

# 离子色谱仪检测饮用水中八种阴离子的应用解决方案

## 一 仪器介绍

TIC-600 型离子色谱仪，是天瑞仪器针对目前国内亟须解决的饮用水和食品安全问题而研发的全塑化通用型、双抑制模式离子色谱仪，广泛应用于食品安全、环境监测、生物制药等领域的常、微、痕量离子分析。



图 1 天瑞 TIC-600 型离子色谱仪

## 二 离子色谱在水质检测中的应用

当前社会，饮用水质量问题越来越受重视，各地也不时爆出水质污染问题，使得政府部门及各地水质监控、自来水供应厂越来越重视水质检测，而饮用水中  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $BrO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  阴离子含量的多少直接影响自来水水质，成为水质检测的必检科目。

离子色谱仪因具有检出限低、准确度高、经济适用性等优点而广泛应用于检测饮用水中阴离子含量的测定。

### 三 应用实例

#### 1 离子色谱法测定水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 四种阴离子

1.1 参考标准 GB/T5750.5-2006（生活饮用水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的测定）

1.2 适用范围 适用于生活饮用水及水源中可溶性氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐的测定

#### 1.3 实验部分

##### 1 试剂及仪器

淋洗液：碳酸氢钠[C(NaHCO<sub>3</sub>)=1.7mmol/l]-碳酸钠[C(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)=1.6mmol/l]：称取0.1428g碳酸氢钠（国药试剂集团，优级纯）和0.1908g碳酸钠（国药试剂集团，优级纯），溶于超纯水并稀释到1L。

氟化物标液(1000μg/ml)，氯化物标液(1000μg/ml)，硝酸盐标液(1000μg/ml)

硫酸盐标液(1000μg/ml)

离子色谱仪（TIC-600，江苏天瑞仪器股份有限公司），BS 224S 电子天平（赛多利斯科学仪器（北京）有限公司，0.1mg）；SHZ-D 型循环水式真空泵（巩义市予华仪器有限公司）；移液枪（德国普兰德，10-100μL、100-1000μL）；0.22μm 微孔滤膜（Welch），真空抽滤装置，Advantage A10 超纯水机（Millipore）

试验所用水均为超纯水（电阻率达 18.25MΩ·cm），所用器皿均用超纯水清洗并浸泡过夜。

##### 2 实验过程

##### 2.1 样品预处理：

预处理：将水样经0.22μm微孔滤膜过滤除浑浊杂质，对硬度高的水样，必要时可经阳离子交换树脂，再经0.22μm微孔滤膜过滤，对含有机物的河水等地表水样，可先经C18柱过滤除去。

样品经预处理后注入离子色谱仪进样系统，记录峰高或峰面积。

##### 2.2 标液配制

分别移取一定量的氟化物标液（1000μg/ml）、氯化物标液（1000μg/ml）、硝酸盐标液（1000μg/ml）、硫酸盐标液（1000μg/ml），配置成浓度如下表 1 所示系列混合标液。

表 1 混合标液浓度

阴离子	标液浓度 (μg/ml)		
	Std1	Std2	Std3
F <sup>-</sup>	2	5	8
Cl <sup>-</sup>	4	8	40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	8	40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20	40	80

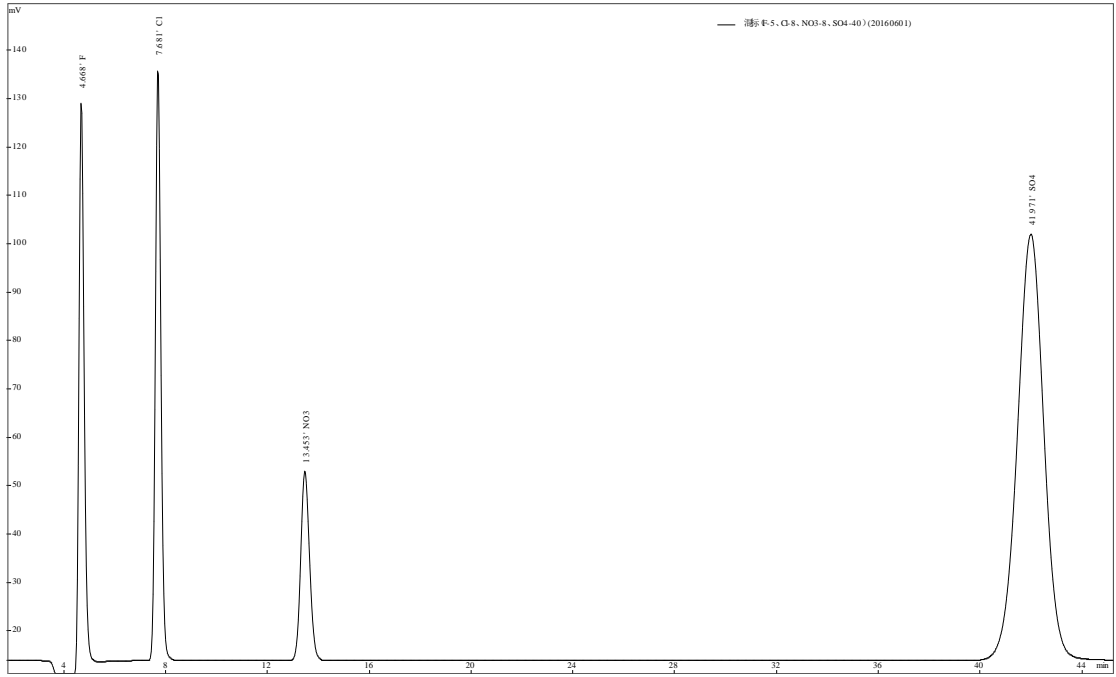


图 2 混合标液色谱图（白色或者无色背景）

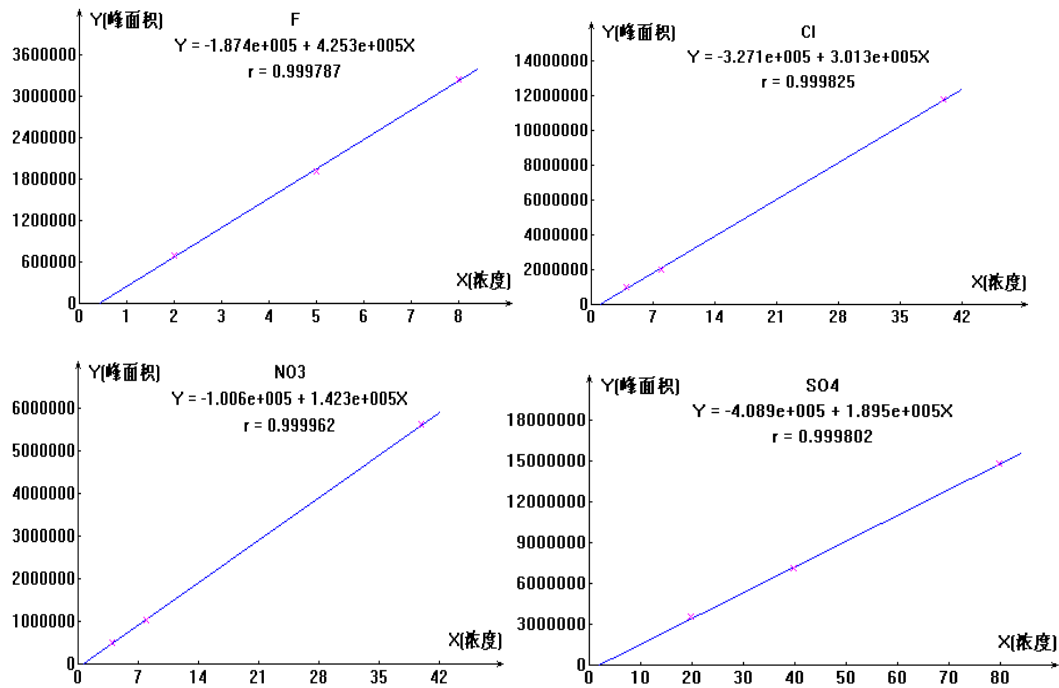


图 3 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子标准曲线图

## 1.4 实验数据

### 1 最小检测浓度

在仪器最佳工作参数条件下，经预热稳定后，记录仪器 30min 基线，记录其

基线噪声；另记录 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子 0.5ppm 混合标样各色谱峰峰高，并以以下公式  $c_{\min} = \frac{2H_N C \times V}{25H}$  计算最小检测浓度，详细数据见表 2。

