

离子色谱法测定水中无机阴离子测量参数的优化分析

施凤宁^{1,2}, 洪金淑^{1,2}, 玉欢^{1,2}, 包宇飞³

¹云南省水环境监测中心昆明分中心, 云南 昆明

²云南省水环境监测中心西双版纳分中心, 云南 西双版纳

³中国水利水电科学研究院, 北京

收稿日期: 2022年3月18日; 录用日期: 2022年4月22日; 发布日期: 2022年4月29日

摘要

离子色谱仪的品牌型号多样, 具有各自的特点, 用户会选择不同品牌、型号及配置的仪器, 根据《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016)的方法, 调整戴安(ICS-2100)离子色谱仪测定水体中F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等项目的淋洗液浓度、流速、抑制器电流三个参数, 优化色谱峰峰型、峰宽、分析时间等, 建立一套色谱条件快速高效的优化方法, 对标准方法进行确认, 满足监测需求, 提高了检测项目分离度、灵敏度、准确度和监测效率。

关键词

离子色谱, 标准方法, 水环境监测, 测量参数, 最优条件, 监测效率

Optimization of the Measurement Parameters for Determination of Inorganic Anions of Water by Ion Chromatography

Fengning Shi^{1,2}, Jinshu Hong^{1,2}, Huan Yu^{1,2}, Yufei Bao³

¹Kunming Branch Center of Yunnan Water Environment Monitoring Center, Kunming Yunnan

²Xishuangbanna Branch Center of Yunnan Water Environment Monitoring Center, Xishuangbanna Yunnan

³China Institute of Water Resource and Hydropower Research, Beijing

Received: Mar. 18th, 2022; accepted: Apr. 22nd, 2022; published: Apr. 29th, 2022

文章引用: 施凤宁, 洪金淑, 玉欢, 包宇飞. 离子色谱法测定水中无机阴离子测量参数的优化分析[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(2): 342-349. DOI: 10.12677/aep.2022.122047

Abstract

Users will choose different brands, models and configuration of the instrument of ion chromatograph which have various brand models with their own characteristics. According to the *Water Quality Determination of the Inorganic Anion Ion Chromatography (HJ84-2016)*, the eluent concentration, flow rate and suppressor current were adjusted to determine the F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} of water by ion chromatography of Dionex (ICS-2100). Through optimizing the chromatographic peak type, peak width and analysis time of the methods, a fast and efficient optimization method for chromatographic conditions was established, and the standard methods were confirmed to meet the monitoring requirements. Our study could improve the separation, sensitivity, accuracy and monitoring efficiency of detection items.

Keywords

Ion Chromatography, Standard Method, Water Environment Monitoring, Measurement Parameters, Optimal Condition, Monitoring Efficiency

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水是生命之源,水中的阴离子主要有 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等,水体摄入过多的氟会导致氟斑病,过多吸收硝酸根等或导致高铁血红蛋白血症等,水体中阴离子含量超过限值,均会对人体产生影响,对水体中阴离子进行监测是保证水体质量及改善水资源管理的关键途径[1] [2] [3]。

离子色谱法广泛应用于测定水中阴阳常规离子,《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016) [4]对地表水、地下水、工业废水和生活污水中无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})给出了标准方法和参考条件,但对于不同型号的离子色谱并没有明确最优化的测量参数。离子色谱仪有多种不同的品牌型号,现主要有戴安 ICS (2100、90、900、1100)、瑞士万通 930 和 CIC300 等,不同型号仪器的组成和分离柱都会有所不同,需对仪器测量参数针对标准方法进行优化确认,达到测量结果的科学性、准确性和一致性[5] [6]。

本次使用戴安(ICS-2100)离子色谱仪对《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016) [4]离子色谱分析测量参数进行优化实验,建立一套色谱条件快速高效的优化方法,对标准方法进行确认。

2. 测量参数优化实验分析

2.1. 测定条件

依据现行有效标准《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016),使用戴安(ICS-2100)离子色谱仪测定水体中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。

