离子态化合物色谱分析专栏·研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2016.06024

# 高压离子色谱法快速测定饮用水中 7 种无机阴离子

宋小卫[1], 高立红[2], 史亚利[1*], 蔡亚岐[1], 李仁勇[2]
(1. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;
2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司应用研发中心, 北京 100102)

**摘要**:建立了使用高压离子色谱快速测定饮用水中 7 种无机阴离子的方法。环境水样经 0.22 μm 尼龙滤膜过滤后可直接进样分析。采用 Dionex Integrion 高压离子色谱仪和 AS22-Fast-4 μm 阴离子交换柱(150 mm×4 mm),可在 5 min 内完成对 $F^-$、$Cl^-$、$Br^-$、$NO_2^-$、$NO_3^-$、$SO_4^{2-}$ 和 $PO_4^{3-}$ 这 7 种阴离子的分析。以 4.5 mmol/L 碳酸钠和 1.4 mmol/L 碳酸氢钠为淋洗液,流速为 2 mL/min。7 种阴离子的检出限为 0.007～0.07 mg/L($S/N$=3),在较宽范围内有良好的线性关系(相关系数不小于 0.999)和重现性(相对标准偏差不大于 0.48%,$n$=8)。实际样品加标回收率为 91.4%～109.7%,相对标准偏差为 0.30%～0.45%($n$=5)。将该方法应用于饮用水厂进出水的分析,结果表明在进出水中检出 6 种阴离子,以 $Cl^-$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 为主。该方法简便快速、灵敏准确,尤其适合高通量样品中阴离子的快速分析。

**关键词**:高压离子色谱;快速分析;阴离子;饮用水
**中图分类号**:O658 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8713(2016)10-0968-04

# Rapid determination of seven inorganic anions by high pressure ion chromatography in drinking water

SONG Xiaowei[1], GAO Lihong[2], SHI Yali[1,*], CAI Yaqi[1], LI Renyong[2]
(*1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;*
*2. Application Development Center, Thermo Fisher Scientific, Beijing 100102, China*)

**Abstract**: A new method was developed for the determination of inorganic anions in drinking water by high pressure ion chromatography (HPIC). Water samples were analyzed directly after filtered by 0.22 μm nylon membrane. Seven anions ($F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $NO_2^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ and $PO_4^{3-}$) were separated well in 5 min by Dionex Integrion HPIC and AS22-Fast-4 μm anion exchange column. In this study, 4.5 mmol/L sodium carbonate and 1.4 mmol/L sodium bicarbonate were used as the mobile phases with the flow rate of 2 mL/min. The limits of detection of the analytes ($S/N$=3) ranged from 0.007 to 0.07 mg/L, and they all had good linear relationships ($r \geqslant 0.999$) in a wide range with good relative standard deviations (RSDs$\leqslant$0.48%, $n$=8). The recoveries of the seven anions in drinking water ranged in 91.4%−109.7% with RSDs of 0.30%−0.45% ($n$=5). The developed method was applied to analyze the drinking water samples from seven tap waterworks. The results showed that six anions were detected in these samples, and $Cl^-$, $NO_3^-$ and $SO_4^{2-}$ were the predominant anions. The method is simple, rapid, accurate, reliable, and suitable for the rapid determination of common anions in water samples.

**Key words**: high pressure ion chromatography (HPIC); rapid determination; anions; drinking water

**收稿日期**:2016-06-16
* **通讯联系人**.Tel:(010)62849676,E-mail:shiyali@rcees.ac.cn.
**基金项目**:国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ09022907).
**Foundation item**: National Key Scientific Instrument and Equipment Development Projects (No. 2012YQ09022907).

饮用水中通常含有氟离子、氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子等常见无机阴离子,这些无机阴离子与人体健康有着重要联系。据文献[1]报道,摄入过量的氟离子,可能会引起牙斑和骨骼损害。人体摄入的硝酸盐可在体内细菌作用下被还原为亚硝酸盐,而亚硝酸盐则会在胃中与胺类和酰胺类化合物生成致癌性很强的亚硝胺[2]。目前,对阴离子的检测方法通常有电化学法、容量法、分光光度法和色谱法。电化学法、容量法和分光光度法操作繁琐,工作量大,检测周期长,测定结果受实验室条件和人为操作的影响较大[3,4]。离子色谱法由于具有选择性高、灵敏度高、准确性好、快速、简便、可同时测定多种组分的特点,在阴离子的分析中应用广泛[4-15]。

随着人们对环境质量关注度的提高,对环境报道的准确性和时效性要求也越来越强烈。因此各研究机构和环保部门对环境样品的分析需求不断增加。目前,传统的离子色谱法通常需要 10~20 min 完成 7 种阴离子的分析[4-15],这在大批量样品分析时具有一定的局限性。开发适用于样品高通量快速分析的方法显得尤为重要。

超高效液相色谱由于采用了小颗粒填料色谱柱和超高压输液泵,与传统高效液相色谱相比,其分析速度、灵敏度和分离度成倍提高。与超高效液相色谱类似,高压离子色谱(HPIC)同样采用了超高压输液泵和小颗粒色谱柱技术,为高通量样品的快速分析检测奠定了基础。姜振邦等[16,17]报道了高压离子色谱快速分析、检测大气中的阴离子和有机酸。目前,关于高压离子色谱在环境分析中的应用报道还很少,随着小颗粒色谱柱的不断出现,更多高压离子色谱的应用需要开发。

本研究建立了高压离子色谱快速测定水中 7 种阴离子含量的方法。该方法采用高压离子色谱系统和小颗粒色谱柱(4 μm),可在 5 min 内完成 7 种阴离子的分析,大大提高了分析效率,可用于水中常见无机阴离子的同时快速测定。

## 1　实验部分

### 1.1　仪器、试剂与耗材

Dionex Integrion 高压离子色谱系统;AS22-Fast-4 μm 色谱柱(150 mm×4 mm, 4 μm);AS22-Fast 色谱柱(150 mm×4 mm, 6 μm);AG22-Fast-4 μm 色谱柱(30 mm×4 mm, 10 μm);AG22-Fast 色谱柱(30 mm×4 mm, 11 μm),均购自美国赛默飞世尔科技公司。Millipore 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

$F^-$(1 000 mg/L)、$Cl^-$(1 000 mg/L)、$Br^-$(100 mg/L)、$NO_2^-$(100 mg/L)、$NO_3^-$(1 000 mg/L)、$SO_4^{2-}$(1 000 mg/L)和 $PO_4^{3-}$(1 000 mg/L)标准溶液均购自中国计量科学研究院。7 种阴离子混合标准溶液由各离子单标准溶液经超纯水稀释混匀制得。

### 1.2　样品前处理

饮用水水样过 0.22 μm 尼龙微孔滤膜后可直接进样分析。

### 1.3　离子色谱条件

分析柱:AS22-Fast-4 μm 色谱柱;保护柱:AG22-Fast-4 μm 色谱柱;淋洗液:4.5 mmol/L $Na_2CO_3$ 和 1.4 mmol/L $NaHCO_3$;进样体积:10 μL;柱温:30 ℃;流速:2 mL/min;检测器:抑制型电导检测;检测池温度:30 ℃;抑制器:AERS 500(4 mm)。

