μL

洗 脱 方 式 : 等度洗脱

## 2. 样品前处理

参照“门冬氨酸钾镁注射液 (I) 国家药品标准修订草案公示稿”【含量测定】项下门冬氨酸钾与门冬氨酸镁 配制:

供试品溶液制备: 精密量取本品 1 mL, 置 100 mL 量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 精密量取 5 mL, 置 50 mL 量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

系统适用性溶液制备: 取 6 种阳离子混合标准溶液适量, 用水稀释分别制成每 1 mL 中含钾 14 μg 和镁 10 μg 的溶液。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 系统适用性

按照 1.2 中分析条件, 取 2 中的系统适用性溶液进行测定, 色谱图如图 1 所示, 结果见表 1 (国标中规定, 系统适用性溶液色谱图中, 理论板数按钾离子峰计算不低于 3000, 按镁离子峰计算不低于 2000, 各离子峰之间的分离度应符合要求。)

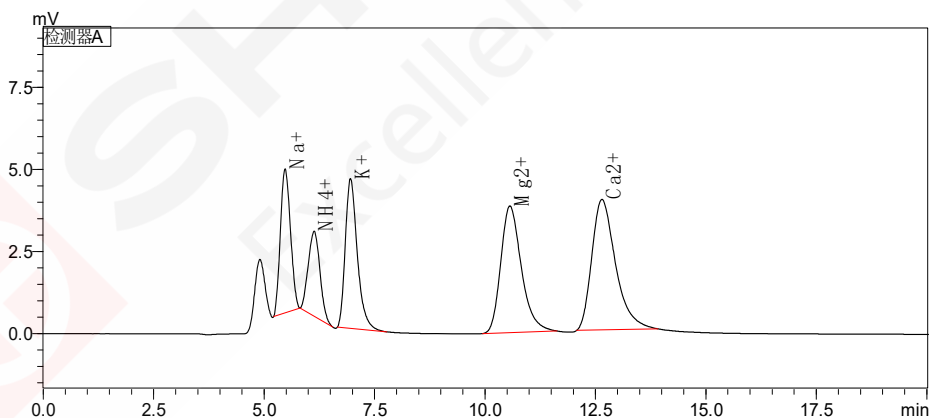


图 1. 系统适用性溶液色谱图 (以钾离子计 14 μg/mL)

表 1. 系统适用性溶液测定结果

#	离子类型	理论塔板数	理论塔板数 (标准要求)	分离度	分离度 (标准要求)
1	Na <sup>+</sup>	/	/	/	/
2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	/	/	1.5	
3	K <sup>+</sup>	3211	≥3000	1.6	≥1.0
4	Mg <sup>2+</sup>	2551	≥2000	5.6	
5	Ca <sup>2+</sup>	/	/	2.4	

### 3.2 线性

取6种水溶性阳离子混合标准溶液，用水稀释分别制成以镁离子计浓度为1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/mL的混合标准工作溶液，按照1.2分析条件进行测定。以浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析。结果表明，在线性范围内，钾离子和镁离子线性良好，线性相关系数均大于0.999，具体结果见表2。

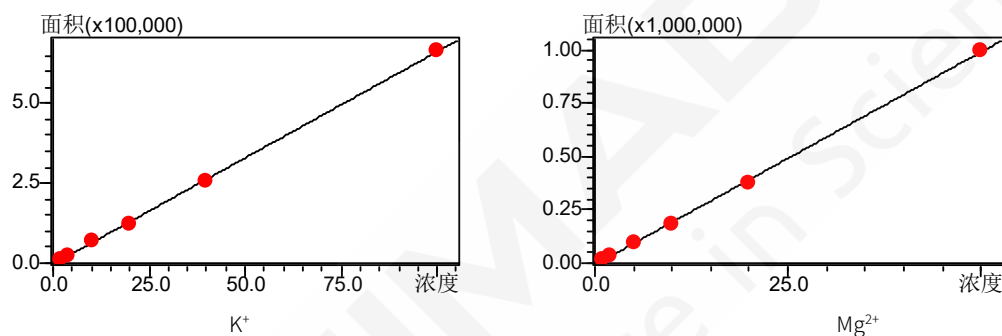


图 2. 钾离子和镁离子校准曲线

表 2. 钾离子和镁离子标准曲线结果

离子类型	线性范围 (μg/mL)	相关系数 (r)	准确度(%)	检测限	定量限
				LOD(μg/mL)	LOQ(μg/mL)
K <sup>+</sup>	2.0-100.0	0.9995	94.5-104.1	0.01	0.03
Mg <sup>2+</sup>	1.0-50.0	0.9993	93.2-106.1	0.01	0.02

### 3.3 精密度

取混合标准工作溶液三组（以镁离子计浓度分别为2.0 μg/mL、10.0 μg/mL、20.0 μg/mL）按照1.2分析条件连续进样6次，考察仪器精密度，结果如表3，钾离子和镁离子保留时间RSD%为0.005~0.02%，峰面积RSD%为0.10~0.27%，仪器精密度良好。

表 3. 精密度试验结果 (n=6)

离子类型	2.0 μg/mL		10.0 μg/mL		20.0 μg/mL	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
	RSD(%)	RSD(%)	RSD(%)	RSD(%)	RSD(%)	RSD(%)
K <sup>+</sup>	0.01	0.15	0.01	0.10	0.006	0.12
Mg <sup>2+</sup>	0.02	0.27	0.005	0.20	0.006	0.11

### 3.4 方法回收率

取已知钾离子和镁离子含量的供试品，分别精密加入相当于两种化合物含量的80%、100%与120%的对照品，按2中供试品溶液的制备进行样品前处理，制备低、中、高3种浓度的溶液，进样测定，回收率测定结果见表4。钾离子回收率为96.4~102.5%，镁离子回收率为88.5~96.4%。

表 4. 回收率测定结果 (n=3)

离子类型	低浓度 (80%)	中浓度 (100%)	高浓度 (120%)
K <sup>+</sup>	100.4%	102.5%	96.4%
Mg <sup>2+</sup>	88.5%	91.4%	96.4%

### 3.5 样品测定

取2中配制得到的供试品溶液（供试品A、B、C），按1.2中的分析条件进行测定，色谱图如图3所示，含量测定结果见表5。

“门冬氨酸钾镁注射液（I）国家药品标准修订草案公示稿”【含量测定】项下门冬氨酸钾与门冬氨酸镁规定：按外标法以峰面积分别计算钾和镁的含量，钾的含量乘以4.3787和镁的含量乘以11.8703即分别为门冬氨酸钾（C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>KNO<sub>4</sub>）和门冬氨酸镁（C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>MgN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>）的含量。含门冬氨酸钾（C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>KNO<sub>4</sub>）和门冬氨酸镁（C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>MgN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>）均应为标示量的95.0%~105.0%。

