

离子色谱法测定饮用水中的 8 种阴离子

王渊龙¹, 夏永军¹, 侯建平¹, 任婧¹, 朱娜²

(1. 光明乳业股份有限公司乳业研究院乳业生物技术国家重点实验室, 上海 200436)

(2. 上海交通大学分析测试中心, 上海 200240)

摘要: 利用 MIC 型离子色谱仪, 对饮用水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻阴离子进行检测。采用 Supp 5~4.0 mm*150 mm 离子色谱柱, 3.2 mol/L 碳酸钠和 1.0 mol/L 碳酸氢钠淋洗液, 抑制型电导检测。结果表明, 利用这个离子色谱的最佳条件可以对饮用水中的 8 种阴离子同时准确快速地定性定量检测。F⁻、HCOO⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻的相对标准偏差为: 1.588%~3.270%, 检出限为: 0.012 mg/L~5.076 mg/L, 回收率为: 94.0%~105.2%。实验结果发现有水样中的 F⁻含量超出国家标准。

关键词: 离子色谱, 饮用水, 阴离子

文章编号: 1673-9078(2012)9-1212-1214

Detection of Eight Anions in Water by Ion-chromatography

WANG Yuan-long¹, XIA Yong-jun¹, HOU Jian-ping¹, REN Jing¹, ZHU Na²

(1. Dairy Research Institute, Bright Dairy & Food Co., Ltd, State Key Laboratory of Dairy Biotechnology, Shanghai, 200436, China) (2. Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: 8 kinds of drinking water were measured with the MIC ion chromatography. The chromatography conditions were used as follows: Supp 5~4.0 mm*150 mm anion column, effluent of 3.2 mol/L sodium carbonate and 1.0 mol/L sodium bicarbonate and suppressed conductivity detection. The contents of F⁻, HCOO⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ and SO₄²⁻ in drinking water were determined by ion chromatography (IC). This method can determine the contents of eight kind of anions aqueous sample quickly and accurately. The relative standard deviations of the above eight kind of anions were 1.588%~3.270%, and the detection limits were 0.012 mg/L~5.076 mg/L while the percent recovery were 94.0%~105.2%. The results showed that the F⁻ content of one mineral water sample exceeded the limit of the national standards.

Key words: ion chromatography, drinking water, anion

饮用水中是日常生活不可缺少的物质, 是人们赖以生存的要害。作为饮用水, 对水中的阴离子的种类及其含量都有一定的要求。水质影响着人类的生命安全及生产活动。各种不同种类的阴离子对人身体的作用也各不相同。比如: 长期饮用含氟高于 1 mg/L 的水, 则易患斑齿病; 水中硫酸盐少量对人体健康无影响, 但超过 250 mg/L 则会有止泻作用^[1]。因此对饮用水中的阴离子含量的检测十分重要。

水中微量阴离子的检测方法一般用化学分析法。传统的化学分析法步骤繁多, 操作复杂, 而且精确度平平, 如果样品中离子很多, 将相互发生干扰, 使结果产生误差。近年来, 国内外有关水中微量阴离子的离子色谱法已有较多的研究报道^[2-6], 但是同时测得的阴离子种类小于 5 种。本文采用离子色谱法定性检测

收稿日期: 2012-07-13

基金项目: 973 科技计划项目 (2010CB735705)

作者简介: 王渊龙(1976-), 女, 工程师, 主要从事食品安全检测研究

通讯作者: 任婧, 女, 高级工程师; 朱娜, 女, 工程师

了矿泉水、自来水及煮沸的自来水中的 8 种阴离子, 并建立了水样中的 8 种阴离子同时定量分析的方法。方法步骤简单, 可操作性强, 具有良好的准确度和精密度。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