## 2　结果与讨论

### 2.1　色谱柱和淋洗液流速的优化

AS22-Fast 色谱柱是常用于快速测定水中无机阴离子的色谱柱,其填料粒径为 6 μm;而 AS22-Fast-4 μm 色谱柱则将填料粒径进一步减小至 4 μm。色谱柱填料粒径对色谱分析具有重要影响,粒径越小,柱效和分辨率越高。本研究将 AS22-Fast 和 AS22-Fast-4 μm 色谱柱进行了比较。在 4.5 mmol/L $Na_2CO_3$-1.4 mmol/L $NaHCO_3$ 淋洗液和 1.2 mL/min 流速条件下,采用两种粒径色谱柱对配制的 7 种阴离子混合标准溶液进行测定。结果表明,两种粒径的色谱柱均可在 10 min 内完成对 7 种阴离子的分析。由图 1 可知,7 种阴离子在 AS22-Fast-4 μm 色谱柱上具有更高的峰高和更尖锐的峰形,说明相同条件下小颗粒色谱柱具有更高的灵敏度和分辨率。以 $NO_3^-$ 为例,通过保留时间和峰宽分别计算两种粒径色谱柱的理论塔板数。结果显示,$NO_3^-$ 在 AS22-Fast 和 AS22-Fast-4 μm 色谱柱上的理论塔板数分别为 4 191 和 11 459,小颗粒色谱柱 AS22-Fast-4 μm 的柱效是 AS22-Fast 色谱柱的 2.7 倍;$Br^-$ 和 $NO_3^-$ 的分离度也由 2.09 提高至 3.08,说明 AS22-Fast-4 μm 色谱柱可提供更高的检测灵敏度和分辨率。因此,本研究采用 AS22-Fast-4 μm 色谱柱进行水中无机阴离子的分析。

通常可以通过提高流速来缩短分析时间,但提高流速的同时会产生较高的柱压。仪器都有一定的耐压限,常规离子色谱仪最大运行压力为 21 MPa,而高压离子色谱仪的最大运行压力可达到 35 MPa。因此,小颗粒色谱柱与高压离子色谱仪结合提供了

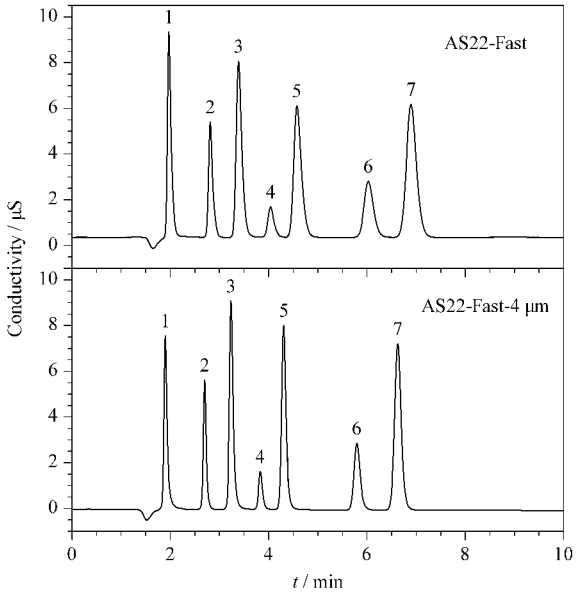


**图 1 不同色谱柱分离 7 种阴离子混合标准溶液的色谱图**

**Fig. 1 Chromatograms of the seven anions mixed standard solutions with different columns**

Peaks: 1. $F^-$, 5 mg/L; 2. $Cl^-$, 5 mg/L; 3. $NO_2^-$, 5 mg/L; 4. $Br^-$, 5 mg/L; 5. $NO_3^-$, 20 mg/L; 6. $PO_4^{3-}$, 20 mg/L; 7. $SO_4^{2-}$, 20 mg/L.