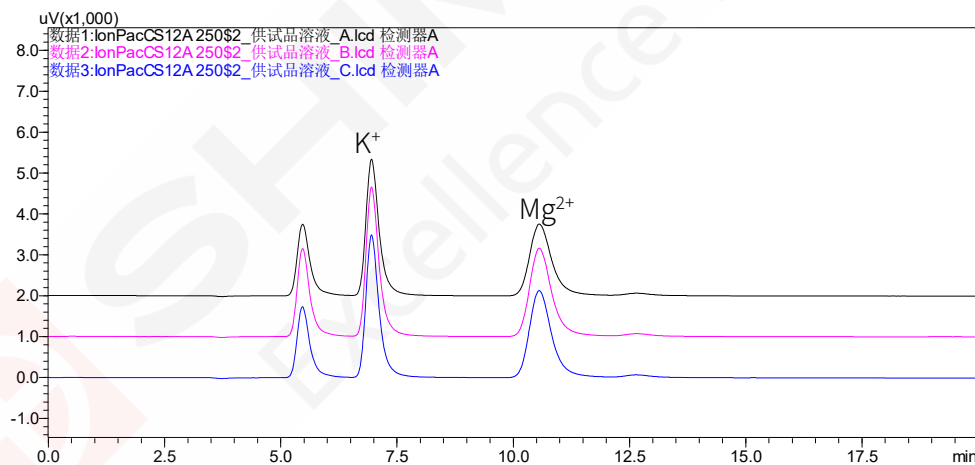


图 3. 供试品溶液色谱图（供试品 A、B、C）

表 5 供试品溶液测试结果

化合物名称	含量 (g)				标示量 (%)			
	A	B	C	标准要求	A	B	C	标准要求
门冬氨酸钾	43.5	46.5	45.5	45.2	96.2	102.9	100.7	95.0~105.0
门冬氨酸镁	39.0	40.3	40.2	40.0	97.5	100.8	100.5	

#### 4. 结论

本文使用岛津阳离子抑制型离子色谱仪对门冬氨酸钾镁注射液中门冬氨酸钾和门冬氨酸镁的含量进行测定。实验结果表明，系统适用性试验、线性、精密度、回收率结果均符合国家药品标准规定。结果表明该方法稳定性良好、结果准确度高；与传统的滴定法及重量法相比，离子色谱法操作简便快捷，节省时间，准确度高。该方法为制药药检相关行业对药品质量控制和分析的检验检测工作提供了参考。



# 离子色谱法测定葡萄糖酸钙锌口服溶液中葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸、葡萄糖酸钙的含量

**摘要：**本文使用离子色谱仪建立了葡萄糖酸钙锌口服溶液中葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸和葡萄糖酸钙的分析方法。本方法采用 Shim-pack IC-C4 色谱柱在草酸体系内实现了葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸和葡萄糖酸钙的同时测定。结果显示，葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸和葡萄糖酸钙分别在 150~450  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50~150  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 300~900  $\mu\text{g}/\text{mL}$  内线性关系良好；对照品溶液连续进 6 针，保留时间和峰面积的 RSD%均在 0.07%和 1.94%以内，重复性好，稳定性强；样品加标回收率均在 95.81~101.88%之间，方法可靠。本应用建立的方法准确、灵敏、重复性好，可为葡萄糖酸钙锌口服溶液中葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸和葡萄糖酸钙的质量控制提供参考。

**关键词：**离子色谱法 葡萄糖酸钙锌口服溶液

葡萄糖酸钙锌口服溶液为复方制剂，每 10 mL 含葡萄糖酸钙 600 mg(相当于钙 54 mg)、含葡萄糖酸锌 30 mg(相当于锌 4.3 mg)、盐酸赖氨酸 100 mg。用于治疗因缺钙、锌引起的疾病，包括骨质疏松、手足抽搐症、骨发育不全、佝偻病、妊娠妇女和哺乳期妇女、绝经期妇女钙的补充，小儿生长发育迟缓，食欲缺乏，厌食症，复发性口腔溃疡以及痤疮等。

对葡萄糖酸钙锌口服溶液的含量的测定是对其进行质量控制的关键指标。常用滴定法、比色法、AAS法、ICP-MS法对葡萄糖

酸锌口服溶液进行质量检验，该类方法只是对葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌定量检测，未能对盐酸赖氨酸准确分析，而离子色谱法可同时对葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌和盐酸赖氨酸定量检测，具有专属性强、灵敏度高、操作自动化等特点，适合葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌和盐酸赖氨酸的检测。

本文采用离子色谱法测定葡萄糖酸钙锌口服溶液样品中的葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌和盐酸赖氨酸，操作性和实用性强，可供相关检测参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本文使用岛津 IC-16 离子色谱仪，配置信息如下：

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

电导检测器 : CDD-10A vp

色谱工作站 : Labsolutions Ver. 5.99

## 1.2 分析条件

色谱柱 : Shim-pack IC-C4, 150 mm×4.6 mm I.D., 7 μm,

岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 228-41616-91

流动相 : 2.5 mM 草酸水溶液

流速 : 1 mL/min

柱温 : 40°C

进样体积 : 25 μL

洗脱方式 : 等度洗脱

## 1.3 溶液配制

### 1.3.1 系列标准溶液

取葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸和葡萄糖酸钙对照品适量, 用超纯水稀释成系列浓度的混合标准溶液, 其中含葡萄糖酸锌 150、240、300、360、450 μg/mL, 盐酸赖氨酸 50、80、100、120、150 μg/mL, 葡萄糖酸钙 300、480、600、720、900 μg/mL。

### 1.3.2 供试品溶液

分别取市售某品牌样品五瓶, 混匀。

葡萄糖酸锌的测定: 精密量取 1 mL, 置 10 mL 量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 做供试品溶液 1;

盐酸赖氨酸、葡萄糖酸钙的测定: 精密量取 1 mL, 置 100 mL 量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 做供试品溶液 2。

### 1.3.3 加标回收溶液

精密量取供试品溶液, 精密加入混合标准溶液, 摇匀, 制成每 1 mL 中分别含葡萄糖酸锌、盐酸赖氨酸和葡萄糖酸钙 150、50、300 μg 的加标回收溶液。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 色谱图

4 种标准品按照 1.2 中的液相色谱条件进行测定, 色谱图如图 1 所示。

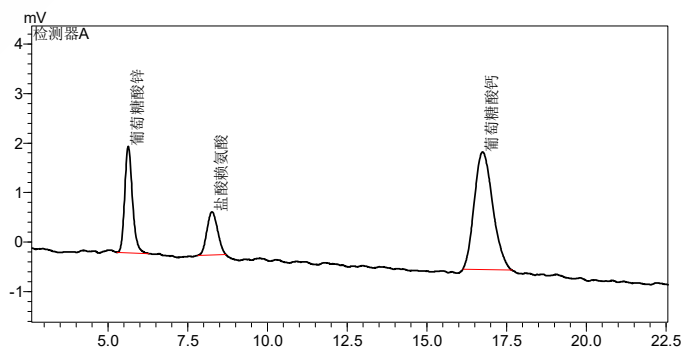


图 1. 标准溶液色谱图 (150 μg/mL、盐酸赖氨酸 50 μg/mL 和葡萄糖酸钙 300 μg/mL)