瑞士万通公司 MIC 离子色谱仪, IC NET 2.3 版本色谱工作站。Supp 5~4.0 mm*150 mm 阴离子保护柱、色谱柱和六通阀购自万通公司。F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻标准溶液 (1.000 g/L) 购自上海市计量测试技术研究院, HCOO⁻和 Br⁻标准溶液分别由分析纯的甲酸、溴化钠配制的 1.000 g/L 储备液稀释得到, 均购自国药集团化学试剂有限公司。抑制器所用和 H₂SO₄、无水 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ (分析纯), 购自上海凌峰化学试剂有限公司。实验中用水, 均是纯净水通过 pall 公司纯水仪的去离子水。

1.2 样品来源及前处理

国内某品牌矿泉水(购自家乐福超市);自来水是上海某生活区自来水出口水;白开水由自来水煮沸得到。

矿泉水过 0.22 μm 滤膜后直接进样检测。自来水和白开水用去离子水稀释 5 倍过 0.22 μm 滤膜后进样检测 Cl⁻和 SO₄²⁻的含量,其余阴离子由水样过 0.22 μm 滤膜后直接进样测得。

1.3 色谱条件

本次实验仪器采用 Supp 5~4.0 mm*150 mm 型保护柱和阴离子色谱柱。淋洗液为 3.2 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.0 mmol/L NaHCO₃ 水溶液,阴离子抑制器。淋洗液流速为 0.7 mL/min,定量环体积 100 μL,淋洗时间 20 min。

2 结果与讨论

2.1 八种标准溶液的离子色谱图

取混合阴离子标准溶液,进样,测其离子色谱图,见图 1。图 1 峰的上方标注的是阴离子的种类和各个阴离子的浓度,单位是 mg/L。从图 1 可以看出,各个离子分离效果良好,都实现了基线分离,可以用来定性饮用水中的各种离子。与传统的化学方法测试阴离子相比,耗时短,操作简便。

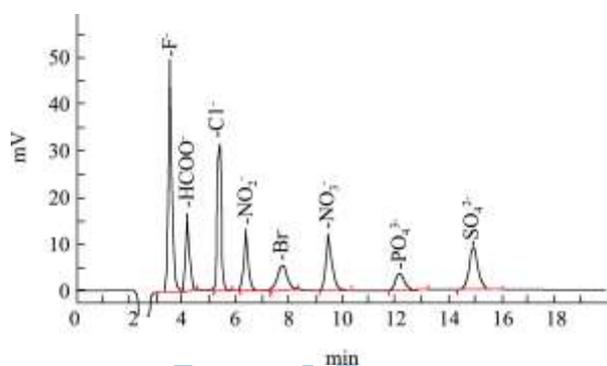


图 1 F⁻、HCOO⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻离子混合标准溶液谱图

Fig.1 Ion chromatography of the standards of F⁻, HCOO⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ and SO₄²⁻

2.2 方法的线性和检出限

配置两类阴离子混标溶液,第一类为 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻离子的相同浓度混合溶液(0 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L),第二类为 HCOO⁻和 Br⁻离子不同浓度的混合溶液。其中, HCOO⁻离子标准溶液的浓度为(98.4 mg/L、196.8 mg/L、295.2 mg/L、393.6 mg/L、492.0 mg/L、1968 mg/L、4920 mg/L)。溴离子标准溶液的浓度为(1.5 mg/L、3.0 mg/L、4.5 mg/L、6.0 mg/L、7.5 mg/L、9.0 mg/L)。每种浓度的标准溶液连续进样

2 次。在最佳的色谱条件下,峰面积和离子浓度有良好的线性关系。表 1 为标准溶液中阴离子的标准曲线拟合方程、线性相关系数。

表 1 八种阴离子标准曲线的线性结果

Table 1 The linear equations and correlation coefficient of the anions

离子	标准曲线拟合方程	相关性系数
F ⁻	Q=0.0021092x-0.0248551	0.99963
HCOO ⁻	Q=108.635x-1.82884	0.99985
Cl ⁻	Q=0.00251614x+0.338263	0.99937
NO ₂ ⁻	Q=0.00583643x+0.190515	0.99939
Br ⁻	Q=0.00708667x+0.388435	0.99911
NO ₃ ⁻	Q=0.00408498x+0.206378	0.99965
PO ₄ ³⁻	Q=0.0111429x+0.14333	0.99971
SO ₄ ²⁻	Q=0.00420969x+0.00701723	0.99982

