

# 一针进样(IonPac AS19)同时测定饮用水中消毒副产物及常规阴离子等共15种化合物含量

陈洁 吴国权 郑洪国

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

**关键词:** 氟离子(F<sup>-</sup>), 氯离子(Cl<sup>-</sup>), 亚硝酸根(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 溴离子(Br<sup>-</sup>), 硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 磷酸根(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), 亚氯酸盐(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 溴酸盐(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 氯酸盐(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 二氯乙酸(DCAA), 三氯乙酸(TCAA), 消毒副产物(DBPs), 草甘膦(Glyphosate), 高氯酸盐(Perchlorate), 碘离子(Iodide), AS19色谱柱, 离子色谱

**Keywords:** Fluoride, Chloride, Nitrite, Bromide, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Chlorite, Bromate, Chlorate, Dichloroacetic acid, Trichloroacetic acid, Disinfection by-products, glyphosate, perchlorate, iodide, IonPac AS19 column, Ion chromatography

## 引言

为了确保饮用水安全,《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》中对常规阴离子、含氧消毒副产物、卤代乙酸、碘离子、草甘膦及高氯酸的限量指明要求,限量要求如下表1,限量水平从ppb-ppm,浓度范围跨度大。《GB/T 5750 生活饮用水标准检验方法》征求意见稿中对各个化合物也推荐了检测方法,完成以上项目GB/T 5759 推荐方法如下表2。

表1 《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》限量

待测离子	限量值 (mg/L)
氟化物	1.0
硝酸盐	10
氯化物	250
硫酸盐	250
亚氯酸盐	0.7
溴酸盐	0.01
氯酸盐	0.5
二氯乙酸	0.05
三氯乙酸	0.1
高氯酸盐	0.07
草甘膦	0.7
碘化物	0.1

由表2可知,参照《GB/T 5750 生活饮用水标准检验方法》征求意见稿,完成以上15种不同限量要求的目标离子的分析(离子色谱方法)需要重复7次进样,总分析时常为153min;不同项目甚至采用不同色谱柱、需要拆卸色谱柱,低效、耗时。针对以上问题,赛默飞方案对国标GB 5749-2022中涉及以上15种离子的分析方法进行优化,将国标中以上项目集成为一针方案,即一针进样可同时完成饮用水中ppm级别常规离子(氟离子、氯离子、亚硝酸根、溴离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根)、ppb级别含氧消毒副产物(亚氯酸、溴酸盐、氯酸盐)、卤代乙酸(二氯乙酸、三氯乙酸)、草甘膦、碘离子、高氯酸共15种阴离子分析,总分析时间为53min。操作便利性及总分析时间,本方案与国标方法相比效率均可明显提高;同时本方法采用赛默飞大容量色谱柱AS19,配备淋洗液发生器(多步梯度洗脱),可保证ppm级别常规离子与ppb级别低含量离子分离度良好,无相互干扰,检测结果准确、可靠,因此本方法可用于饮用水中以上15种离子同时分析。

表2 《GB/T 5750 生活饮用水标准检验方法》征求意见稿-推荐方法

待测离子	推荐测试方法
氟化物	1.离子选择电极法 2.离子色谱法 3.氟试剂分光光度法 4.双波长系数倍率氟试剂分光光度法
硝酸盐	1.麝香草酚分光光度法 2.紫外分光光度法 3.离子色谱法
氯化物	1.硝酸银容量法 2.离子色谱法 3.硝酸汞容量法
硫酸盐	1. N,N- 二乙基对苯二胺分光光度法 2.离子色谱法 3. 铬酸钡分光光度法(热法) 4. 铬酸钡分光光度法(冷法) 5. 硫酸钡烧灼称量法
亚硝酸盐	1.碘量法 2.离子色谱法 3.高效液相串联质谱法
溴酸盐	1.离子色谱法 2. 高效液相串联质谱法
氯酸盐	1.碘量法 2.离子色谱法 3.高效液相串联质谱法
二氯乙酸	1. 液液萃取衍生气相色谱ECD 法 2.离子色谱法 3. 高效液相色谱串联质谱法
三氯乙酸	1. 液液萃取衍生气相色谱ECD 法 2.离子色谱法 3. 高效液相色谱串联质谱法
高氯酸盐	1.离子色谱法 2. 高效液相串联质谱法
草甘膦	1.高效液相色谱法 2.离子色谱法
碘化物	1. 硫酸铈催化分光光度法 2. 高浓度碘化物比色法 3. 高浓度碘化物容量法 4. 电感耦合等离子体质谱法

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

- Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000离子色谱仪
- SP 低压四元泵
- DC 检测器和色谱组件单元
- EG 淋洗液发生器模块
- Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP自动进样器
- Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS) software, version 7.3
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS19分析柱, 4 × 250 mm, (P/N 062885)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG19保护柱, 4 × 50 mm, (P/N 062887)
- Thermo Scientific™ Dionex™ ADRS600 (4mm)抑制器, (P/N 088666)
- 超纯水(18.2 MΩ·cm)
- 标准品: 亚硝酸盐, 溴酸盐, 二氯乙酸, 三氯乙酸, 氯酸盐, 氟离子, 氯离子, 亚硝酸根, 溴离子, 硝酸根, 硫酸根, 磷酸根, 碘离子, 草甘膦, 高氯酸盐

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 色谱条件

色谱柱: IonPac AG19 (4 × 50 mm)+ IonPac AS19 (4 × 250 mm);

淋洗液: KOH梯度洗脱; 梯度洗脱程序见表3;

流速: 1.0 mL/min;

柱温: 25℃;

进样量: 500 μL;

检测: 抑制电导, ADRS600, 自循环模式。

表3 梯度洗脱程序

时间/min	KOH浓度/mM
0~20.0	8
20.0~33.0	8~35
33.0~35.0	35
35.1~40.0	35~65
40.0~48.0	65
48.1~53.0	8

### 1.2.2 样品前处理

水样0.22 μm滤膜过滤后直接上机测试。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 线性和稳定性

用5mM NaOH配制系列混合标准溶液，系列标准溶液浓度见表4。在选定色谱条件下进样分析（各组分混合标准溶液分离谱图，如图1），以目标物的峰面积(y, μS×min)为纵坐标，标准溶液浓度(x, mg/L)为横坐标，建立标准曲线。15种阴离子线性范围、线性方程和相关系数如表5所示。氟离子、磷酸根在0.1~2 mg/L范围内（亚氯酸盐、氯酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸、亚硝酸盐、溴离子、草甘膦在25~1000 μg/L范围内，溴酸盐：2.5~100 μg/L，碘离子、高氯酸盐：10~200 μg/L，氯离子、硝酸盐：1~20 mg/L，硫酸根：1~50 mg/L）均具有良好的线性，线性相关系数R > 0.999。选中间浓度点混合标准工作溶液，连续进样6次，15种阴离子保留时间相对标准偏差RSD < 0.09%，峰面积相对标准偏差RSD < 0.93%，说明仪器方法具有良好的稳定性。

表4 系列标准溶液浓度

物质	浓度 (mg/L)				
	级别1	级别2	级别3	级别4	级别5
F <sup>-</sup>	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.0250	0.0500	0.1000	0.5000	1.0000
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0025	0.0050	0.0100	0.0500	0.1000
Cl <sup>-</sup>	1.0000	2.0000	5.0000	10.0000	20.0000
DCAA	0.0250	0.0500	0.1000	0.5000	1.0000
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.0250	0.0500	0.1000	0.5000	1.0000
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0250	0.0500	0.1000	0.5000	1.0000
Br <sup>-</sup>	0.0250	0.0500	0.1000	0.5000	1.0000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0000	2.0000	5.0000	10.0000	20.0000
TCAA	0.0250	0.0500	0.1000	0.5000	1.0000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0000	5.0000	10.0000	20.0000	50.0000
I <sup>-</sup>	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000
草甘膦	0.0250	0.0500	0.1000	0.5000	1.0000
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000

表5 15种阴离子线性方程、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)
F <sup>-</sup>	y = 9.1405x + 0.3028	0.1~2 mg/L	0.9993
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	y = 0.0030x - 0.0128	25~ 1000	1.0000
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	y = 0.0012x + 0.0001	2.5 ~ 100	0.9998
Cl <sup>-</sup>	y = 6.0581x + 0.0025	1~20 mg/L	1.0000
DCAA	y = 0.0014x - 0.0142	25 ~ 1000	0.9995
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	y=0.0043x-0.0051	25~1000	1.0000
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	y = 0.0025x - 0.0198	25 ~ 1000	1.0000
Br <sup>-</sup>	y = 0.0026x - 0.0207	25~1000	1.0000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	y = 3.4062x - 0.0678	1~20 mg/L	1.0000
TCAA	y = 0.0008x - 0.0062	25 ~ 1000	0.9998
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	y=4.2811x+0.0858	1~50 mg/L	0.9999
I <sup>-</sup>	y = 0.0014x - 0.0056	10~200	0.9994
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	y=1.7045x-0.0240	0.1~2 mg/L	0.9995
草甘膦	y = 0.0012x + 0.0181	25~1000	0.9995
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	y = 0.0015x - 0.0064	10~200	0.9993

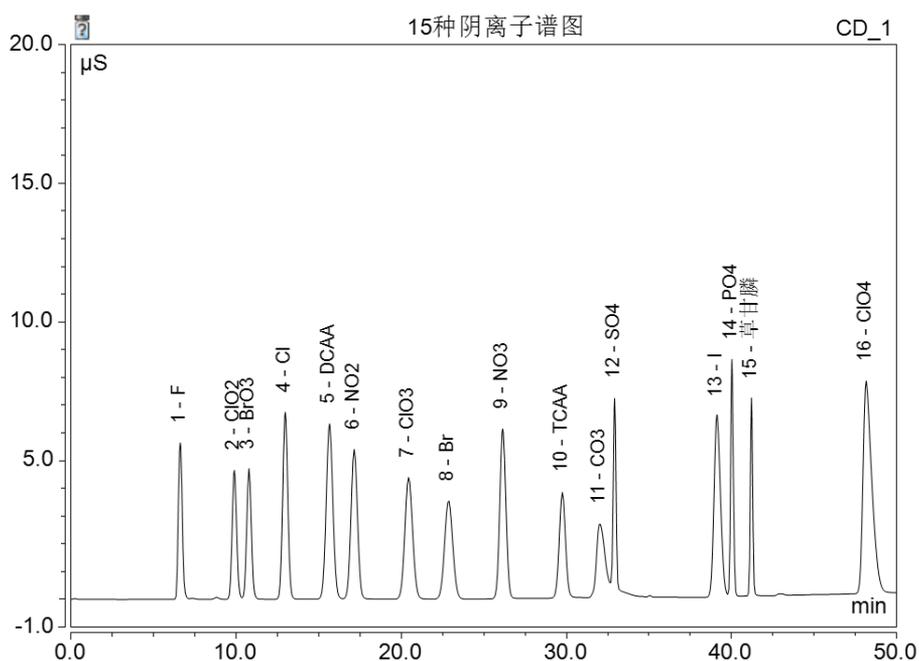


图1 15种阴离子混合标准溶液分离谱图

## 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;

15种阴离子方法检出限和定量限如表6所示。

表6 15种阴离子检出限和定量限

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
F <sup>-</sup>	0.0120	0.0396	0.0120	0.0396
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.3947	1.3026	0.3947	1.3026
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.7895	2.6053	0.7895	2.6053
Cl <sup>-</sup>	0.0324	0.1070	0.0324	0.1070
DCAA	1.2500	4.1250	1.2500	4.1250
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.3600	1.1880	0.3600	1.1880
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.8824	2.9118	0.8824	2.9118
Br <sup>-</sup>	0.9231	3.0462	0.9231	3.0462
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.4286	1.4143	0.4286	1.4143
TCAA	1.5000	4.9500	1.5000	4.9500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1143	0.3771	0.1143	0.3771
I <sup>-</sup>	0.9231	3.0462	0.9231	3.0462
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.3000	0.9900	0.3000	0.9900
草甘膦	0.3396	1.1208	0.3396	1.1208
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.4063	4.6406	1.4063	4.6406

