

SH-AC-3 型阴离子交换柱分析应用研究VIII—离子色谱法同时测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和 7 种常规阴离子

黄选忠, 方黄琳

(湖北兴山县疾病预防控制中心, 兴山, 443711)

摘要: 【目的】建立以 SH-AC-3 型阴离子交换柱为分离柱, 离子色谱-抑制电导检测法同时测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和 7 种常规阴离子的新方法。【方法】试验研究同时测定 9 种阴离子特别是亚氯酸盐、氯酸盐的色谱条件和可行性, 优化了色谱条件。【结果】以 SH-AC-3 型阴离子交换柱为分离柱, 以 4.0mmol/L Na₂CO₃-4.5mmol/L NaHCO₃ 为淋洗液, 流量为 0.80mL/min, 采用等度洗脱的方式可将亚氯酸盐、氯酸盐等 9 种阴离子完全分离, 通过抑制电导检测, 亚氯酸盐和氯酸盐, 硫酸盐, 磷酸盐、硝酸盐和氯化物, 亚硝酸盐、溴化物和和氯化物的峰面积与其质量浓度分别在 0.05~2.0、1.0~40.0、0.25~10.0 和 0.10~4.0mg/L 范围内呈良好的线性关系, 相关系数在 0.9995~0.9999, 方法应用于饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐等 9 种阴离子的同时测定, 加标回收率在 90.8%~105.1%, 5 次平行测定的相对标准偏差 (RSD) 小于 5%。【结论】本方法可用于水样中亚氯酸盐、氯酸盐等 9 种阴离子的同时测定。

关键词: 离子色谱法; 水; 亚氯酸盐; 氯酸盐; 阴离子;

中图分类号: O652.63 **文献标识码:** **文章编号:**

二氧化氯是净化饮用水一种十分有效的净水剂, 具有良好的除臭与脱色能力、低浓度下高效杀菌和杀病毒能力, 然而, 二氧化氯消毒剂 and 水中天然有机物、无机物反应生成亚氯酸盐、氯酸盐等消毒副产物, 毒理学研究表明亚氯酸盐、氯酸盐可引起溶血性贫血, 并降低精子的数量和活力^[1], 因此, 我国《生活饮用水卫生标准》GB5749-2022 中将亚氯酸盐、氯酸盐列入了水质常规检测指标中的毒理学指标, 并规定其限值均为 0.7 mg/L^[2]。F⁻、NO₃⁻和 Cl⁻、SO₄²⁻等阴离子分别是水质监测常规指标中的毒理学指标和感官及一般化学指标, NO₂⁻是参考指标, H₂PO₄⁻则是环境监测指标。因此, 监测饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和常规阴离子含量对保障饮水安全具有重要意义, 目前, 用离子色谱法同时测定亚氯酸盐、氯酸盐等消毒副产物和常规阴离子的方法报道较多^[3-8], 但这些方法大多使用的是 Metrosep A Supp4-250^[3]、IonPac 系列的 AS19^[5-7]、AS23^[8]和 AG-HC^[4]等进口阴离子分离柱及色谱仪, 采用 KOH 梯度洗脱, 使其应用受到一定限制。因此, 研究用国产色谱设备同时测定饮用水中

ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 等7种常规阴离子是一项有意义的工作。本试验研究用SH-AC-3型阴离子交换柱为分离柱，以抑制电导检测离子色谱法同时测定饮水中 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 等7种常规阴离子的分析方法。通过试验优化确立了相关色谱条件，建立了以SH-AC-3型阴离子交换柱为分离柱，以4.0mmol/L Na_2CO_3 -4.5mmol/L NaHCO_3 溶液为淋洗液，流量为0.80mL/min等度洗脱抑制电导检测-离子色谱法同时测定饮水中 F^- 、 ClO_2^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子的分析方法，方法应用于直饮水、自来水和纯净水等样品中9种阴离子的同时测定，其加标回收率分别为：99.9%~102.5%、97.1%~102.7%、99.5%~104.0%、98.7%~103.9%、98.0%~104.5%、99.1%~102.4%、98.1%~103.8%、90.8%~102.5%和98.9%~105.1%，各组分5次平行测定的相对标准偏差(RSD)小于5%，方法的检出限在0.01mg/L~0.04 mg/L。

1、试验部分

1.1 主要仪器

CIC-100型离子色谱仪（青岛盛瀚色谱公司，编号15601），抑制器：自再生抑制器，检测器：电导检测器，定量环体积为25 μL ；SHA—15自动进样器（青岛盛瀚色谱公司，编号AS1518050）；SH-AC-3型阴离子交换柱（250 \times 4.0mm i.d,青岛盛瀚色谱公司，批号：1602037）；SH-AC-3型保护柱（50 \times 4.0mm i.d,青岛盛瀚色谱公司，批号：1602037）。

1.2 仪器工作条件及参数设置

色谱仪：柱箱温度35 $^{\circ}\text{C}$ ，电流：75mA，量程：1档。

自动进样器：全定量环取样，取样后清洗（每针之间），置换量70 μL ，取样量25 μL ，扎针深度4mm。

1.3 主要试剂

ClO_2^- 、 ClO_3^- 标准溶液：均为1000 mg/L，编号分别为BW0538、BW0539，北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司。

NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 标准溶液：质量浓度均为1000 mg/L，编号分别为GBW(E)080264、GBW(E)080549、GBW(E)080268、GBW(E)080266； NO_2^- 标准溶液：质量浓度为100 mg/L，编号为GBW(E)080223，北京中国计量科学研究院。

磷酸二氢钾、溴化钾：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

H_2PO_4^- 和 Br^- 标准溶液：1000 mg/L，按照文献[9]配制。

用前将各种标准溶液用纯水稀释成含 5.0 mg/L 的 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、10.0mg/L 的 F^- 、 NO_2^- 和 Br^- ，25.0 mg/L 的 Cl^- 、 H_2PO_4^- 和 NO_3^- ，100.0 mg/L 的 SO_4^{2-} 混合标准应用液备用。

无水碳酸钠（分析纯，国药集团化学试剂有限公司），碳酸氢钠（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）。

试验所用试剂均为 AR 及以上级，试验用水为超纯水（ $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）。

1.4 试验方法

1.4.1 标准曲线的绘制 取混合标准应用液 0.10、0.20、0.40、1.0、2.0、3.0 和 4.0 mL 于 10mL 容量瓶中加纯水至刻度，混匀，配制成含 F^- 、 NO_2^- 、 Br^- 0.10~4.0mg/L， Cl^- 、 H_2PO_4^- 、 NO_3^- 0.25~ 10.0 mg/L， ClO_2^- 、 ClO_3^- 0.05~2.0 mg/L， SO_4^{2-} 1.0~40.0 mg/L 的标准系列，各管取 1.5mL 于样品瓶中，启动自动进样器进样分别测定各组份的峰面积（S），以 S 对各组份浓度绘制工作曲线。

1.4.2 样品测定 取水样经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后取 1.5mL 于样品瓶中，启动自动进样器进样测定各组份的峰面积（S），以标准曲线法定量，同时进行加标回收试验。

2、结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 淋洗液的选择 试验结果表明，当淋洗液中 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3$ 浓度配比分别为 6.0+2.0、5.0+1.0、5.0+2.0、5.0+3.0、5.0+4.0 和 4.0+6.2 mmol/L、流量 0.80mL/min 等度洗脱，SH-AC-3 型柱虽能将 F^- 、 ClO_2^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 等 9 种阴离子基本分离，但 NO_2^- 和 ClO_3^- 的峰分离度（R） <1.5 ， SO_4^{2-} 的保留时间（T）在 21min 以内。只有当 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3$ 浓度配比为 4.0+4.0~4.0+5.0mmol/L 时所有 9 种阴离子的 R 均在 1.5 以上， F^- 、 ClO_2^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 等 9 种阴离子能完全分离，试验结果见表 1，综合考虑各组分的 R，试验选择 4.0mmol/L Na_2CO_3 -4.5mmol/L NaHCO_3 溶液为淋洗液。

表 1 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3$ 溶液浓度（mmol/L）配比试验结果（流量 0.80 ml/min，柱温 35℃）

组分	4.0mmol/L+4.0mmol/L		4.0mmol/L+4.5mmol/L		4.0mmol/L+5.0mmol/L	
	T/min	R	T/min	R	T/min	R
F ⁻	4.988	2.77	4.991	2.82	4.992	2.80
ClO_2^-	6.275	2.16	5.272	2.26	6.276	2.20
Cl^-	7.346	2.85	7.352	2.87	7.352	2.86
NO_2^-	8.867	1.50	8.881	1.53	8.881	1.51
ClO_3^-	9.710	1.53	9.729	1.54	9.729	1.52
Br^-	10.592	1.99	10.606	1.97	10.605	1.95

NO ₃ ⁻	11.883	5.08	11.891	5.28	11.892	4.75
H ₂ PO ₄ ⁻	16.025	4.23	15.730	4.69	15.732	4.49
SO ₄ ²⁻	20.441	/	21.080	/	20.365	/

