

离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐含量

陈洁, 吴国权, 郑洪国

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词: 高氯酸盐(ClO_4^-), 污染物, AS20色谱柱, 离子色谱

Keywords: Perchlorate (ClO_4^-); Pollutants; IonPac AS20 column; Ion chromatography

引言

高氯酸盐作为添加剂、推进剂等被广泛的应用于各个领域, 如航空航天、烟火制造、军火工业、橡胶制品、染料涂料等^[1]。由于高氯酸盐与碘离子具有相似的电荷和离子半径, 能够与碘离子竞争而进入人体甲状腺, 引起甲状腺荷尔蒙生成量的减少, 从而影响大脑组织的发育, 危害人类的健康, 尤其是孕妇、胚胎、婴儿最容易受到危害^[2,3]。高氯酸盐具有高水溶性, 低吸附性, 高流动扩散和稳定性, 在环境中能够持久存在, 是一种新的持久性污染物。目前是环境科学领域研究高氯酸盐的热点。我国最新的饮用水规范《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》^[4]中规定生活饮用水中高氯酸盐的最高允许含量为70 $\mu\text{g/L}$ 。

离子色谱作为液相色谱的分支, 特别适合分析水溶性强极性的离子型化合物。本文采用高亲水性的IonPac AS20阴离子交换色谱柱, 可快速分析饮用水中高氯酸盐, 目标物及与常规离子之间分离度良好, 无相互干扰。本方法分析高氯酸盐前处理操作简单, 直接进样即可, 方便、快捷、高效; 同时本方法采用氢氧根体系, 完全符合国标的测试方法及要求。

1. 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

- Thermo Scientific™ Dionex™ Aquion-RFIC离子色谱仪
- Thermo Scientific™ Dionex™ AS-DV自动进样器
- Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS) software, version 7.3
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS20 分析柱, 4 × 250 mm, (P/N 063148)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG20保护柱, 4 × 50 mm, (P/N 063154)

- Thermo Scientific™ Dionex™ ADRS600 (4mm)抑制器, (P/N 088666)

- 超纯水(18.2 M Ω ·cm)
- 高氯酸盐标准品

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱: IonPac AG20 (4 × 50mm)+ IonPac AS20(4 × 250mm);

淋洗液: 45mM KOH等度洗脱;

流速: 1.0 mL/min;

柱温: 30°C;

进样量: 500 μL ;

检测: 抑制电导, ADRS600自循环模式。

1.2.2 前处理条件

水样经0.22 μm 滤膜过滤后直接上机测定。

2. 结果与讨论

2.1 线性和稳定性

用超纯水配制5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的系列高氯酸盐标准工作溶液, 在选定色谱条件下进样分析(标准溶液分离谱图, 如图1), 以目标物的峰面积(y, $\mu\text{S}\times\text{min}$)为纵坐标, 标准溶液浓度(x, $\mu\text{g/L}$)为横坐标, 建立标准曲线。高氯酸盐线性范围、线性方程和相关系数如表1所示。高氯酸盐在5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内均具有良好的线性, 线性相关系数 $R > 0.999$ 。选取10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准工作溶液, 连续进样6次, 高氯酸盐保留时间相对标准偏差RSD < 0.04%, 峰面积相对标准偏差RSD < 1.63%, 说明仪器方法具有良好的稳定性。

表 1 高氯酸盐线性方程、线性范围和相关系数

目标物	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 (R)
高氯酸盐	$y = 0.0012x - 0.0008$	5 ~ 100	0.9999