### 2.3 加标回收率和精密度

本方法选择自来水样本底，分别对氟离子、磷酸盐进行了0.1、0.5、2 mg/L（亚氯酸盐、二氯乙酸、亚硝酸盐、氯酸盐、溴离子、三氯乙酸及草甘膦等7种阴离子进行了25 μg/L、100 μg/L及1000 μg/L；溴酸盐进行了2.5、10、100 μg/L，氯离子、硝酸根、硫酸根进行了1、5、20 mg/L；碘离子、高氯酸盐进行了10、50、200 μg/L）低中高3水平加标测试，每种试样取3个平行样，加标谱图见图2。结果表明，15种阴离子回收率均在90.2%~104.6%之间，证明该方法的准确度较高；检测结果的标准偏差均在2.98%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7所示。

表7 自来水中15种阴离子加标回收及变异系数

F <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 0.1 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 0.5 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 2 mg/L 回收率 (%)
1	102.0	104.0	94.6
2	102.3	103.5	94.3
3	102.5	104.0	94.3
均值	102.3	103.8	94.4
RSD(%)	0.09	0.22	0.15
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 25 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 1000 μg/L 回收率 (%)
1	102.6	99.6	101.3
2	102.2	99.2	101.0
3	101.8	99.2	101.0
均值	102.2	99.3	101.2
RSD(%)	0.37	0.24	0.14

BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 2.5 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 10 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 μg/L 回收率 (%)
1	96.9	97.9	104.5
2	92.8	98.9	104.6
3	96.9	97.9	104.6
均值	95.5	98.2	104.6
RSD(%)	1.71	0.53	0.05

Cl <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 1 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 5 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 10 mg/L 回收率 (%)
1	99.2	100.3	100.3
2	100.3	99.4	100.1
3	100.2	100.2	100.1
均值	99.9	100.0	100.2
RSD(%)	0.07	0.18	0.08

DCAA			
次数	添加浓度 25 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 1000 μg/L 回收率 (%)
1	94.4	92.5	92.8
2	91.6	91.1	91.5
3	90.5	91.1	90.2
均值	92.2	91.6	101.3
RSD(%)	2.93	1.07	1.42

NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 25 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 1000 μg/L 回收率 (%)
1	100.7	101.7	101.7
2	100.7	101.2	101.6
3	100.7	101.6	101.6
均值	100.7	101.5	101.7
RSD(%)	0.15	0.26	0.04

ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 25 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 1000 μg/L 回收率 (%)
1	94.7	97.7	101.5
2	96.0	97.4	101.2
3	96.4	97.3	101.4
均值	95.7	97.5	101.4
RSD(%)	0.20	0.13	0.16

Br			
次数	添加浓度 25 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 1000 μg/L 回收率 (%)
1	99.1	99.2	101.7
2	99.9	98.7	101.6
3	99.9	99.2	101.6
均值	99.6	99.0	101.6
RSD(%)	0.36	0.27	0.05

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 1 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 5 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 20 mg/L 回收率 (%)
1	99.9	100.7	100.6
2	100.8	100.0	100.4
3	100.8	100.5	100.4
均值	100.5	100.4	100.5
RSD(%)	0.08	0.18	0.09

TCAA			
次数	添加浓度 25 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 1000 µg/L 回收率 (%)
1	97.8	90.7	98.6
2	95.8	90.3	98.2
3	93.3	90.3	98.0
均值	95.6	90.4	98.3
RSD(%)	2.98	0.75	0.35