2.3 方法的精确度和检测限

取处理好的水样注入离子色谱,连续 7 次重复测定, F⁻、HCOO⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻的相对标准偏差分别为: 2.294%、2.123%、3.000%、2.946%、3.270%、2.246%、2.019%和 1.588%。

由图 1 中, 8 种阴离子标准曲线图。通常以 3 倍于噪音水平的信号所代表的待测组分浓度作为检出限。取空白样品的 20 次噪音信号平均值, F⁻、HCOO⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻的检出限分别为: 0.012、1.076、0.023、0.057、0.323、0.056、0.189 和 0.748 mg/L。

2.4 加标回收实验

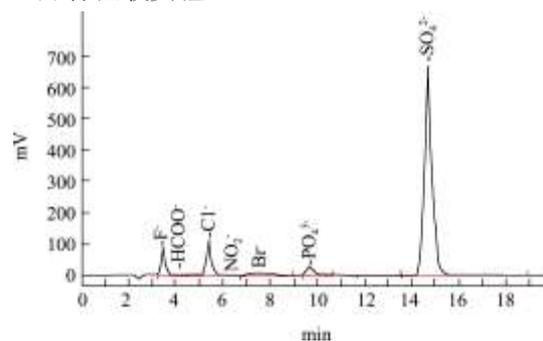


图 2 矿泉水 1 加标的离子色谱图

用矿泉水 1 来进行加标回收实验,离子色谱图见图 2,结果如表 2。实验结果符合方法学的要求。

2.5 样品含量处理结果

在最佳的色谱条件下,对 2 种市售矿泉水、上海某生活区自来水和不同煮沸时间的自来水样品进行离子色谱测定,色谱图见图 3,结果见表 3~4。每个样品分别 3 次进样。在《国家生活饮用水卫生标准 GB5749-2006》^[7]中规定, F⁻、Cl⁻、NO₃⁻和 SO₄²⁻的含量不大于 1.2、250、10 和 250 mg/L。

表 2 添加回收率实验 (n=6)

Table 2 The recovery rate test

离子	本底值/(mg/L)	加标量/(mg/L)	测定值/(mg/L)	平均回收率/%
F ⁻	0.806	1	1.810	100.4
HCOO ⁻	1839.06	2000	3943.06	105.2
Cl ⁻	2.114	2	4.104	99.5
NO ₂ ⁻	-	1	0.997	99.7
Br ⁻	1.641	2	3.521	94.0
NO ₃ ⁻	0.248	0.4	0.620	97.5
PO ₄ ³⁻	-	1	0.987	98.7
SO ₄ ²⁻	34.334	35	70.56	103.5

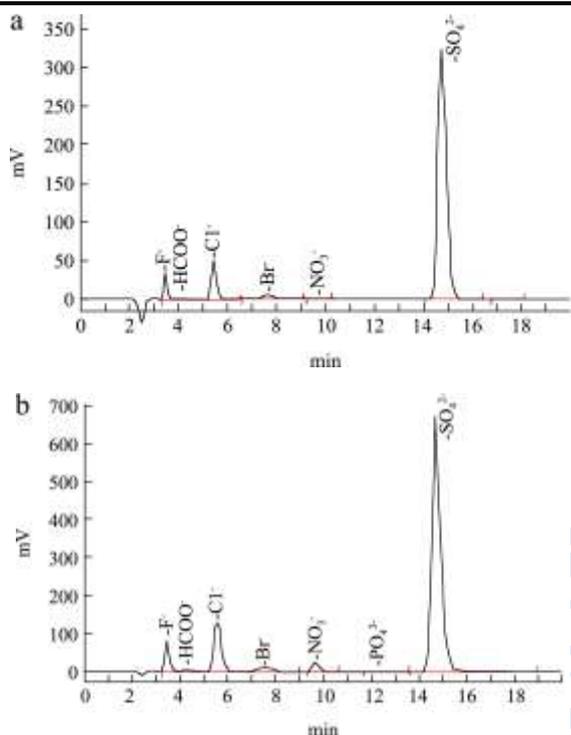


图 3 矿泉水 1 (a) 和矿泉水 2 (b) 的离子色谱图
英文标题

表 3 两种矿泉水阴离子及含量 (单位: mg/L)