式中：C<sub>min</sub>—最小检测浓度，μg/ml；H<sub>N</sub>—基线噪声峰值，μs；  
C—标准溶液浓度，μg/ml；H—标准溶液色谱峰高，μs；  
V—进样体积，μl。

表 2 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子最小检测浓度

阴离子	0.5ppm 标样色谱峰峰高/μs	30min 基线噪声/μs	进样体积/μl	最低检测浓度/μg/ml
F <sup>-</sup>	12231	12	25	0.00098
Cl <sup>-</sup>	8189	12	25	0.00146
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2796	12	25	0.00429
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1452	12	25	0.00826

## 2 样品加标回收率实验数据

将自来水样品分别加标不同浓度，然后将每份样品的样品溶液进样测定，根据测试结果计算加标回收率，详细数据见表 3。

表 3 自来水样品加标回收率数据

阴离子	测试结果/μg/ml						
	自来水	加标 5 μg/ml	回收率 /%	加标 10 μg/ml	回收率 /%	加标 20 μg/ml	回收率 /%
F <sup>-</sup>	0.688	5.507	96.38	10.86	101.72	21.74	105.26
Cl <sup>-</sup>	30.065	35.45	107.70	40.77	107.05	50.61	102.73
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.414	11.47	101.12	17.11	106.96	27.83	107.08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	51.040	56.22	103.59	61.39	103.50	69.92	94.40

## 3 稳定性测试数据

为验证离子色谱仪器测试水质中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子的稳定性，分别对自来水样品、河水样品平行测定 6 次，计算 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子定性定量结果的相对标准偏差，详细数据见表 4、表 5。

表 4 河水样品稳定性测试数据

测试次数	测试结果							
	F <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	定性 /min	定量/ μg/ml	定性 /min	定量/ μg/ml	定性 /min	定量/ μg/ml	定性 /min	定量/ μg/ml
1	4.416	0.434	7.072	52.397	11.970	1.817	35.776	74.826
2	4.418	0.425	7.073	52.524	11.976	1.806	35.787	75.002

3	4.414	0.421	7.072	52.789	11.977	1.799	35.830	75.114
4	4.420	0.422	7.077	52.837	11.977	1.815	35.872	75.081
5	4.428	0.422	7.088	52.762	11.987	1.830	35.939	75.178
6	4.444	0.421	7.112	53.005	12.028	1.842	35.939	75.093
ave.	4.423	0.424	7.082	52.719	11.986	1.818	35.857	75.066
SD	0.011	0.0052	0.016	0.2212	0.021	0.016	0.072	0.083
RSD/%	0.26	1.23	0.22	0.42	0.18	0.87	0.20	0.11

表 5 自来水样品稳定性测试数据

测试次数	测试结果							
	F <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	定性 /min	定量/ μ g/ml	定性 /min	定量/ μ g/ml	定性 /min	定量/ μ g/ml	定性 /min	定量/ μ g/ml
1	4.425	0.686	7.082	30.066	12.036	6.437	35.663	51.105
2	4.426	0.690	7.077	30.321	12.018	6.381	35.700	51.156
3	4.429	0.688	7.074	30.019	12.004	6.433	35.744	50.839
4	4.432	0.688	7.074	29.956	12.001	6.405	35.790	50.960
5	4.433	0.687	7.077	30.004	11.998	6.421	35.837	51.118
6	4.436	0.686	7.077	30.028	11.997	6.410	35.891	51.062
ave.	4.430	0.688	7.077	30.065	12.009	6.414	35.771	51.040
SD	0.004	0.0013	0.003	0.130	0.015	0.020	0.085	0.119
RSD/%	0.10	0.19	0.04	0.43	0.13	0.32	0.24	0.23