2.1.2 淋洗液流量的选择 当淋洗液组成和浓度一定时，淋洗液流量是影响组分的 T 和 R 的主要因素，本试验淋洗液流量在 0.70mL/min~0.90mL/min 时的试验结果见表 2，从表 2 可知，F⁻、ClO₂⁻、Cl⁻、NO₂⁻、ClO₃⁻、Br⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻等 9 种阴离子的 R 在 1.50 以上（NO₂⁻在 0.7ml/min 和 ClO₃⁻在 0.9ml/min 除外），表明各组分已完全分离。综合考虑各组分的 T 和 R 及系统压力，淋洗液流量选定为 0.80mL/min。

表 2 淋洗液流量对分离度和保留时间的影响（4.0mmol/LNa₂CO₃-4.5mmol/L NaHCO₃，柱温 35°C）

组分	0.70ml/min		0.80ml/min		0.90ml/min	
	T/min	R	T/min	R	T/min	R
F ⁻	5.657	2.81	4.982	2.82	4.442	2.80
ClO ₂ ⁻	7.122	2.17	6.273	2.14	5.594	2.15
Cl ⁻	8.339	2.88	7.344	2.82	6.553	2.83
NO ₂ ⁻	10.083	1.52	8.873	1.50	7.920	1.49
ClO ₃ ⁻	11.049	1.49	9.717	1.51	8.665	1.50
Br ⁻	12.023	1.99	10.593	1.95	9.459	1.93
NO ₃ ⁻	13.497	5.00	11.881	4.99	10.608	4.87
H ₂ PO ₄ ⁻	18.173	4.37	15.928	4.40	14.228	4.23
SO ₄ ²⁻	23.394	/	20.501	/	18.308	/

2.1.3 柱箱温度的确定 考察了 30°C、35°C 和 40°C 时各组分的分离效果，试验结果见表 3，从表 3 可见，在 30°C~40°C 范围内，9 种组分均能较好的分离，其 R 值均在 1.5 以上（NO₂⁻在 30°C 和 ClO₃⁻在 40°C 除外），且随着柱温的升高组分的 T 稍微缩短但 H₂PO₄⁻、SO₄²⁻变化不大，在保证各组分有适宜的 R 和 T 的前提下尽量使用较低的柱温，故本试验确定柱箱温度为 35°C。

2.2 线性方程、线性范围与检出限

按照 1.4.1 配制标准系列，测定各组分的峰面积 (S)，以 S 为纵坐标，以其质量浓度 (C) 为横坐标绘制标准曲线，进行线性回归。测定仪器 30min 的基线噪声^[10]，以 3 倍基线噪声除以标准曲线的斜率 (3N/b) 计算各组分的最低检出限。其标准曲线的线性范围、回归方程、

表 3 柱箱温度对分离度和保留时间的影响（4.0mmol/LNa₂CO₃-4.5mmol/L NaHCO₃，流量 0.80 ml/min）

组分	30°C		35°C		40°C	
	T/min	R	T/min	R	T/min	R
F ⁻	5.004	2.72	5.012	2.82	4.990	2.97
ClO ₂ ⁻	6.318	2.34	6.322	2.21	6.288	2.12
Cl ⁻	7.506	2.97	7.398	2.91	7.280	2.86
NO ₂ ⁻	9.137	1.38	8.934	1.51	8.752	1.73

ClO ₃ ⁻	9.937	1.77	9.787	1.54	9.672	1.33
Br ⁻	11.015	1.91	10.677	1.99	10.383	2.08
NO ₃ ⁻	12.375	4.37	11.979	5.08	11.658	5.74
H ₂ PO ₄ ⁻	16.262	4.35	16.198	4.42	16.288	4.46
SO ₄ ²⁻	21.160	/	20.896	/	20.972	/

相关系数 r (回归曲线的截距、斜率和 r 由仪器软件自动生成) 及检出限列于表 4。从表 4 可知, F⁻、NO₂⁻ 和 Br⁻, Cl⁻、NO₃⁻ 和 H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, ClO₂⁻ 和 ClO₃⁻ 的质量浓度分别在 0.10~4.0mg/L、0.25~10.0mg/L、1.0~40.0mg/L 和 0.05~2.0mg/L 范围内与其峰面积呈良好的线性关系,