## 2.2 线性

将不同浓度的混合标准工作溶液，按“1.2分析条件”进行测定，使用外标法定量。以峰面积为纵坐标，对应的标准工作溶液浓度为横坐标，绘制校准曲线，校准曲线线性关系良好，相关系数大于0.999，准确度在98.4%~101.7%之间，具体结果见表1。

表 1. 校准曲线参数

序号	化合物名称	校准曲线	相关系数 r	准确度 (%)	线性范围(μg/L)
1	葡萄糖酸锌	$Y = 246.309X - 1005.69$	0.9999	99.5~100.5	150~450
2	盐酸赖氨酸	$Y = 685.022X - 14634.4$	0.9994	98.4~101.7	50~150
3	葡萄糖酸钙	$Y = 386.432X - 22034.3$	0.9991	97.6~101.5	300~900

## 2.3 精密度

采用葡萄糖酸锌 150 μg/mL、盐酸赖氨酸 50 μg/mL 和葡萄糖酸钙 300 μg/mL 的标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 2 所示。结果显示：目标物保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03% ~ 0.07%和 1.10% ~ 1.94%之间，显示仪器精密度良好。

表 2. 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	目标物名称	浓度 (μg/mL)	保留时间(RSD%)	峰面积(RSD%)
1	葡萄糖酸锌	150	0.03	1.94
2	盐酸赖氨酸	50	0.04	1.10
3	葡萄糖酸钙	300	0.07	1.24

## 2.4 样品测定结果及加标回收率考察

精密量取葡萄糖酸钙锌口服溶液、“1.3.3”项下的加标回收溶液，按照“1.3.2 供试品溶液”方法处理及“1.2 分析条件”进行测定，供试品溶液色谱图如图2、图3所示，定量结果及加标回收如表3所示。

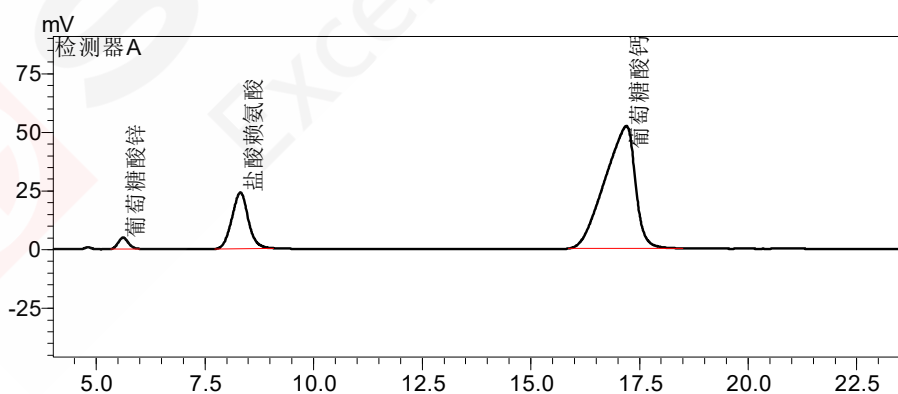


图 2. 供试品溶液 1 色谱图

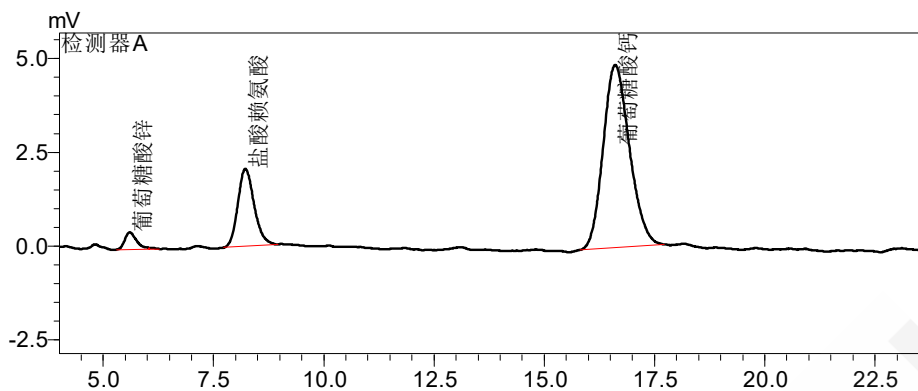


图 3. 供试品溶液 2 色谱图

表 3. 样品溶液测试结果及加标回收率结果

序号	目标物	检出结果 (mg/10 mL)	添加浓度(mg/10 mL)	回收率(%)
1	葡萄糖酸锌	349.8	150	96.53
2	盐酸赖氨酸	96.438	50	101.88
3	葡萄糖酸钙	609.825	300	95.81

### 3. 结论

本应用建立了采用岛津离子色谱仪 IC-16 测定葡萄糖酸钙锌口服溶液中葡萄糖酸锌的检测方法。该方法准确度高、重复性好,可用于葡萄糖酸钙锌口服溶液中葡萄糖酸锌的检测。

## 四、工业分析中的应用

与传统的分析方法相比较的话，IC 的突出优点是同时分离多组分，样品前处理简单，已广泛应用于工业制造中的分析。近年来，IC 作为官方标准方法的数目迅速增加，如《GB/T 11075 碳酸锂》、《YS/T 582-2013 电池级碳酸锂》等标准均对硫酸根等离子的含量做了明确限定。2020 年 11 月，国务院通过《新能源汽车产业发展规划（2021~2035 年）》，明确我国新能源汽车的发展方向和目标：到 2025 年，我国新能源汽车市场竞争力明显增强，动力电池、驱动电机、车用操作系统等关键技术取得重大突破，安全水平全面提升，新能源车占比达到 20%。锂离子电池的制造工艺要求非常严格，关键材料的性能、质量监管体系的完善都直接影响着电池的性能以及安全性。作为锂电池生产重要原料的碳酸锂越发受到市场的关注。

碳酸锂中通常含有氟离子、硫酸根离子等多种杂质阴离子，相关标准如《GB/T 11075 碳酸锂》，《YS/T 582-2013 电池级碳酸锂》中均对硫酸根等离子的含量做了明确限定。离子色谱仪是检测阴离子含量的常用检测手段，分析碳酸锂中杂质阴离子的难点是碳酸根干扰大且待测离子浓度非常低，得到准确分析结果需要特别注意改善分离、降低空白。本章内容主要介绍离子色谱在工业分析中的应用，供相关行业从业人员参考

# 离子色谱测定碳酸锂中的硫酸根离子含量

**摘要:** 本文建立了IC-16离子色谱仪分析碳酸锂中硫酸根离子的分析方法。结果表明: 仪器定量限低于0.1  $\mu\text{g/mL}$ ; 0.2-20  $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内, 校准曲线线性良好, 相关系数为0.9999, 各校准点准确度在96.5%-106.9%之间; 0.2  $\mu\text{g/mL}$ 和5  $\mu\text{g/mL}$ 标样连续5针测试结果显示, 硫酸根保留时间和峰面积RSD值分别不高于0.07%和0.66%, 仪器精密度良好。该方法快速简单, 灵敏度高, 重复性好, 适合碳酸锂中硫酸根离子含量的检测。

**关键词:** IC-16 碳酸锂 硫酸根

碳酸锂在现代工业中具有非常广泛的应用, 近些年随着新能源汽车的大热, 作为锂电池生产重要原料的碳酸锂越发受到市场的关注。

碳酸锂中通常含有氟离子、硫酸根离子等多种杂质阴离子, 相关标准如《GB/T 11075 碳酸锂》, 《YS/T 582-2013 电池级碳

酸锂》中均对硫酸根等离子的含量做了明确限定。

离子色谱仪是检测阴离子含量的常用检测手段, 本文建立了 IC-16 离子色谱仪分析碳酸锂中硫酸根离子的分析方法。该方法快速简单, 灵敏度高, 重复性好, 适合碳酸锂中硫酸根离子含量的检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 IC-16 阴离子抑制型离子色谱仪系统, 具体配置为:

系统控制器:	CBM-20Alite	脱气机	:	DGU-20A3	
输液泵	:	LC-16i	自动进样器:	SIL-16i	
柱温箱	:	CTO-20A	检测器	:	CDD-10A VP
抑制器	:	AS-1000阴离子电解膜抑制器	色谱工作站:	LabSolutions Ver. 5.99	

### 1.2 分析条件

色谱柱 : IC SI-36 4D, 150 mm  $\times$  4.0 mm I.D., 3.5  $\mu\text{m}$ ,  
日本昭和电工, P/N: F6999361

流动相 : 25 mM 氢氧化钾溶液

流速 : 0.7 mL/min

柱温 : 35 $^{\circ}\text{C}$

进样体积 : 25  $\mu\text{L}$

抑制器电流: 49 mA

洗脱方式 : 等度洗脱

### 1.3 样品前处理

准确称取 0.1 g 样品，以超纯水溶解定容至 100 mL，即得。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准溶液色谱图与定量限

0.2  $\mu\text{g/mL}$  硫酸根标准溶液色谱图如图 1 所示，其中硫酸根色谱峰  $S/N=24.2$ ，以  $S/N=10$  对应浓度推算仪器定量限为 0.08  $\mu\text{g/mL}$ 。

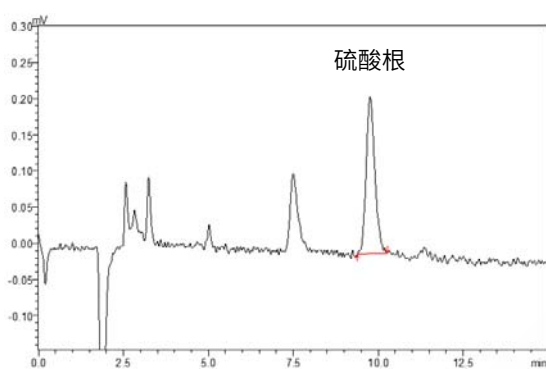


图1. 0.2  $\mu\text{g/mL}$  硫酸根标准溶液色谱图

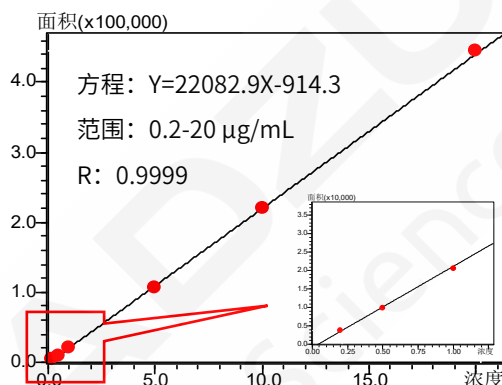


图2. 校准曲线

### 2.2 校准曲线

如图 2 所示，硫酸根标准样品在 0.2-20  $\mu\text{g/mL}$  的浓度范围内，外标法校准曲线线性良好。其中线性方程为  $Y=22082.9X-914.3$ ，线性相关系数  $R$  为 0.9999，各校准点准确度在 96.5%-106.9%之间。

### 2.3 重复性考察

0.2  $\mu\text{g/mL}$  和 5  $\mu\text{g/mL}$  硫酸根标准样品分别重复进样 5 次，考察保留时间和峰面积的重复性，RSD 结果如表 1 所示，其值分别不超过 0.07%和 0.66%。

表 1. 保留时间和峰面积重复性

No.	标准样品浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
1	0.2	0.07	0.66
2	5	0.06	0.32

### 2.4 样品分析

2 个未知样品处理后各自进样分析，其色谱图和测定结果分别如图 3 和表 2 所示。

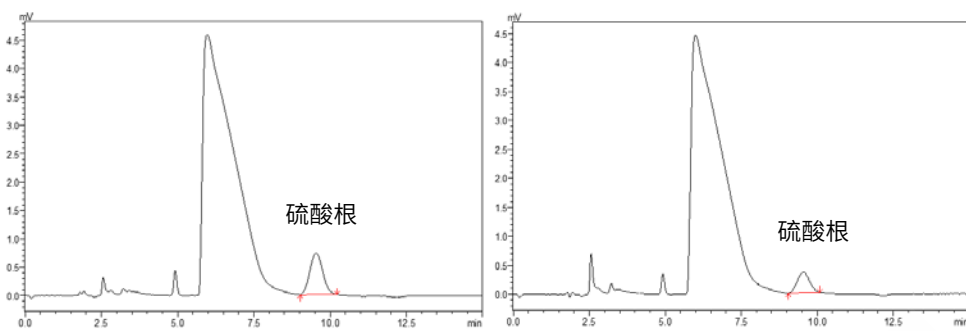


图3. 样品色谱图 (左: 样品1, 右: 样品2)

表2. 碳酸锂中硫酸根含量

样品 No.	称样量 (g)	定容体积 (mL)	检测浓度( $\mu\text{g/mL}$ )	样品含量( $\mu\text{g/g}$ )
1	0.1024	100	1.02	996.09
2	0.1069	100	0.51	477.08

### 3. 结论

本文建立了IC-16离子色谱仪分析碳酸锂中硫酸根离子的分析方法。该方法快速简单，灵敏度高，重复性好，适合碳酸锂中硫酸根离子含量的检测。

# 离子色谱法定量分析锂电池电解液中 3 种锂盐及 1 种酸酐类添加剂

**摘要:** 本文采用岛津离子色谱仪 HIC-ESP 建立了电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量方法。实验结果表明: 对照品溶液在 0.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内, 各化合物线性相关系数均 $>0.999$ , 准确度为 96.2%~104.9%。将 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  对照品溶液重复进样 6 次, 4 种化合物色谱峰保留时间 RSD $<0.6\%$ , 峰面积的 RSD $<3\%$ , 仪器精密度良好。对实际电解液样品进行加标分析, 加标回收率为 95.1~102.5%。此方法快速、准确, 适合于电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量分析。

**关键词:** 离子色谱仪 电解液 锂盐

锂离子电池由于具有高工作电压、高能量密度、长循环寿命和环境友好等优点, 被广泛应用于 3C 数码、电动工具、航天、储能、动力汽车等领域。电解液是锂电池的重要组成部分, 主要由锂盐和有机溶剂组成, 六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ) 是目前应用最广泛的锂盐, 但其热稳定性差、对水敏感, 因此四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ )、二草酸硼酸锂 ( $\text{LiBOB}$ )、草酸二氟硼酸锂 ( $\text{LiDFOB}$ ) 等新型锂盐的开发也逐渐受到人们的重视。另外, 有研究发现,

电解液中添加剂的使用可以有效的改善锂离子电池的温度循环性能, 其中添加剂类型有酸酐类、氟代磺酸类等。

所以, 确定电解液中锂盐及添加剂的含量, 对研究锂电池性能是非常有必要的, 但锂盐及添加剂分子尺寸较大, 在阴离子交换色谱柱上保留很强, 本文采用长度短、粒径大色谱柱, 建立了离子色谱快速定量分析  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiDFOB}$  和酸酐类添加剂的方法, 此方法分析时间短、分离度好。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪, 具体配置如下:

系统控制器	: CBM-40lite	自动进样器	: SIL-20A
柱温箱	: CTO-40S	输液泵	: LC-20AD sp
脱气机	: DGU-403	抑制器	: ICDS-40A
电导检测器	: CDD-10A vp	色谱工作站	: Labsolutions Ver.5.99

### 1.2 分析条件

色谱柱	: IonPac AG22 色谱柱, 50 mm $\times$ 4 mm I.D. 11 $\mu\text{m}$		
流动相	: 1.5 mmol/L $\text{NaHCO}_3$ + 1.5 mmol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$		
流速	: 1 mL/min	柱温	: 30 $^\circ\text{C}$

进样体积：10  $\mu$ L

洗脱方式：等度洗脱

抑制器电流：13 mA

## 2. 对照品配制与样品前处理

对照品溶液的制备：取适量 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiDFOB}$ 和酸酐类添加剂对照品，用超纯水稀释成0.5、1、2、5、10、20、50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 系列浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液的制备：取电解液用乙腈稀释10倍，然后使用超纯水稀释100，用于测试 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiDFOB}$ 和酸酐类添加剂。取电解液用乙腈稀释10倍，然后使用超纯水稀释1000，用于测试 $\text{LiPF}_6$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 色谱图

按照1.2中分析条件对4种对照品溶液进行测定，得到色谱图如图1所示。总分析时间为12min，分析速度快，分离度均大于1.5，实现完全分离。

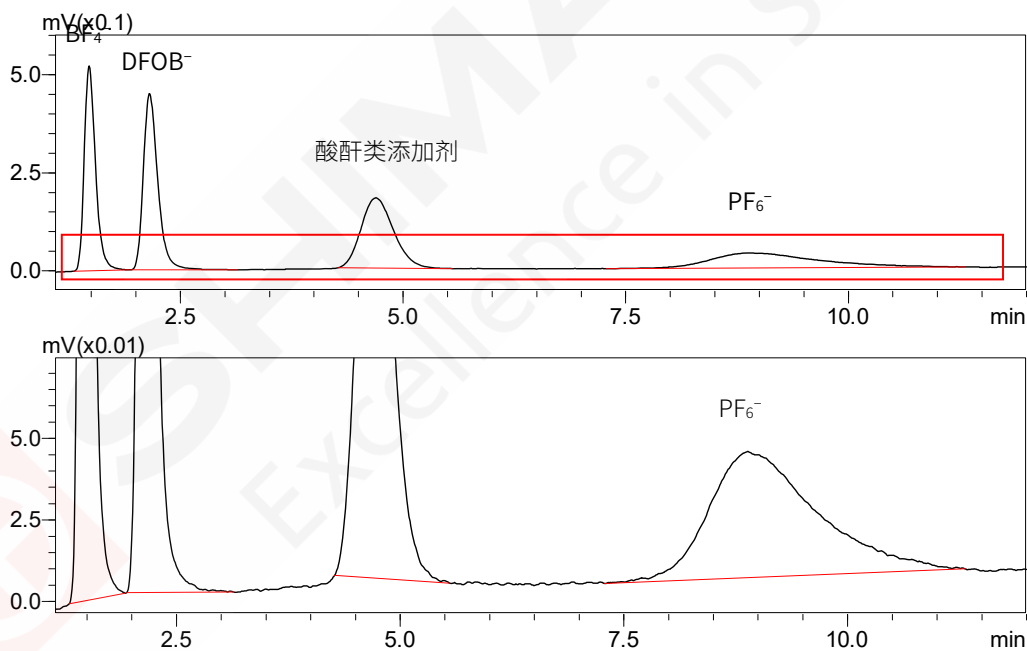


图 1. 对照品色谱图（浓度：5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）

### 3.2 线性实验

将对照品溶液按照1.2分析条件进行测定，以浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性拟合，得到校准曲线如图2所示，在0.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内（ $\text{LiPF}_6$ 线性范围为1~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），线性相关系数均 $>0.999$ ，准确度在97.2%~105.4%之间，线性方程、相关系数见表1。

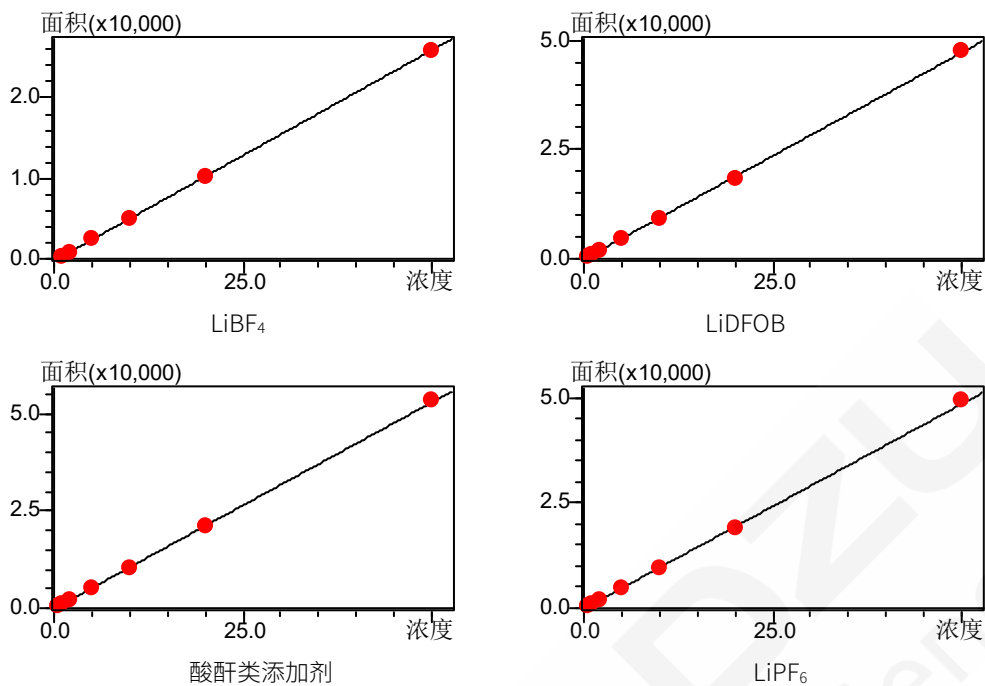


图 2 校准曲线

表 1. 标准曲线相关信息

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	$\text{LiBF}_4$	0.5~50	$Y = 973.826X - 90.4729$	96.2~104.9	0.9995
2	$\text{LiDFOB}$	0.5~50	$Y = 1061.43X - 79.6702$	97.2~104.5	0.9998
3	酸酐类添加剂	0.5~50	$Y = 944.823X - 64.7121$	97.4~104.8	0.9998
4	$\text{LiPF}_6$	1~50	$Y = 523.683X - 244.492$	96.3~102.8	0.9999

### 3.3 精密度实验

按照1.2分析条件，取2  $\mu\text{g/mL}$ 对照品溶液重复分析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。结果表明：目标物保留时间RSD<0.6%，峰面积RSD<3%之间，系统精密度良好。

表 2. 精密度实验结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (R.T.)	RSD%(Area)
1	$\text{LiBF}_4$	0.00	0.76
2	$\text{LiDFOB}$	0.45	2.24
3	酸酐类添加剂	0.54	1.86
4	$\text{LiPF}_6$	0.39	2.41

### 3.4 样品测定及加标回收率实验

按照2中样品处理方法，对实际电解液样品进行分析，测得电解液中LiBF<sub>4</sub>为11090 μg/mL、酸酐类添加剂为5270 μg/mL、LiPF<sub>6</sub>为167300 μg/mL，色谱图如图3所示。按照2中样品处理方法处理电解液样品后进行加标实验，加标量为10 μg/mL，加标回收率为95.1~102.8%。

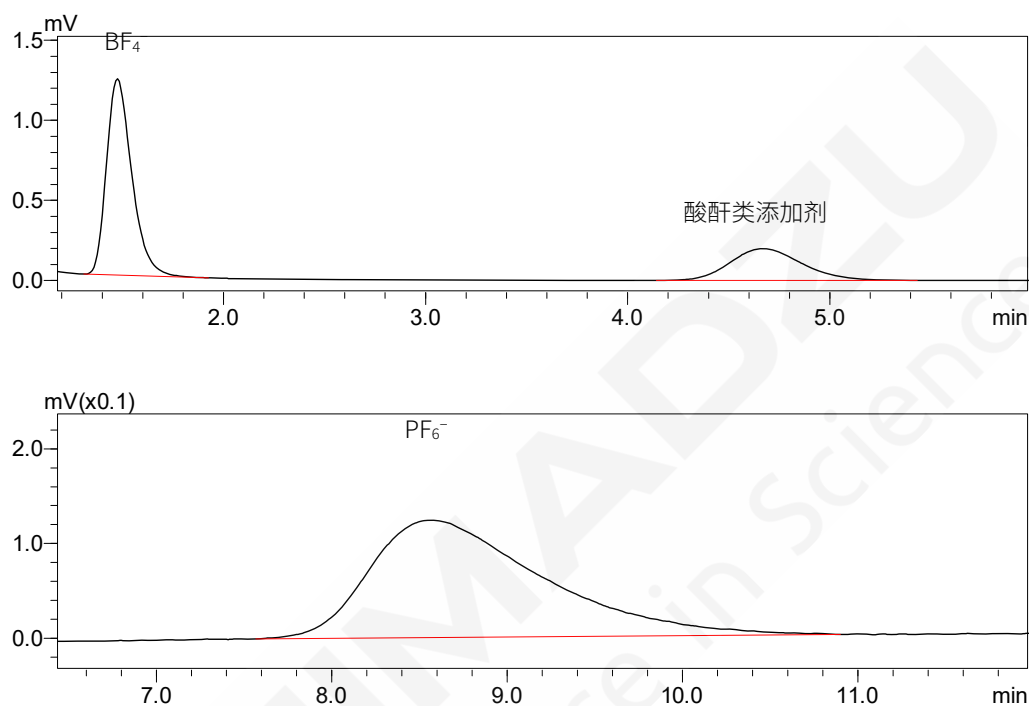


图 3. 某电解液样品色谱图

## 4. 结论

本文采用岛津离子色谱仪HIC-ESP建立了电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量方法。实验结果表明：对照品溶液在0.5~50 μg/mL浓度范围内，各化合物线性相关系数均>0.999，准确度为96.2%~104.9%。将2 μg/mL对照品溶液重复进样6次，4种化合物色谱峰保留时间RSD< 0.6%，峰面积的RSD< 3%，仪器精密度良好；对实际电解液样品进行加标分析，加标回收率为95.1~102.5%。此方法快速、准确，适合于电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量分析。

# 离子色谱法测定橡胶中总硫的含量

**摘要：**本文参考 ISO 19242:2015 标准、国家标准征求意见稿《橡胶 总硫含量测定 离子色谱法》，使用离子色谱仪建立了橡胶中总硫含量的分析方法，并对方法的线性、准确性、重现性进行了考察。结果显示，硫酸根在 1~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  内线性关系良好；对照品溶液连续进 6 针，保留时间和峰面积的 RSD% 均在 0.03% 和 0.76% 以内，重复性好，稳定性强。本应用建立的方法准确、灵敏、重复性好，可为橡胶中总硫含量的测定提供参考。

**关键词：**离子色谱法 橡胶 硫

橡胶属于高分子材料，未经硫化的橡胶呈线型结构，其抗拉性能较差。为提高其材料性能，通常情况下将原料在加热的条件下与硫化剂硫磺发生化学反应，交联成立体网状结构，然后得到定型的具有实用价值的橡胶制品。总硫含量是橡胶检测的关键指标之一，橡胶的硫化工艺决定了橡胶最终产品的物理性能、力学性能，如强度、弹性、塑性、拉伸模量等。因此，测定生胶或硫化橡胶中