## 1.5 结论

通过实验，天瑞仪器离子色谱 TIC-600 测定水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子的方法检出限分别为 0.98μ g/L、1.46 μ g/L、4.29μ g/L、8.26μ g/L；方法定性重现性为 0.04%-0.26%之间，定量重复性为 0.11%-1.23%之间；样品加标回收率为 94.4-107.7%。

数据可知，离子色谱法测试水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子准确度高，检测限低，方法简单快捷，完全满足环保行业对于水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>四种阴离子检测的需求。

## 2 离子色谱法测定水中 Br<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>三种阴离子

2.1 参考标准 GB/T5750.10-2006（生活饮用水中 Br<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>的测定）

2.2 适用范围 适用于生活饮用水及水源中亚氯酸盐、氯酸盐、溴离子的测定

### 2.3 实验部分

1 试剂及仪器

淋洗液：碳酸氢钠[C(NaHCO<sub>3</sub>)=1.7mmol/l]-碳酸钠[C(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)=1.6mmol/l]：称取

0.1428g碳酸氢钠（国药试剂集团，优级纯）和0.1908g碳酸钠（国药试剂集团，优级纯），溶于超纯水并稀释到1L。

溴化物标液（1000 $\mu$  g/ml），氯酸盐标液（1000 $\mu$  g/ml），亚氯酸盐标液（1000 $\mu$  g/ml）

离子色谱仪（TIC-600，江苏天瑞仪器股份有限公司），BS 224S 电子天平（赛多利斯科学仪器（北京）有限公司，0.1mg）；SHZ-D 型循环水式真空泵（巩义市予华仪器有限公司）；移液枪（德国普兰德，10-100 $\mu$  L、100-1000 $\mu$  L）；0.22 $\mu$  m 微孔滤膜（Welch），真空抽滤装置，Advantage A10 超纯水机（Millipore）

试验所用水均为超纯水（电阻率达 18.25M $\Omega$  · cm），所用器皿均用超纯水清洗并浸泡过夜。

## 2 实验过程

### 样品预处理：

预处理：将水样经0.22 $\mu$  m微孔滤膜过滤除浑浊杂质，对硬度高的水样，必要时可经阳离子交换树脂，再经0.22 $\mu$  m微孔滤膜过滤，对含有有机物的河水等地表水样，可先经C18柱过滤除去。

样品经预处理后注入离子色谱仪进样系统，记录峰高或峰面积。

### 标液配制：

分别移取一定量的溴化物标液（1000 $\mu$  g/ml）、亚氯酸盐标液（1000 $\mu$  g/ml）、氯酸盐标液（1000 $\mu$  g/ml）至 100ml 玻璃容量瓶，配置成浓度如下表 6 所示系列混合标液。

表 6 混合标液浓度

阴离子	标液浓度 ( $\mu$ g/l)			
	Std1	Std2	Std3	Std4
Br <sup>-</sup>	50	100	200	400
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	50	100	200	400
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	100	200	400