表 4 标准曲线试验结果

组分	线性范围 /mg/L	回归方程	相关系数/ r	检出限 /mg/L
F ⁻	0.10~4.0	S=569300C-78730	0.9995	0.01
ClO ₂ ⁻	0.05~2.0	S=139000C+87.84	0.9997	0.03
Cl ⁻	0.25~10.0	S=380000C+6955	0.9997	0.01
NO ₂ ⁻	0.10~4.0	S=191100C-6103	0.9998	0.02
ClO ₃ ⁻	0.05~0.20	S=111800C-275.9	0.9999	0.03
Br ⁻	0.10~4.0	S=150600C-305.5	0.9999	0.03
NO ₃ ⁻	0.25~10.0	S=197900C-1408	0.9999	0.02
H ₂ PO ₄ ⁻	0.25~10.0	S=91240C-32200	0.9995	0.04
SO ₄ ²⁻	1.0~40.0	S=265200C+270.5	0.9996	0.02

相关系数 r 在 0.9995~0.9999, 检出限在 0.01mg/L~0.04mg/L。其中, 含 20.0mg/L 的 SO₄²⁻、5.0mg/L 的 Cl⁻、NO₃⁻ 和 H₂PO₄⁻、2.0mg/L 的 F⁻、NO₂⁻ 和 Br⁻, 1.0mg/L 的 ClO₂⁻ 和 ClO₃⁻ 的标准溶液色谱图见图 1。

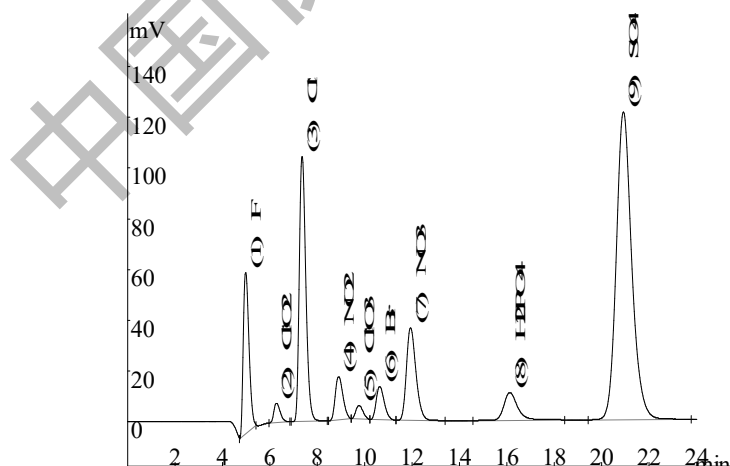


图 1 标准溶液色谱图

2.3 样品测定及回收率试验结果

按 1.4.2 的步骤操作, 测定了直饮水、自来水和纯净水等水样中 F⁻、ClO₂⁻、Cl⁻、NO₂⁻、ClO₃⁻、Br⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻ 和 SO₄²⁻ 的含量。并分别添加 0.40mL、1.00mL 和 2.00mL 的混合

标准应用液，平行测定 5 次，计算加标回收率及测定结果的相对标准偏差（RSD），结果见表 5。从表 5 可见，F⁻、ClO₂⁻、Cl⁻、NO₂⁻、ClO₃⁻、Br⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻和 SO₄²⁻等 9 种组分的加标回收率分别为：99.9%~102.5%、97.1%~102.7%、99.5%~104.0%、98.7%~103.9%、98.0%~104.5%、99.1%~102.4%、98.1%~103.8%、90.8%~102.5%和 98.9%~105.1%，5 次平行测定结果的

表 5 样品测定及回收率试验结果

组分	直饮水				自来水				纯净水			
	本底 /mg/L	加入量 /mg/L	回收率/%	RSD /%	本底 /mg/L	加入量 /mg/L	回收率 /%	RSD/ %	本底 /mg/L	加入量 /mg/L	回收率 /%	RSD/ %
F ⁻	<0.01	0.40	102.5	2.24	0.21	1.00	99.9	1.82	<0.01	2.00	101.2	1.73
ClO ₂ ⁻	<0.03	0.20	97.1	2.04	<0.03	0.50	102.6	1.01	<0.03	1.00	102.7	1.37
Cl ⁻	0.27	1.00	99.5	1.47	2.18	2.50	100.7	3.40	0.03	5.00	104.0	1.64
NO ₂ ⁻	<0.02	0.40	103.0	1.61	<0.02	1.00	98.7	2.30	<0.02	2.00	103.9	1.15
ClO ₃ ⁻	<0.03	0.20	98.0	4.27	<0.03	0.50	101.1	1.60	<0.03	1.00	104.5	1.67
Br ⁻	<0.03	0.40	99.1	1.70	<0.03	1.00	101.4	1.54	<0.03	2.00	102.4	1.24
NO ₃ ⁻	0.14	1.00	103.8	1.72	6.18	2.50	103.4	1.45	0.17	5.00	98.1	1.51
H ₂ PO ₄ ⁻	<0.04	1.00	90.8	4.15	<0.04	2.50	93.1	4.28	<0.04	5.00	102.5	2.82
SO ₄ ²⁻	0.19	4.00	101.7	1.13	18.09	10.00	98.9	2.78	0.05	20.00	105.1	2.97