实现更快分析速度的可能性。本研究采用 AS22-Fast-4 μm 色谱柱在 2 mL/min 流速条件下对 7 种阴离子进行测定。结果显示,AS22-Fast-4 μm 色谱柱在 5 min 内即可完成对 7 种阴离子的快速测定,同时具有良好的分离度和灵敏度(见图 2)。在 2 mL/min 流速下,$NO_3^-$ 的理论塔板数仍然可以达到 6 160,而 $Br^-$ 和 $NO_3^-$ 的分离度可达到 2. 17。小颗粒色谱柱提供了更高的柱效和更快的分析效率,但同时也会产生较高的柱压。试验发现,AS22-Fast-4 μm 色谱柱在流速为 1. 2 mL/min 时,其柱压为 17 MPa;而当流速提高至 2 mL/min 时,其柱压达到了

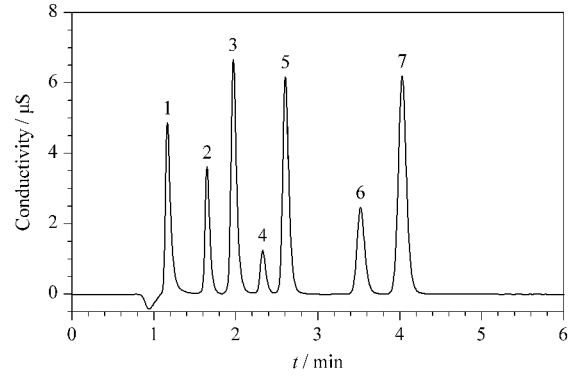


**图 2 7 种阴离子混合标准溶液色谱图**

**Fig. 2 Chromatogram of the seven anions mixed standard solution**

Column: AS22-Fast-4 μm column; flow rate: 2 mL/min. Peak Nos. are the same as those in Fig. 1.

28 MPa,因此常规离子色谱仪是无法实现这一快速分析的。

最终,本研究采用 Integrion 高压离子色谱仪和 AS22-Fast-4 μm 色谱柱,在 4. 5 mmol/L $Na_2CO_3$-1. 4 mmol/L $NaHCO_3$ 淋洗液和 2 mL/min 流速条件下,对水中 7 种常见阴离子进行分析。

## 2.2 线性范围、精密度和回收率

配制系列浓度混合标准溶液,在选定的色谱条件下进样分析,以各离子的色谱峰面积($y$)对质量浓度($x$, mg/L)做标准曲线。结果显示,7 种阴离子均在较宽范围内具有良好的线性关系,相关系数 $r$ 不小于 0. 999。以 3 倍信噪比($S/N$=3)计算检出限,7 种阴离子的检出限为 0. 006~0. 07 mg/L(见表 1)。取中等浓度混合标准溶液,重复进样 8 次,记录色谱图。各成分保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSDs)分别为 0. 01% ~ 0. 05% 和 0. 33% ~ 0. 48%,重现性较好。

**表 1 7 种阴离子的线性方程、线性范围、相关系数及检出限($n$=8)**

**Table 1 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients ($r$) and limits of detection (LODs) of the seven anions ($n$=8)**

| Analyte | Linear equation | Linear range/(mg/L) | $r$ | LOD/(mg/L) |
|---|---|---|---|---|
| $F^-$ | $y$=0.0854$x$−0.0478 | 0.5−100 | 0.9998 | 0.008 |
| $Cl^-$ | $y$=0.0707$x$−0.0731 | 0.5−100 | 0.9994 | 0.007 |
| $NO_2^-$ | $y$=0.1184$x$−0.0264 | 0.125−25 | 0.9991 | 0.006 |
| $Br^-$ | $y$=0.0204$x$−0.0025 | 0.125−25 | 0.9995 | 0.03 |
| $NO_3^-$ | $y$=0.0327$x$−0.0423 | 1.0−100 | 0.9990 | 0.01 |
| $PO_4^{3-}$ | $y$=0.0161$x$−0.0157 | 0.5−100 | 0.9992 | 0.07 |
| $SO_4^{2-}$ | $y$=0.0437$x$−0.041 | 0.5−100 | 0.9991 | 0.01 |

$y$: peak area; $x$: mass concentration, mg/L.

取已知含量的饮用水水样进行加标回收试验,平行测定 5 次。结果如表 2 所示,7 种阴离子的回收率为 91. 4% ~ 109. 7%, RSDs 为 0. 30% ~ 0. 45%,说明该方法具有良好的重现性和较好的准确性。

**表 2 7 种阴离子的加标回收率和精密度($n$=5)**

**Table 2 Spiked recoveries and precisions of the seven anions ($n$=5)**

| Analyte | Background/(mg/L) | Added/(mg/L) | Recovery/% | RSD/% |
|---|---|---|---|---|
| $F^-$ | 0.69 | 2.0 | 91.4 | 0.32 |
| $Cl^-$ | 9.49 | 20.0 | 105.5 | 0.41 |
| $NO_2^-$ | 0.23 | 2.0 | 94.4 | 0.34 |
| $Br^-$ | 0.14 | 2.0 | 91.7 | 0.35 |
| $NO_3^-$ | 6.89 | 20.0 | 95.9 | 0.30 |
| $PO_4^{3-}$ | nd | 2.0 | 99.4 | 0.40 |
| $SO_4^{2-}$ | 25.20 | 20.0 | 109.7 | 0.45 |

nd: not detected.

## 2.3 实际样品测定

在选定的色谱条件下,对饮用水厂进出水水样

进行分析,结果见表 3。在饮用水厂进出水中均检出一定含量的阴离子,以 $Cl^-$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 为主,未检出 $PO_4^{3-}$。与进水相比,出水中离子浓度无降低现象,说明饮用水厂对常规阴离子的去除并不明显。图 3 为 1 号进水样品中无机阴离子分析的色谱图。

**表 3　饮用水厂进出水中无机阴离子的含量**

**Table 3　Contents of inorganic anions in the influent and effluent water samples in a waterwork**　mg/L

| Number | Type | $F^-$ | $Cl^-$ | $NO_2^-$ | $Br^-$ | $NO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | influent | 0.72 | 11.39 | 0.23 | 0.14 | 8.08 | 30.72 |
| | effluent | 0.73 | 15.31 | 0.23 | nd | 7.65 | 31.54 |
| 2 | influent | 0.72 | 12.79 | nd | 0.14 | 8.31 | 31.22 |
| | effluent | 0.73 | 16.27 | nd | nd | 7.73 | 30.84 |
| 3 | influent | 0.70 | 13.47 | nd | 0.14 | 14.09 | 103.40 |
| | effluent | 0.71 | 14.68 | nd | nd | 14.20 | 103.51 |
| 4 | influent | nd | 1.14 | 0.23 | nd | 1.51 | 1.79 |
| | effluent | nd | 1.06 | 0.23 | nd | 1.52 | 1.70 |
| 5 | influent | 0.81 | 33.55 | nd | 0.15 | 6.40 | 79.79 |
| | effluent | 0.76 | 27.63 | nd | nd | 4.93 | 65.25 |
| 6 | influent | 0.69 | 4.92 | 0.25 | nd | 3.61 | 28.75 |
| | effluent | 0.68 | 6.97 | 0.24 | nd | 3.36 | 30.28 |
| 7 | influent | 0.92 | 41.94 | nd | 0.24 | 3.17 | 85.08 |
| | effluent | 0.99 | 38.31 | nd | 0.14 | 3.74 | 57.94 |

nd: not detected.

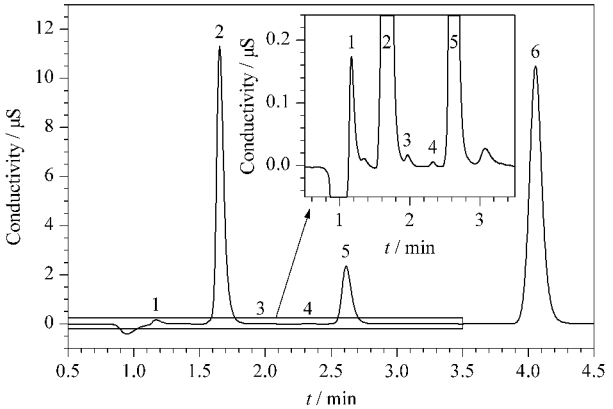


**图 3　1 号进水样品中无机阴离子的色谱图**

**Fig. 3　Chromatograms of the inorganic anions in No. 1 influent water sample**

Peaks: 1. $F^-$; 2. $Cl^-$; 3. $NO_2^-$; 4. $Br^-$; 5. $NO_3^-$; 6. $SO_4^{2-}$.

## 3　结论

本文建立了高压离子色谱直接测定水中 7 种无机阴离子的方法,该方法简单、快速,5 min 内即可完成水中 7 种阴离子的测定,方法稳定性和灵敏度高。该方法具有较高的实用价值,尤其适用于样品的高通量快速测定。

## 参考文献:


[1] Du T, Wang Y, Gao C, et al. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science), 2011, 29(2): 260
杜涛, 王莹, 高超, 等. 沈阳师范大学学报: 自然科学版, 2011, 29(2): 260

[2] Liang J H, Li T T, Liu G Y, et al. Journal of Anhui Agriculture Science, 2015, 43(18): 14
梁金辉, 李亭亭, 刘国英, 等. 安徽农业科学, 2015, 43(18): 14

[3] Xu Y H, Gong G X. Instrumentation Analysis Monitoring, 2011(4): 28
许亚红, 贡桂霞. 仪器仪表与分析监测, 2011(4): 28

[4] Liao D F, Sun Z Z, Qi J Y. Fisheries Science and Technology Information, 2013, 40(3): 156
廖德丰, 孙振中, 戚隽渊. 水产科技情报, 2013, 40(3): 156

[5] Wei Y H, Zhang J Y, Luo L G. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2012, 48(2): 213
魏益华, 张金艳, 罗林广. 理化检验-化学分册, 2012, 48(2): 213

[6] Xie J, Yang S K, Dai J H, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(7): 808
谢静, 杨树科, 戴建辉, 等. 理化检验-化学分册, 2011, 47(7): 808

[7] Du H S, Huang X Z, Wan Z W, et al. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(1): 55
杜宏山, 黄选忠, 万忠卫, 等. 化学分析计量, 2015, 24(1): 55

[8] Ding Y S, Mou S F. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(3): 262
丁永胜, 牟世芬. 色谱, 2002, 20(3): 262

[9] Li Y F, Wang Z L. Chemical Analysis and Meterage, 2012, 21(6): 82
李毅芳, 王振林. 化学分析计量, 2012, 21(6): 82

[10] Dai L H, Liu Y, Wang D, et al. Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2012, 24(4): 37
戴礼洪, 刘岩, 王迪, 等. 环境监测管理与技术, 2012, 24(4): 37

[11] Yang M, Xie J, Yang S K, et al. Food Science, 2012, 33(12): 219
杨敏, 谢静, 杨树科, 等. 食品科学, 2012, 33(12): 219

[12] Ding X M, Wang H B, Gao L, et al. Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2010, 22(6): 58
丁雪梅, 王红斌, 高路, 等. 环境监测管理与技术, 2010, 22(6): 58

[13] He W, Ding H, Shi C O, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(4): 340
贺伟, 丁卉, 施超欧, 等. 色谱, 2012, 30(4): 340

[14] Li W J, Chen J Y, Wang Z C. Journal of East China University of Science and Technology, 2010, 33(3): 286
李文娟, 陈井影, 王志畅. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2010, 33(3): 286

[15] Li M, Yu H, Zheng X R. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(3): 299
李朦, 于泓, 郑秀荣. 色谱, 2014, 32(3): 299

[16] Jiang Z B, Li R Y. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(Suppl 1): 46
姜振邦, 李仁勇. 化学分析计量, 2014, 23(Suppl 1): 46

[17] Jiang Z B, Li R Y, Ye M L. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1093
姜振邦, 李仁勇, 叶明立. 环境化学, 2016, 35(5): 1093