2.2. 测量参数优化实验

依据《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016)及离子色谱仪工作原理,对水环境监测分

析过程中测量参数(淋洗液浓度、流速、抑制器电流)进行优化确认[2] [3]。在改变测量参数的条件下, 选用标准方法中标准曲线最高点对各项目(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})进行监测。测量参数条件改变如下:

- 条件 1 淋洗液浓度 20 mM, 流速 1.0 mL/min, 抑制器电流 55 mA;
- 条件 2 淋洗液浓度 18 mM, 流速 1.0 mL/min, 抑制器电流 55 mA;
- 条件 3 淋洗液浓度 22 mM, 流速 1.0 mL/min, 抑制器电流 55 mA;
- 条件 4 淋洗液浓度 22 mM, 流速 1.2 mL/min, 抑制器电流 55 mA;
- 条件 5 淋洗液浓度 22 mM, 流速 0.8 mL/min, 抑制器电流 55 mA;
- 条件 6 淋洗液浓度 22 mM, 流速 1.0 mL/min, 抑制器电流 50 mA;
- 条件 7 淋洗液浓度 22 mM, 流速 1.0 mL/min, 抑制器电流 60 mA。

在满足标准方法和仪器性能的前提下, 条件 1 选择淋洗液浓度为 20 mM, 流速为 1.0 mL/min, 抑制器电流为 55 mA 进行测定; 条件 2 和条件 3 在条件 1 的基础上改变淋洗液浓度, 条件 4 和条件 5 改变流速, 条件 6 和条件 7 主要改变抑制器电流, 通过改变仪器参数测试参数对分离、峰型、峰面积等的影响情况。

2.3. 测量参数优化实验分析

离子色谱法测定水中无机阴离子测量参数的优化实验(表 1、表 2 和图 1), 峰面积相对偏差以条件 3 为基准计算。

条件 1: 峰面积相对偏差-0.78%~1.01%, 峰面积相对偏差变化不明显, 峰面积浓度基本一致; 分析时间 14 分钟, 分析时间延长, 后出峰峰型变宽和拖尾, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 峰间距变长。

条件 2: 峰面积相对偏差-1.84%~1.93%, 峰面积相对偏差变化不明显, 峰面积浓度变化不明显; 分析时间 16 分钟, 分析时间明显延长。后出峰峰型明显变宽和明显拖尾, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 峰间距更长。

条件 3: 分析时间 12 分钟, 分析时间基本适合, 峰型宽度适合, 后出峰基本不拖尾, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 峰间距刚好适合。

条件 4: 峰面积相对偏差-17.28%~-8.43%, 峰面积相对偏差变化明显, 峰面积浓度明显变小; 水负峰提前, 分析时间 10 分钟, 分析时间整体缩短, 峰型变窄, 检出限变大。

条件 5: 峰面积相对偏差 13.67%~33.66%, 峰面积相对偏差变化明显, 峰面积浓度明显变大; 水负峰延后, 分析时间 15 分钟, 分析时间整体延长, 峰型变宽, 后出峰明显拖尾, 检出限变小。

条件 6: 峰面积相对偏差-1.37%~1.68%, 峰面积相对偏差变化不明显, 峰面积浓度基本一致; 分析时间 12 分钟, 分析时间基本适合, 峰型宽度适合, 但峰型稍微向前倾斜。

Table 1. Relative deviation of peak area under different conditions in water environment monitoring

表 1. 水环境监测分析中各条件峰面积相对偏差

峰面积相对偏差(%)	条件 1	条件 2	条件 4	条件 5	条件 6	条件 7
F^-	0.43	1.93	-8.43	27.96	1.68	-1.01
Cl^-	-0.02	0.09	-17.10	26.84	-0.27	0.14
NO_2^-	1.01	-1.40	-16.35	33.66	-0.34	0.58
NO_3^-	0.82	0.82	-17.09	25.26	-0.38	-2.30
SO_4^{2-}	-0.78	-1.84	-17.28	13.67	-1.37	-1.43

注: 峰面积相对偏差以条件 3 为基准计算。

Table 2. Condition analysis of measurement parameters in water environment monitoring
表 2. 水环境监测分析中测量参数条件分析