RSD 分别为 1.73%~2.24%、1.01%~2.04%、1.47%~3.40%、1.15%~2.30%、1.60%~4.27%、1.24%~1.70%、1.51%~1.72%、2.82%~4.28%和 1.13%~2.97%，方法重现性良好。其中，纯净水加标（加 20.0mg/L 的 SO₄²⁻、5.0mg/L 的 Cl⁻、NO₃⁻和 H₂PO₄⁻、2.0mg/L 的 F⁻、NO₂⁻和 Br⁻，1.0mg/L 的 ClO₂和 ClO₃⁻）样品色谱图见图 2。

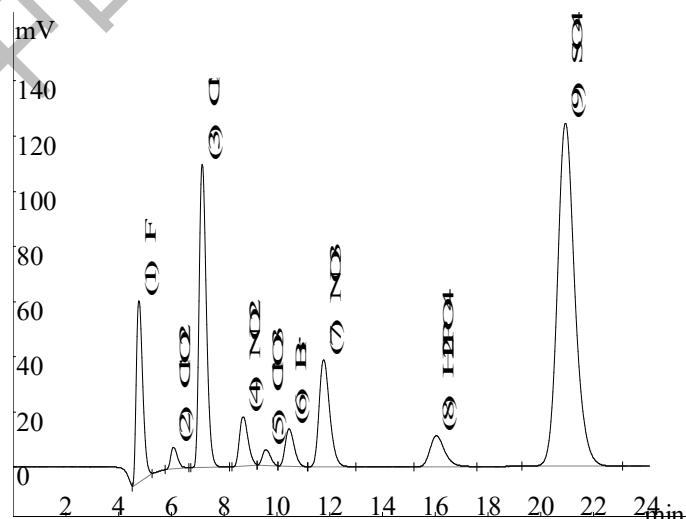


图 2 加标样品色谱图

3 小结

本工作建立了以 SH-AC-3 型阴离子交换柱为分离柱, 以 4.0mmol/LNa₂CO₃-4.5mmol/L NaHCO₃ 为淋洗液, 流量为 0.80mL/min 等度洗脱抑制电导检测-离子色谱法同时测定饮水中 F⁻、ClO₂⁻、Cl⁻、NO₂⁻、ClO₃⁻、Br⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻和 SO₄²⁻等阴离子的新方法。方法重现性良好, 操作简便快速, 可在 25min 以内完成 9 组分的测定, 测定结果准确可靠, 适用水样中 F⁻、ClO₂⁻、Cl⁻、NO₂⁻、ClO₃⁻、Br⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻和 SO₄²⁻等阴离子的同时测定。

参考文献

- [1]崔艳梅.离子色谱法检测生活饮用水中的亚氯酸盐和氯酸盐[J].城镇供水, 2016, 36(1): 47-51
- [2]国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准 生活饮用水卫生标准: GB5749-2022[S].北京: 中国标准出版社, 2022
- [3]杨志国, 吕牧羊.在线超滤-离子色谱法测定饮用水中的亚氯酸盐、氯酸盐和常规阴离子[J].江苏预防医学, 2018, 29(1): 6-8
- [4]杨敏, 谢静, 杨树科, 等.离子色谱法测定饮用水中的溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐及常规阴离子含量[J].食品科学, 2012, 33(12): 219-222
- [5]杨寅森, 刘铮铮, 王静, 等.离子色谱法测定水中常见阴离子和消毒副产物[J].中国无机分析化学, 2018, 35(3): 4-7
- [6]朱娜, 张竹青, 秦杨, 等.离子色谱法测定水中 5 种消毒副产物和 6 种常见阴离子[J].中国卫生工程学, 2017, 26(1): 31-32, 35
- [7]王晓婧, 赵岚, 刘长福.离子色谱法同时测定饮水中 4 种消毒副产物和 5 种阴离子[J].中国卫生检验杂志, 2018, 28(13): 1560-1562
- [8]王启淳,雷宁生,曾炫萍. 离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的残留量[J].化学工程师,2021,35(5):26-28
- [9]国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:156-161
- [10]国家质量监督检验检疫总局.中华人民共和国国家计量检定规程 离子色谱仪: JJG823-2014 [S].北京: 中国质检出版社, 2014

中国仪器仪表学会