总硫的含量对橡胶品质，指导生产控制工艺、评价橡胶性能具有十分重要的意义。

目前测定总硫的检测方法有氧瓶燃烧法、过氧化钠熔融法等，实验过程中干扰较多、准确性也比较差。本文采用离子色谱法测定橡胶样品中的总硫，是根据橡胶燃烧后生的二氧化硫被过氧化氢吸收液吸收进行定量测试。干扰少、操作性和实用性强，可供相关检测参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本文使用岛津 IC-16 离子色谱仪，配置信息如下：

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	抑制器	: SHY-A-6
色谱工作站	: LabSolutions LC Version 5.99		

### 1.2 分析条件

色谱柱	: Shim-pack IC-SA2, 250 mm $\times$ 4 mm I.D., 9 $\mu\text{m}$ P/N: 228-38983-91, 岛津（上海）实验器材有限公司		
淋洗液	: 1.8 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +1.7 mM $\text{NaHCO}_3$ 溶液	流速	: 1 mL/min
柱温	: 35 $^\circ\text{C}$	抑制电流	: 14 mA
进样量	: 25 $\mu\text{L}$	洗脱方式	: 等度洗脱

## 1.3 溶液配制

### 1.3.1 系列标准溶液

精密取硫酸根对照品适量，用超纯水稀释成含硫酸根 1、2、5、10、20 和 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  系列浓度的标准曲线溶液。

### 1.3.2 供试品溶液

参照 ISO 19242:2015 标准，由某橡胶院提供。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 色谱图

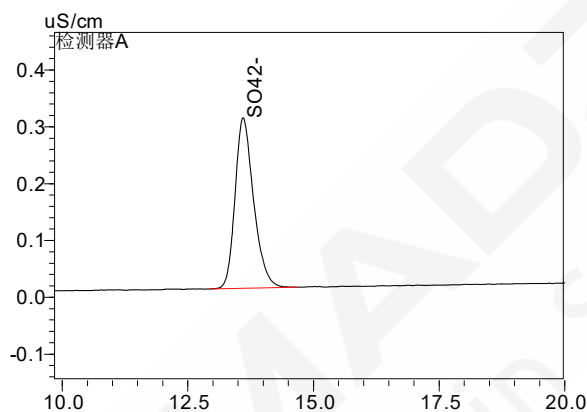


图 1. 标准溶液定量下限 (1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 色谱图

### 2.2 线性

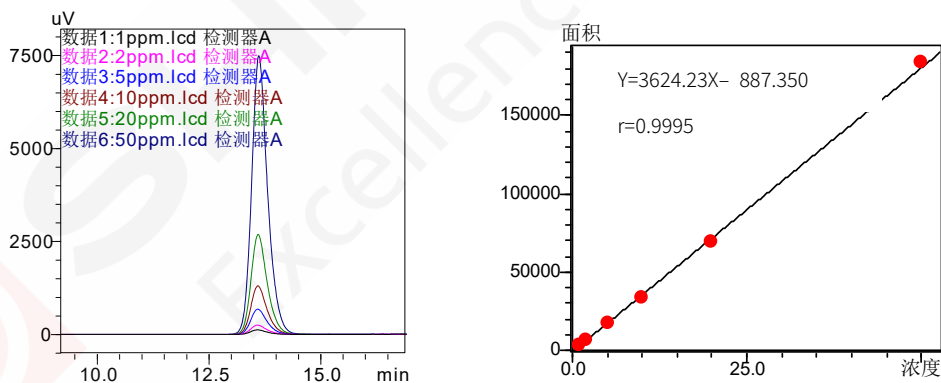


图 2. 标准曲线

将硫酸根标准工作溶液，按“1.2 分析条件”进行测定，使用外标法定量。以峰面积为纵坐标，对应的标准工作溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线，如图 2 所示。校准曲线线性关系良好，相关系数大于 0.999，准确度在 95.7%~104.5%之间。

### 2.3 精密度

采用 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 1 所示。结果显示：目标物保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.03%和 0.20%~0.76%之间，显示仪器精密度良好。

表 1. 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

目标物名称	理论浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)
硫酸根	1	0.02	0.76
	10	0.03	0.23
	50	0.03	0.20

## 2.4 样品测定结果

精密橡胶样品, 按照“1.3.2 供试品溶液”方法处理及“1.2 分析条件”进行测定, 样品中检出硫酸根  $36.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ , 色谱图如图 3 所示。

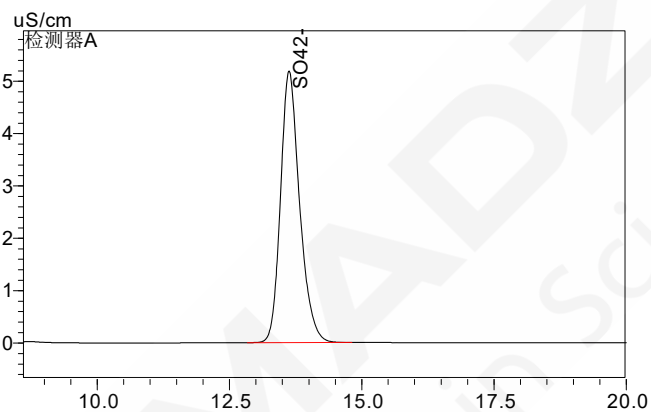


图 3. 橡胶样品色谱图

## 3. 结论

本应用建立了采用岛津离子色谱仪 IC-16 测定橡胶中总硫的检测方法。该方法灵敏度高、重复性好, 可用于橡胶中硫酸根的检测。

# 离子色谱法定量分析工业用甲醇中铵离子

**摘要：**本文采用岛津离子色谱仪 IC-16 建立了工业用甲醇中铵离子的定量方法。实验结果表明：铵离子在 0.01~2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内，采用二次曲线拟合建立校准曲线，线性相关系数为 0.9999，准确度为 97.7%~102.2%。定量限浓度为 0.01  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，将 0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$  对照品溶液重复进样 6 次，色谱峰保留时间 RSD 为 0.023%，峰面积 RSD 为 1.418%，仪器精密度良好。对工业甲醇进行铵离子加标实验，加标量为 0.5、8、18  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，回收率为 99.3%~105.2%，准确度高。此方法快速、准确、灵敏度高，适合于工业用甲醇中铵离子的定量分析。

**关键词：**离子色谱仪 工业用甲醇 铵离子

甲醇作为重要的化工原料应用于各种化工生产当中，如甲醇制烯烃，低温甲醇净化等。甲醇制烯烃工艺中，如果甲醇中含有铵离子，其会附着于催化剂表面，引起催化剂中毒，从而降低反应效率。煤制合成气工艺中，采用低温甲醇净化工艺原料气中的酸性气体，循环低温甲醇中的铵离子与硫化氢等酸性气反应形成结晶的硫铵颗粒，其在吸收塔的顶部分解，释放出的硫化氢又留存在工艺气中，此外甲醇含有铵离子或铵离子含量超过工艺指标，会影响甲醇对硫化氢吸收