Table 3 The contents of eight kind of anions in mineral water

种类	F ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
矿泉水 1	0.81	1839.06	2.11	ND*	1.64	0.25	ND	34.33
矿泉水 2	2.19	485.27	7.59	ND	3.13	2.03	0.37	74.28

注: ND 是离子浓度低于检测限。

表 4 自来水和煮沸自来水中阴离子及含量 (单位: mg/L)

Table 4 The contents of eight kinds of anions in tap water

种类	F ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
自来水 ^a	0.64	399.29	71.92	2.08	0.88	0.305	ND	109.54
煮沸 0min	0.51	268.93	70.72	3.00	2.08	1.29	ND	93.33
煮沸 10min	0.53	308.51	79.32	3.09	2.11	1.16	ND	105.14
煮沸 20min	0.60	446.18	92.28	3.45	2.135	1.13	ND	123.63
煮沸 30min	0.79	469.96	114.67	4.11	2.185	1.22	ND	155.33

注: 自来水和煮沸的自来水都是稀释五倍后进样检测。

由表 3 可以看出两种矿泉水都不含有 PO₄³⁻离子,《国家生活饮用水卫生标准 GB5749-2006》规定的 4 种阴离子都有检出。除了 F 的浓度超标外其余离子浓度符合国家标准。

由于自来水中的 Cl⁻和 SO₄²⁻离子含量较高,对自来水的水样稀释 5 倍进行检测其中的 Cl⁻和 SO₄²⁻离子。对比表 4 和《国家生活饮用水卫生标准 GB5749-2006》中 4 个阴离子浓度可以看出上海某小区自来水的阴离子浓度均符合国家标准。由表 4 也可以看出,自来水煮沸后,若继续加热,其中的离子浓度会升高。这可能是由于水被大量蒸发的缘故,离子含量少的水蒸发走了,留下的水的离子浓度就上升了,类似于二次蒸馏。

3 结论

用离子色谱法同时测定水中 8 种阴离子的含量在线性、检出限、重现性及加标回收率均达到一定的要求,适用于饮用水中无机阴离子种类和含量的分析研究。这个离子色谱方法 F⁻、HCOO⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻的相对标准偏差为: 1.588%~3.270%,检出限为: 0.012 mg/L~5.076 mg/L,回收率为: 94.0%~105.2%。实验结果发现某矿泉水的超出国家饮用水标准,上海某生活区自来水符合国家标准,煮沸时间长的自来水中的阴离子浓度会升高。

致谢

感谢 973 计划课题(NO: 2010CB735705)的经费支持。

参考文献

- [1] 王国惠.水分析化学[M].北京:化学工业出版社,2006
- [2] 丁朝武,李华斌.高效液相色谱法测氟离子[J].分析化学,1998,26(3):369
- [3] 谢协忠,张钰镭,于瑞生,等.水分析化学[M].北京:中国电力出版社,2007
- [4] 刘祖强,吴礼康,尹江伟.离子色谱法测定饮用水中亚氯酸根等四种离子含量[J].中华预防医学杂志,2002,36(4):271-273
- [5] 冯伟科,熊瑁,罗佳玲,等.离子色谱法同时测定牛奶及其制品中的亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐和硫氰酸盐[J].现代食品科技,2011,27(9):1157-1159
- [6] 刘玉玲.饮用水中亚氯酸根离子和氯酸根离子的检测[J].现代食品科技,2006,22(3):242
- [7] GB5749-2006.中华人民共和国生活饮用水卫生标准[S].国家标准化管理委员会