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
次数	添加浓度 1 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 5 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 20 mg/L 回收率 (%)
1	96.6	99.4	97.9
2	97.2	98.2	97.6
3	99.0	99.2	97.7
均值	97.6	98.9	97.7
RSD(%)	0.09	0.17	0.08

I <sup>-</sup>			
次数	添加浓度 10 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 50 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 200 µg/L 回收率 (%)
1	93.8	93.2	101.8
2	93.0	93.9	101.7
3	91.5	94.1	102.1
均值	92.8	93.7	101.8
RSD(%)	2.18	0.54	0.20

PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			
次数	添加浓度 0.1 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 0.5 mg/L 回收率 (%)	添加浓度 2 mg/L 回收率 (%)
1	94.8	93.2	103.3
2	95.1	93.1	103.0
3	93.3	93.0	102.8
均值	93.2	93.1	103.0
RSD(%)	0.47	0.08	0.16

草甘膦			
次数	添加浓度 25 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 1000 µg/L 回收率 (%)
1	92.2	97.6	100.0
2	92.2	97.3	99.8
3	91.4	97.2	99.8
均值	91.9	97.4	99.9
RSD(%)	0.75	0.22	0.08

次数	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
	添加浓度 10 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 50 μg/L 回收率 (%)	添加浓度 200 μg/L 回收率 (%)
1	98.6	94.1	97.9
2	96.0	92.7	97.9
3	93.5	93.3	98.1
均值	96.0	93.1	98.0
RSD(%)	2.36	0.70	0.15

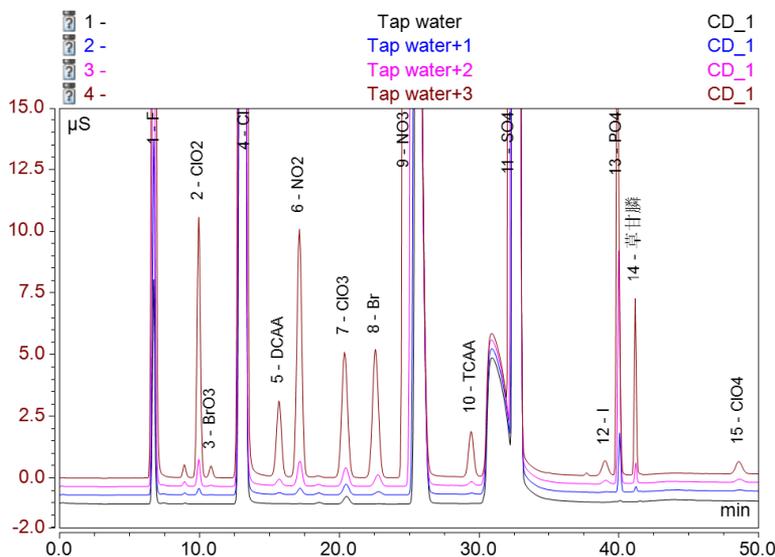


图2 自来水样品15种阴离子加标分离谱图

## 2.4 实际样品测定

在选定方法条件下，测定自来水样中15种阴离子含量，结果如表8所示。

表8自来水样中15种阴离子含量

样品名称	目标物含量/ (mg/L)														
	F <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	DCAA	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TCAA	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	草甘膦	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
广州自来水	0.017	--	--	9.244	--	0.009	0.061	0.016	5.523	--	12.609	-	0.012	-	0.002
昆山自来水	0.025	--	0.002	32.862	0.005	0.009	0.063	0.026	4.282	--	39.706	-	0.003	-	0.004

--: 表示未检出。

## 结论

本文建立了抑制电导离子色谱同时检测饮用水中15种阴离子的方法，该方法前处理简单，过滤后直接进样即可，方便、快捷；通过加标回收及稳定性验证，证明该方法稳定性较好，检测结果准确可靠；同时与国标方法相比，效率可以提升189%，因此本方法可以代替国标GB/T 5750-2023中所对应的各项目检测方法，用于饮用水中15中离子的同时分析。



赛默飞  
官方微信

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

thermo scientific