影响参数	淋洗液浓度 (mM)	流速 (mL/min)	抑制器电流 (mA)	分析时间 (min)	条件分析
条件 1	20	1.0	55	14	分析时间延长, 后出峰峰型变宽和拖尾, 最后两个峰间距变长, 峰面积浓度基本一致。
条件 2	18	1.0	55	16	分析时间明显延长。后出峰峰型明显变宽和明显拖尾, 最后两个峰间距更长, 峰面积浓度变化不明显。
条件 3	22	1.0	55	12	分析时间基本适合, 峰型宽度适合, 后出峰基本不拖尾, 最后两个峰间距刚好适合, 峰面积浓度基本一致。
条件 4	22	1.2	55	10	水负峰提前, 分析时间整体缩短, 峰型变窄, 峰面积浓度明显变小, 检出限变大。
条件 5	22	0.8	55	15	水负峰延后, 分析时间整体延长, 峰型变宽, 后出峰明显拖尾, 峰面积浓度明显变大, 检出限变小。
条件 6	22	1.0	50	12	分析时间基本适合, 峰型宽度适合, 但峰型稍微向前倾斜, 峰面积浓度基本一致。
条件 7	22	1.0	60	12	分析时间基本适合, 峰型宽度适合, 但峰型稍微向后倾斜, 峰面积浓度基本一致。

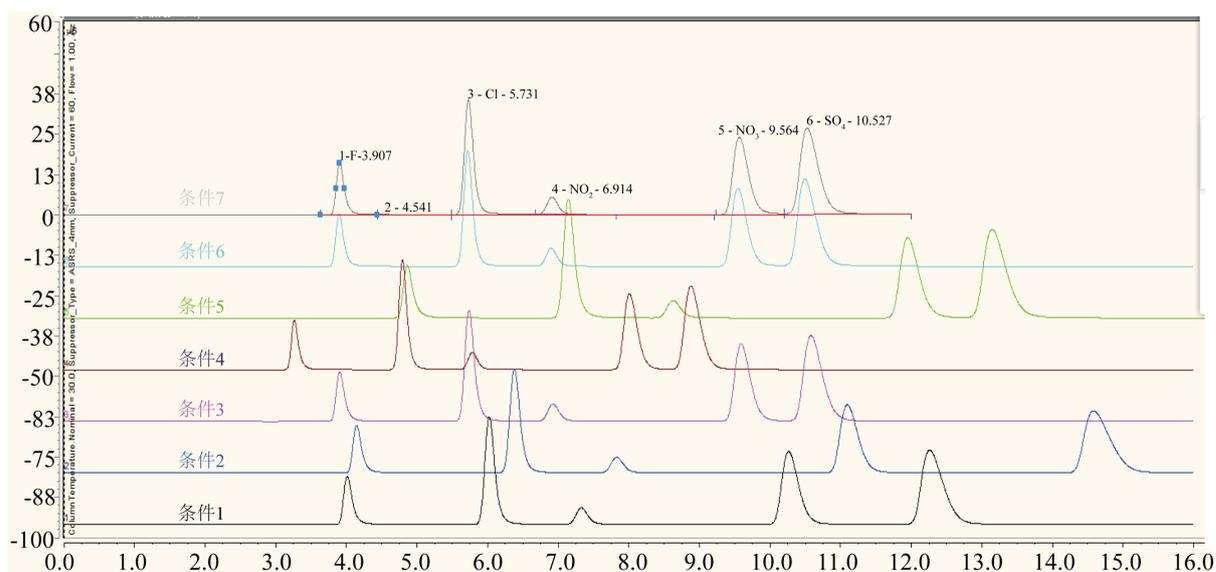


Figure 1. Optimization experiment of measurement parameters in water environment monitoring
图 1. 水环境监测分析中测量参数优化实验

条件 7: 峰面积相对偏差-2.30%~0.58%, 峰面积相对偏差变化不明显, 峰面积浓度基本一致; 分析时间 12 分钟, 分析时间基本适合, 峰型宽度适合, 但峰型稍微向后倾斜。

根据测量参数优化分析结果, 条件 3 淋洗液浓度 22 mM、流速 1.0 mL/min、抑制器电流 55 mA 为最佳测量参数, 峰的分离度可行。

从条件 1、2、3 可知, 淋洗液浓度改变, 对整个分析时间改变较大, 对保留时间小的峰影响较小, 对保留时间大的峰影响较大, 主要影响保留时间大的峰的分离度、峰型, 因此, 可在工作中根据出峰情

况进行调整。

从条件 3、4、5 可知, 流速改变, 对整个分析时间改变较大, 主要影响整体出峰时间, 影响峰面积大小, 可根据仪器检测器的灵敏度或所需测定的曲线范围调整流速。

从条件 3、6、7 可知, 抑制器电流改变, 主要影响峰的峰型前后倾, 可通过改变抑制器电流调整峰型。

3. 结果与讨论

依据《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016)和实验结果, 选择最佳测量参数(淋洗液浓度 22 mM, 流速 1.0 mL/min, 抑制器电流 55 m)对项目 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的标准曲线、检出限和质控样进行测定。

3.1. 标准曲线测定

校准曲线是描述待测物质浓度与测量仪器响应值之间定量关系的曲线, 是监测结果计算的基础依据 [7] [8]。截距反映测定的系统误差; 斜率反映灵敏度。在最佳测量参数下对各监测项目的标准曲线进行测定。从测定结果(表 3)可以看出, 以保留时间定性, 峰面积定量, 通过线性回归得到各项目标准曲线相关系数均($r \geq 0.9999$), 符合《水环境监测规范》(SL219-2013) [9]要求。截距检验合格, 负载距有所变小。负载距偏大, 最小空白有可以检出, 低浓度测不准。

Table 3. Determination results of standard curve under the best measurement parameters

表 3. 最佳测量参数下标准曲线测定结果

序号	项目	分析时间(min)	数据点	相关系数(%)	截距	斜率
1	F^-	3.90	7	99.99	-0.0060	0.4591
2	Cl^-	5.73	7	99.99	-0.0215	0.2932
3	NO_2^-	6.92	7	99.99	-0.0119	0.5366
4	NO_3^-	9.58	7	99.99	-0.0430	0.6451
5	SO_4^{2-}	10.57	7	99.99	-0.0365	0.2121

3.2. 检出限测定

灵敏度是指分析信号随测定组分含量的变化而改变的能力, 它与检出限密切相关, 灵敏度越高, 检出限越低 [10] [11]。检出限是评价一个分析方法及检测仪器性能的重要指标 [12]。在最佳测量参数下对各项目的检出限进行测定。本次实验使用一定浓度的空白值计算检出限, 进行 6 天平行测定并计算标准差和检出限。

$$\text{空白批内标准差 } S_{wb}: \sqrt{\frac{\sum x^2 - 1/n \sum X^2}{m(n-1)}}; \text{ 零浓度标准差: } \sqrt{2} \times S_{wb}; \text{ 检测限: } 2t_f \times \sqrt{2} \times S_{wb} \quad (1)$$

式中: x ——每批中单个测定值; X ——每批总和; m ——批数; n ——每批测定次数; t_f 是自由度, $f = m(n-1)$; 经查 t 表, 显著性水平为 0.05 时, $t_{6(1)} = 1.943$ 。

从测定结果(表 4)可以看出, 检出限均小于《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016)检出限。检出限变小, 低浓度测定更准确, 具有较好的检测效果。

Table 4. The results of detection limit under the best measurement parameters**表 4.** 最佳测量参数下检出限测定结果

项目	空白值												空白批 内标准 差	测量 检出 限	方法 检出 限
F ⁻	0.0185	0.0180	0.0195	0.0177	0.0191	0.0180	0.0201	0.0196	0.0198	0.0186	0.0190	0.0175	0.001	0.005	0.006
Cl ⁻	0.0970	0.0959	0.0957	0.0951	0.0968	0.0949	0.0974	0.0954	0.0976	0.0967	0.0928	0.0950	0.001	0.006	0.007
NO ₂ ⁻	0.0276	0.0269	0.0286	0.0261	0.0280	0.0273	0.0270	0.0286	0.0267	0.0286	0.0272	0.0262	0.001	0.006	0.016
NO ₃ ⁻	0.0720	0.0726	0.0769	0.0731	0.0723	0.0730	0.0763	0.0788	0.0733	0.0734	0.0723	0.0748	0.002	0.008	0.016
SO ₄ ²⁻	0.1857	0.1888	0.1901	0.1862	0.1917	0.1907	0.1908	0.1913	0.1892	0.1907	0.1861	0.1926	0.002	0.013	0.018

3.3. 质控样测定

相对误差反映检测结果的准确程度。在最佳测量参数下对各项目的质控样进行测定。从测定结果(表 5)可以看出, 各项目质控样的监测结果在真值范围内, 检测数据准确、可靠, 相对误差符合《水环境监测规范》(SL219-2013) [9]要求。

Table 5. Determination results of quality control samples under the best measurement parameters**表 5.** 最佳测量参数下质控样测定结果

项目	质控样真值范围 (mg/L)	实验数据(mg/L)			相对误差 (%)
		①	②	均值	
F ⁻	$\mu = 3.57 \pm 0.20$	3.55	3.62	3.58	-0.56~1.40
Cl ⁻	$\mu = 304 \pm 7$	297	297	297	-2.30
NO ₂ ⁻	$\mu = 1.66 \pm 0.06$	1.61	1.66	1.64	-3.01~0.00
NO ₃ ⁻	$\mu = 1.51 \pm 0.05$	1.56	1.56	1.56	3.31
SO ₄ ²⁻	$\mu = 111 \pm 5$	108.2	108.4	108.3	-2.52~-2.34

3.4. 讨论分析

根据离子色谱法测定水中无机阴离子测量参数的优化与分析方法的确认实验, 在实际水质监测工作中, 以下几个结论可供参考[13] [14] [15]:

1) 依据《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016), 使用戴安 ICS-2100 离子色谱仪测定水体中的 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻, 在其它条件不变的情况下, 最优化条件淋洗液浓度为 22 mM, 流速为 1.0 mL/min, 抑制器电流为 55 mA, 峰的分度度可行。

2) 测量参数最优化条件下, 各项目标准曲线相关系数均(r) ≥ 0.9999。截距检验合格, 负截距有所变小; 各项目检出限小于方法检出限, 检出限变小, 低浓度测定更准确; 质控样的监测结果在真值范围内; 提高了实际监测过程中的分离度、灵敏度、准确度和监测效率, 并进一步解决负截距偏大问题[16] [17] [18]。

3) 淋洗液浓度主要影响分析时间、分离度和峰型。淋洗液浓度越高, 分析时间明显缩短, 且峰型变好, 但到一定程度最后两个峰会重叠。淋洗液浓度越小, 分析时间明显延长, 后出峰峰型明显变宽且明显拖尾。淋洗液浓度影响待测离子的保留时间, 而不影响水负峰的位置, 淋洗液浓度越高, 水负峰越大。

4) 流速主要影响分析时间、峰面积和检出限。流速越高,分析时间整体明显缩短,峰型变窄,峰面积浓度明显变小,检出限变大。流速越小,分析时间整体明显延长,峰型变宽,后出峰明显拖尾,峰面积浓度明显变大,检出限变小。

5) 抑制器电流主要对峰型有所影响。抑制器电流改变只影响待测离子的峰型,而不影响水负峰的位置[19][20]。对峰面积浓度会有所变动,但变动不明显。

6) 在实际监测工作中,使用离子色谱仪测定无机阴离子时,如需优化后出峰峰型、分析时间和分离度,可以调整淋洗液浓度实现;如需优化整体出峰时间、峰面积和灵敏度,可以调整流速实现;如需优化整体峰型,可以调整抑制器电流实现[21]。

4. 结论与意义

依据《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》(HJ84-2016),使用戴安 ICS-2100 离子色谱仪测定水体,在其它条件不变的情况下,测量参数优化实验具有以下结论和实验意义:

1) 试验最优化条件淋洗液浓度为 22 mM,流速为 1.0 mL/min,抑制器电流为 55 mA,测量最优化条件提升了监测效率,分析时间明显缩短。

2) 测量最优化条件具有高灵敏度及低检出限的优点。检出限变小,低浓度测定更准确,具有较好的检测效果。

3) 测量最优化条件检测数据更准确、可靠。降低了负载距,最小空白更不易检出,低浓度监测更准确。

基金项目

中国长江三峡集团有限公司项目资助(201903144)。

参考文献

- [1] 李传庆, 范廷玉, 路啊康, 等. 湖泊生态系统健康评价综述[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(1): 10-20.
- [2] 郭小娇, 王慧玮, 石建省, 等. 白洋淀湿地地下水系统水化学变化特征及演化模式[J]. 地质学报, 2022, 96(2): 656-672.
- [3] 何明霞, 张兵, 夏文雪, 等. 天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 776-785.
- [4] 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ84-2016 水质无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定离子色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [5] 严谨, 高琦. 在线超滤-离子色谱法测定降水中 4 种阴离子[J]. 化学分析计量, 2019, 28(2): 99-101.
- [6] 赵慧, 谢陈鑫, 李肖琳, 等. 离子色谱法测定油田采出水中溶解性总硫浓度[J]. 净水技术, 2014, 33(2): 61-64.
- [7] 高坚, 付雪涛. 化学检测中线性回归标准曲线稳定性统计分析[J]. 信息技术与标准化, 2018(12): 41-44.
- [8] 孙善德, 彭雪彦. 离子色谱法在饮用水痕量氯离子检测中的应用[J]. 环境与发展, 2019, 31(4): 124-125.
- [9] 中华人民共和国水利部. SL219-2013 水环境监测规范[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2013.
- [10] 张飞, 李华玲, 韩翠杰, 等. 离子色谱法同时测定透析用水中痕量氟、氯、硫酸根和硝酸根[J]. 净水技术, 2015, 34(3): 26-29.
- [11] Lukács, D., Horváth, K. and Hajós, P. (2020) Development of Retention Mechanism for the Separation of Carboxylic Acids and Inorganic Anions in Cryptand-Based Ion Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1621**, Article ID: 461066. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461066>
- [12] 宋丽利. 离子色谱法测定饮用水中氯酸盐和亚氯酸盐的不确定度评定[J]. 净水技术, 2020, 39(S2): 12-15.
- [13] 尹秀贞. 离子色谱法及联用技术在无机阴离子测定中的方法研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.

-
- [14] 李宏鹏, 王明森. 离子色谱仪单一无机阴离子柱同时测量水中无机阴离子和柠檬酸根[J]. 分析仪器, 2020(3): 63-66.
- [15] 陈磊, 刘朋, 邓苗. 无机矿物对铀离子的吸附研究进展[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(3): 604-608.
- [16] Slukovskii, Z., Dauvalter, V., Guzeva, A., *et al.* (2020) The Hydrochemistry and Recent Sediment Geochemistry of Small Lakes of Murmansk, Arctic Zone of Russia. *Water*, **12**, 1130. <https://doi.org/10.3390/w12041130>
- [17] Bahar, M.M. and Reza, M.S. (2010) Hydrochemical Characteristics and Quality Assessment of Shallow Groundwater in a Coastal Area of Southwest Bangladesh. *Environmental Earth Sciences*, **61**, 1065-1073. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0427-4>
- [18] 何姜毅, 张东, 赵志琦. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征[J]. 生态学杂志, 2017, 36(5): 1390-1401.
- [19] 李剑峰. 离子色谱法测定降水中的硝酸根和硫酸根[J]. 资源节约与环保, 2019(4): 72.
- [20] 牟世芳. 离子色谱新进展[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 95-97.
- [21] 曲文娟, 李文婷, 张海丽, 等. 一种在含水介质和食物样品中快速和高灵敏度的双通道检测氰根的化学传感器(英文) [J]. 有机化学, 2018, 38(7): 1792-1799.