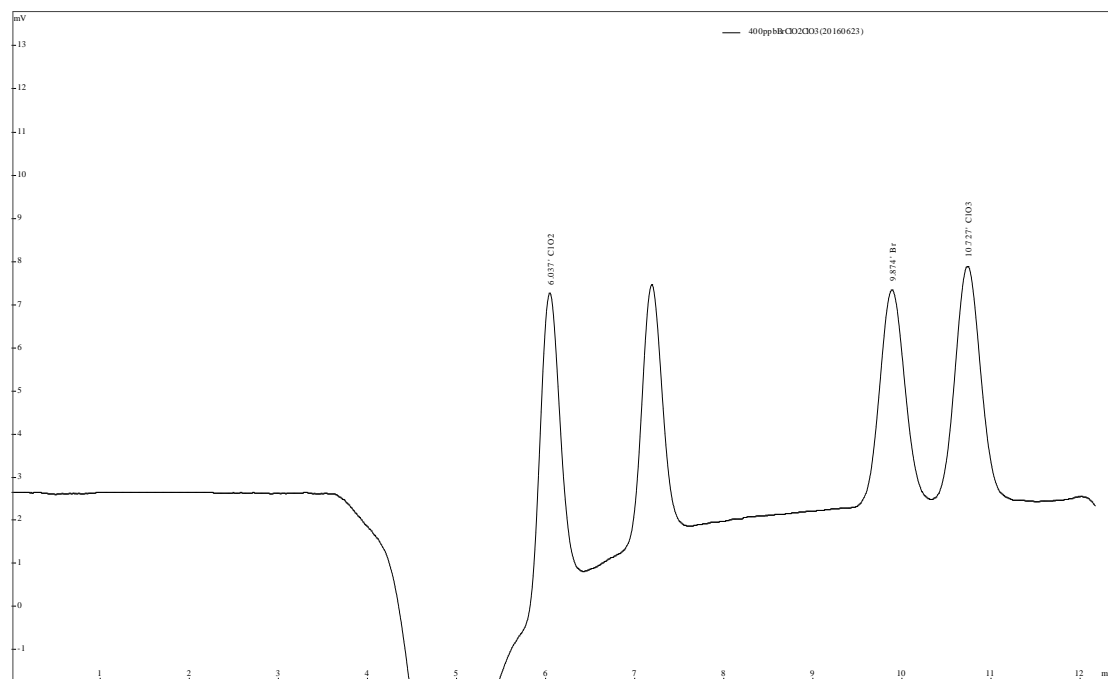


图 4 混合标液色谱图（白色或者无色背景）

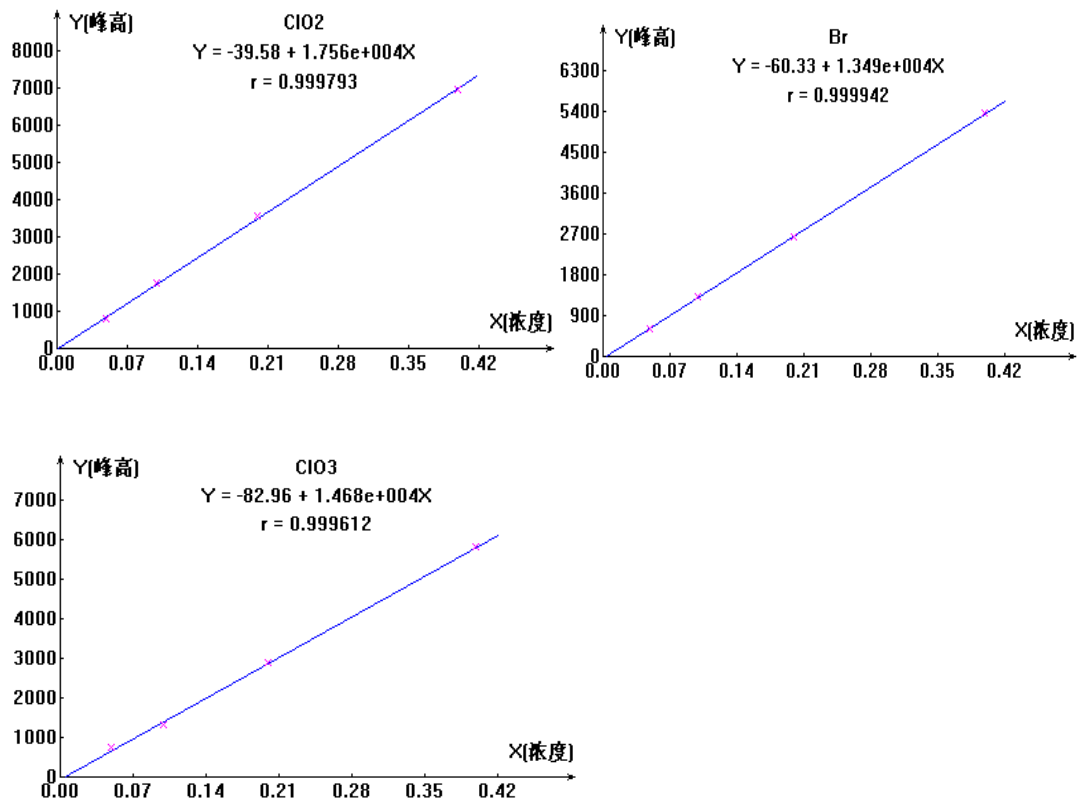


图 5  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子标准曲线图

## 2.4 实验数据

### 1 最小检测浓度

在仪器最佳工作参数条件下，经预热稳定后，记录仪器 30min 基线，记录其基线噪声；另记录  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子 0.5ppm 混合标样各色谱峰峰高，并以以下公式  $c_{\min} = \frac{2H_N C \times V}{25H}$  计算最小检测浓度，详细数据见表 7。

式中： $c_{\min}$ —最小检测浓度， $\mu\text{g/ml}$ ； $H_N$ —基线噪声峰值， $\mu\text{s}$ ；  
 $C$ —标准溶液浓度， $\mu\text{g/ml}$ ； $H$ —标准溶液色谱峰高， $\mu\text{s}$ ；  
 $V$ —进样体积， $\mu\text{l}$ 。

表 7  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子最小检测浓度

阴离子	0.5ppm 标样色谱峰峰高/ $\mu\text{s}$	30min 基线噪声/ $\mu\text{s}$	进样体积/ $\mu\text{l}$	最低检测浓度/ $\mu\text{g/ml}$
$\text{Br}^-$	6675	13	100	0.00194
$\text{ClO}_2^-$	8686	13	100	0.00149
$\text{ClO}_3^-$	7246	13	100	0.00179

## 2 样品加标回收率实验数据

将自来水样品分别加标不同浓度，然后将每份样品的样品溶液进样测定，根据测试结果计算加标回收率，详细数据见表 8、表 9。

表 8 自来水样品加标回收率数据

阴离子	自来水	测试结果/ $\mu\text{g/ml}$					
		加标 50 $\mu\text{g/l}$	回收率 /%	加标 100 $\mu\text{g/l}$	回收率 /%	加标 200 $\mu\text{g/l}$	回收率 /%
$\text{ClO}_2^-$	0	53.4	106.8	100.9	100.9	193.8	96.9
$\text{Br}^-$	68.6	118.4	99.7	169.4	100.8	274.1	102.8
$\text{ClO}_3^-$	30.9	80.0	98.2	133.8	102.9	234.7	101.9

表 9 河水样品加标回收率数据

阴离子	自来水	测试结果/ $\mu\text{g/ml}$					
		加标 50 $\mu\text{g/l}$	回收率 /%	加标 100 $\mu\text{g/l}$	回收率 /%	加标 200 $\mu\text{g/l}$	回收率 /%
$\text{ClO}_2^-$	0	45.7	91.4	92.5	92.5	195.9	97.9
$\text{Br}^-$	0	50.2	100.4	102.6	102.6	200.4	100.2
$\text{ClO}_3^-$	126.9	177.8	101.8	224.2	97.3	328.7	100.9

## 3 稳定性测试数据

为验证离子色谱仪测试水质中  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子的稳定性，对自来水样品平行测定 6 次（因自来水样品中  $\text{ClO}_2^-$  离子未检出，故加标  $\text{ClO}_2^-$  离子  $100\mu\text{g/l}$ ，以便于计算  $\text{ClO}_2^-$  离子定性定量稳定性），计算  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子定性定量结果的相对标准偏差，详细数据见表 10。

表 10 自来水样品稳定性测试数据

测试次数	测试结果					
	$\text{ClO}_2^-$		$\text{Br}^-$		$\text{ClO}_3^-$	
	定性/min	定量/ $\mu\text{g/l}$	定性/min	定量/ $\mu\text{g/l}$	定性/min	定量/ $\mu\text{g/l}$
1	5.561	92.5	9.762	70.0	10.632	31.8
2	5.539	95.6	9.755	68.6	10.638	30.9
3	5.540	93.2	9.770	66.2	10.633	29.5



4	5.535	94.1	9.774	68.4	10.646	31.1
5	5.546	94.2	9.774	69.5	10.642	30.6
6	5.543	93.8	9.769	68.6	10.639	31.2
ave.	4.423	93.9	9.767	68.5	10.638	30.9
SD	0.011	1.046	0.008	1.43	0.006	0.93
RSD/%	0.26	1.11	0.09	2.1	0.06	3.02

## 2.5 结论

通过实验,天瑞仪器离子色谱 TIC-600 测定水中  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子的方法检出限分别为  $1.94\mu\text{g/L}$ 、 $1.49\mu\text{g/L}$ 、 $1.79\mu\text{g/L}$ ; 方法定性重现性为  $0.06\%$ – $0.26\%$  之间, 定量重复性为  $1.11\%$ – $3.02\%$  之间; 样品加标回收率为  $91.4\%$ – $106.8\%$ 。

数据可知,离子色谱法测试水中  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子准确度高,检测限低,方法简单快捷,完全满足环保行业对于水中  $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  三种阴离子检测的需求。

## 3 离子色谱法测定水中 $\text{BrO}_3^-$ 离子

**3.1 参考标准** GB/T5750.10-2006 (生活饮用水中溴酸盐的测定)

**3.2 适用范围** 适用于生活饮用水及水源中亚氯酸盐、氯酸盐、溴离子的测定

### 3.3 实验部分

#### 1 试剂及仪器

淋洗液: 碳酸氢钠 [ $\text{C}(\text{NaHCO}_3)=1.7\text{mmol/l}$ ]-碳酸钠 [ $\text{C}(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.6\text{mmol/l}$ ]: 称取  $0.1428\text{g}$  碳酸氢钠 (国药试剂集团, 优级纯) 和  $0.1908\text{g}$  碳酸钠 (国药试剂集团, 优级纯), 溶于超纯水并稀释到  $1\text{L}$ 。

溴酸盐标液 ( $1000\mu\text{g/ml}$ )

离子色谱仪 (TIC-600, 江苏天瑞仪器股份有限公司), BS 224S 电子天平 (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司,  $0.1\text{mg}$ ); SHZ-D 型循环水式真空泵 (巩义市予华仪器有限公司); 移液枪 (德国普兰德,  $10\text{--}100\mu\text{L}$ 、 $100\text{--}1000\mu\text{L}$ );  $0.22\mu\text{m}$  微孔滤膜 (Welch), 真空抽滤装置, Advantage A10 超纯水机 (Millipore)

试验所用水均为超纯水 (电阻率达  $18.25\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ), 所用器皿均用超纯水清洗并浸泡过夜。

#### 2 实验过程

样品预处理:

预处理: 将水样经  $0.22\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤除浑浊杂质, 对硬度高的水样, 必要时可经阳离子交换树脂, 再经  $0.22\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 对含有机物的河水等地表水样, 可先经 C18 柱过滤除去。另水中氯离子对  $\text{BrO}_3^-$  离子测定产生影响, 样品需经固相萃取柱 Ag 柱 (百灵威) 过柱处理以除去  $\text{Cl}^-$  离子。

样品经预处理后注入离子色谱仪进样系统, 记录峰高或峰面积。

标液配制:

移取一定量的溴酸盐标液 ( $1000\mu\text{g/ml}$ ), 配置成浓度为  $10\mu\text{g/ml}$  的溴酸盐

储备液，再分别移取 0ml、0.1ml、0.2ml、0.5ml、1.0ml 的  $10\mu\text{g/ml}$  的溴酸盐储备液至 100ml 玻璃容量瓶，并加超纯水定容，配制成  $0\mu\text{g/l}$ 、 $10\mu\text{g/l}$ 、 $20\mu\text{g/l}$ 、 $50\mu\text{g/l}$ 、 $100\mu\text{g/l}$  的系列标准溶液，如下图 1 为  $\text{BrO}_3^-$  离子标准曲线图。

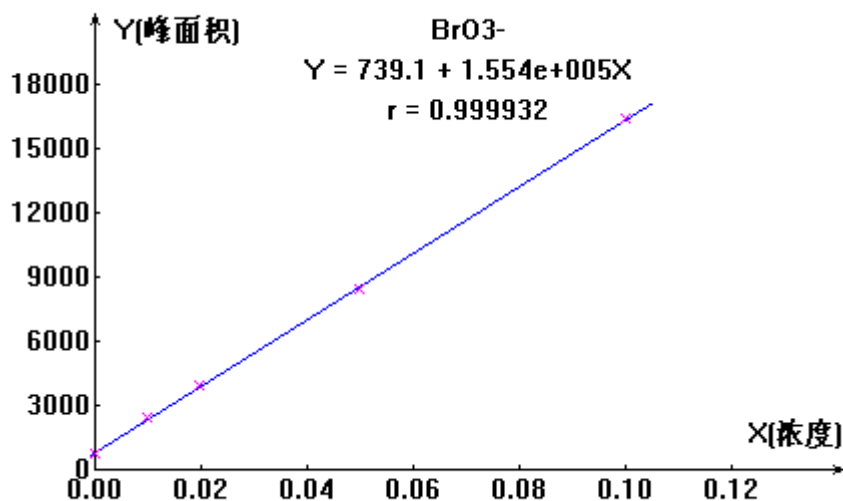


图 6  $\text{BrO}_3^-$  离子标准曲线图

### 3.4 实验数据

#### 1 最小检测浓度

在仪器最佳工作参数条件下，经预热稳定后，记录仪器 30min 基线，记录其基线噪声；另记录  $\text{BrO}_3^-$  离子 0.5ppm 标样色谱峰峰高，并以以下公式  $c_{\min} = \frac{2H_N C \times V}{100H}$

计算最小检测浓度，得出  $\text{BrO}_3^-$  离子最小检测浓度为  $0.0025\mu\text{g/ml}$ 。

式中： $c_{\min}$ —最小检测浓度， $\mu\text{g/ml}$ ； $H_N$ —基线噪声峰值， $\mu\text{s}$ ；  
 $C$ —标准溶液浓度， $\mu\text{g/ml}$ ； $H$ —标准溶液色谱峰高， $\mu\text{s}$ ；  
 $V$ —进样体积， $\mu\text{l}$ 。

#### 2 样品加标回收率实验数据

将自来水样品、河水样品分别加标不同浓度，然后将每份样品的样品溶液进样测定，然后根据测试结果计算加标回收率，详细数据见表 11。

表 11 自来水及河水样品加标回收率数据

样品	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 测试结果/μg/l						
	未加标	加标 10 μg/l	回收率 /%	加标 20 μg/l	回收率 /%	加标 40 μg/l	回收率 /%
自来水	1.1	10.8	97.0	20.48	96.9	38.7	96.8
河水	0	10.41	104.1	21.33	106.7	38.8	97.0

### 3 稳定性测试数据

为验证离子色谱仪器测试水质中  $\text{BrO}_3^-$  离子的稳定性，分别在自来水样品、河水样品中加标  $10\mu\text{g}/\text{l}$ ，然后各平行测定 6 次，计算其  $\text{BrO}_3^-$  离子定性定量结果的相对标准偏差，详细数据见表 12。

表 12 河水、自来水加标样品稳定性测试数据

测试次数	测试结果			
	自来水加标 $10\mu\text{g}/\text{l}$		河水加标 $10\mu\text{g}/\text{l}$	
	定性/min	定量/ $\mu\text{g}/\text{l}$	定性/min	定量/ $\mu\text{g}/\text{l}$
1	6.202	10.83	6.207	10.41
2	6.187	11.07	6.184	10.81
3	6.208	11.31	6.206	10.56
4	6.177	11.26	6.222	10.29
5	6.202	10.76	6.243	10.35
6	6.196	11.03	6.243	11.54
ave.	6.195	11.04	6.217	10.66
SD	0.013	0.00025	0.023	0.00047
RSD/%	0.21	2.24	0.36	4.39

### 3.5 结论

通过实验，天瑞仪器离子色谱 TIC-600 测定水中  $\text{BrO}_3^-$  离子时，其方法检出限为  $2.5\mu\text{g}/\text{L}$ ；方法定性重现性为 0.21%，定量重复性为 2.24%；样品加标回收率为 96.8–106.7%。

数据可知，离子色谱法测试水中  $\text{BrO}_3^-$  阴离子准确度高，检测限低，方法简单快捷，完全满足环保行业对于水中  $\text{BrO}_3^-$  离子检测的需求。