量，都严重影响甲醇的脱硫效率，进而造成后续合成工段的工艺气硫化氢超标。所以非常有必要检测并控制甲醇中铵离子的含量。

2021年8月20日国家市场监督管理总局发布了GB/T 40395-2021《工业用甲醇中铵离子的测定 离子色谱法》，并将于2022年3月1日实施。本文根据此标准，采用岛津离子色谱仪IC-16建立了工业用甲醇中铵离子的定量方法，此方法灵敏度高、分析时间短，能快速准确完成工业用甲醇中铵离子的检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本文使用岛津 IC-16 离子色谱仪，配置信息如下：

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	抑制器	: SHY-C-5
电导检测器	: CDD-10A vp	色谱工作站	: LabSolutions LC V.5.99

## 1.2 分析条件

色 谱 柱 : Shim-pack IC-C4 色谱柱, 150 mm×4.6mm I.D. 7 μm  
P/N: 228-41616-91, 岛津 (上海) 实验器材有限公司  
流 动 相 : 2 mmol/L 甲烷磺酸水溶液  
流 速 : 1 mL/min 柱 温 : 30°C  
进 样 体 积 : 50 μL 洗脱方式 : 等度洗脱  
抑制器电流 : 6 mA

## 2. 对照品配制与样品前处理

对照品溶液的制备: 取适量铵离子储备液 (1000 μg/mL), 用超纯水稀释成0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 μg/mL系列浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液的制备: 参考标准GB/T 40395-2021, 取适量工业用甲醇, 用超纯水稀释10倍, 经C18预处理小柱净化后上机。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 色谱图

按照1.2中分析条件对铵离子进行测定, 校准曲线最低点0.01 μg/mL对照品溶液色谱图如图1所示, 信噪比为27。

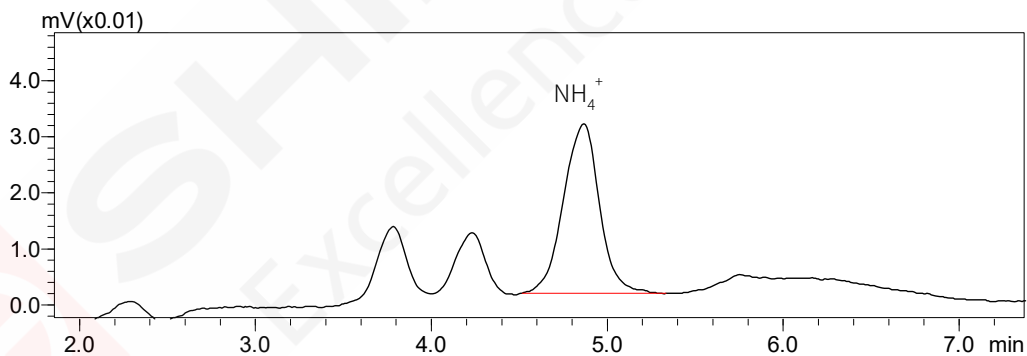


图1 0.01 μg/mL 铵离子溶液色谱图

### 3.2 线性实验

按照1.2分析条件测定系列对照品溶液, 参照标准GB/T 40395-2021《工业用甲醇中铵离子的测定 离子色谱法》, 以浓度为横坐标, 以峰面积为纵坐标, 进行二次曲线拟合, 得到校准曲线及相关信息如图2所示。

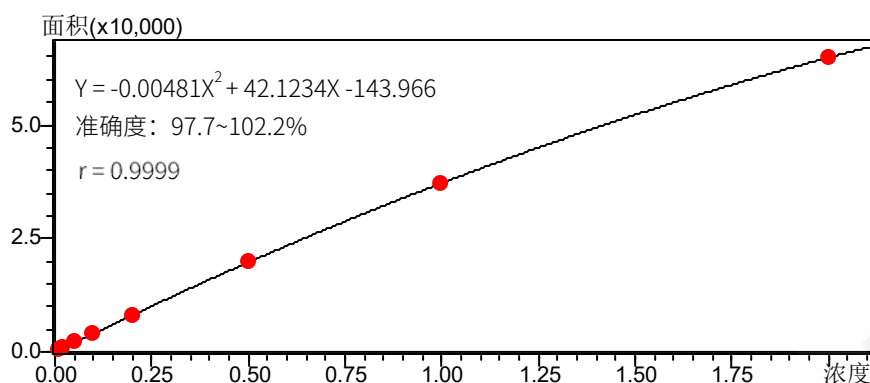


图2 铵离子校准曲线及相关信息

### 3.3 精密度实验

按照1.2分析条件，取0.02 μg/mL对照品溶液重复分析6次，计算保留时间和峰面积的相对标准偏差（RSD），以评价系统的重复性。结果表明：铵离子保留时间RSD为0.023%，峰面积RSD为1.418%，系统精密度良好，色谱图如图3所示。

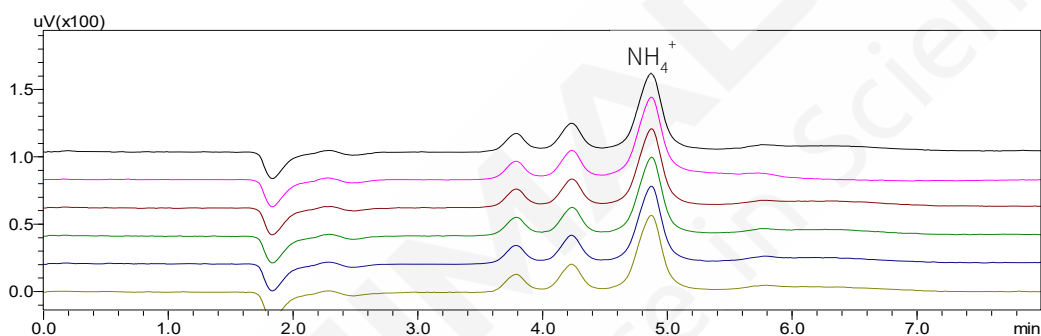


图3 对照品溶液（0.02 μg/mL）重复进样色谱图（n=6）

### 3.4 样品测定及加标回收率实验

按照2中样品处理方法，对某品牌工业用甲醇进行分析，样品中未检出铵根离子。对样品进行加标实验，加标量为0.5、8、18 μg/mL，按照2中方法进行样品处理，重复实验3次，回收率结果见表1。

表1 样品加标回收率及标准偏差

No.	添加浓度 (μg/mL)	平均测试浓度 (μg/mL)	平均回收率 (%)	RSD(%) (n=3)
1	0.5	0.526	105.2	0.701
2	8	7.949	99.3	0.840
3	18	18.102	100.5	0.551

## 4. 结论

本文采用岛津离子色谱仪IC-16建立了工业用甲醇中铵离子的定量方法。此方法快速、准确、灵敏度高，适合于工业用甲醇中铵离子的定量分析。



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