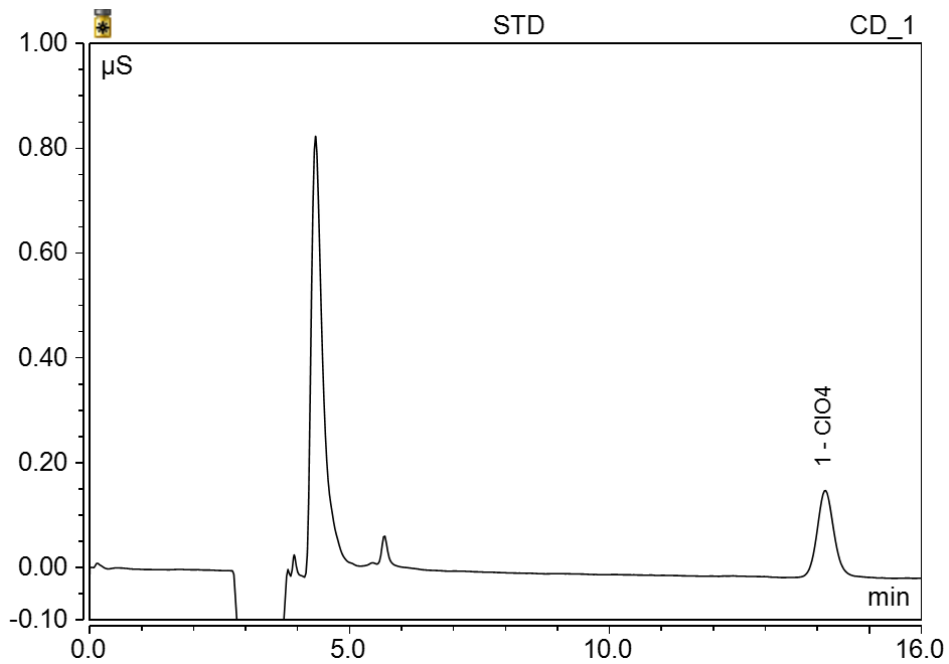


图1 高氯酸盐分离谱图

2.2 方法检出限和定量限

分别以3倍信噪比 (S/N=3) 和10倍信噪比(S/N=10)所对应的目标物浓度作为仪器检出限和仪器定量限。根据以下公式计算方法检出限和方法定量限。

$$\text{方法检出限} = (W \times 3) / [(S/N)]$$

式中: W——目标物浓度, µg/L;

S/N——仪器信噪比;

$$\text{方法定量限} = (W \times 10) / [(S/N)]$$

式中: W——目标物浓度, µg/L;

S/N——仪器信噪比;

高氯酸盐方法检出限和定量限如表2所示。

表2 高氯酸盐检出限及定量限

目标物	仪器检出限 µg/L	仪器定量限 µg/L	方法检出限 µg/L	方法定量限 µg/L
高氯酸盐	0.32	1.05	0.32	1.05

2.3 加标回收率和精密度

本方法选择自来水为本底, 分别对高氯酸盐进行了5 µg/L、20 µg/L及100 µg/L低中高三水平加标测试, 每种试样取6个平行样。结果表明, 高氯酸盐回收率均在95.8%~100.6%之间, 证明该方法的准确度较高; 检测结果的标准偏差均在1.83%以内, 证明该方法稳定性好。其详细加标回收率和变异系数 (RSD) 如表3所示。

表3 高氯酸盐加标回收及变异系数

高氯酸盐			
次数	添加浓度 5 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 20 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 µg/L 回收率 (%)
1	95.0	98.7	100.6
2	97.1	99.6	99.4
3	98.9	98.3	100.2
4	98.8	98.8	100.5
5	95.8	99.6	99.7
6	99.2	100.3	99.6
均值	97.5	99.2	100.0
RSD	1.83	0.75	0.50

2.4 实际样品测定

在选定方法条件下，测定自来水样中高氯酸盐含量，样品结果如表4所示。

表4 自来水样品中高氯酸盐含量

样品名称	目标物含量(µg/L)
	高氯酸盐
广州自来水	1.98
上海自来水	2.15

--: 表示未检出。

结论

本文建立了离子色谱快速检测水质中高氯酸盐的方法，16min即可完成水质中高氯酸盐分析，本方法快速高效，无其他离子干扰，方法准确度高。兼具宽线性范围、低检出限、高准确度、高方法稳定性、操作简单快捷等优势，适合水质中高氯酸盐含量的高效快速分析测定。

参考文献

- [1] Motzer W E. Environ. Forensics, 2001, 2: 301 ~ 311
- [2] Collette TW, Williams T L, Urbansky E D, Magnuson M L, Hebert G N, Strauss S H. Analyst, 2003, 128: 88 ~ 97
- [3] Kirk A B, Smith E E, Tian K, Anderson T A, Dasgupta P K. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 4979 ~ 4981
- [4] 国家市场监督管理总局. GB/T 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific