

# 离子色谱在 《生活饮用水卫生标准》和 《生活饮用水标准检验方法》中的应用

本方法符合国家标准：

GB/T 5750.6 2006 阳离子的检测

GB/T 5750.5 2006 阴离子的检测

GB/T 5750.10 亚氯酸盐的检测

GB/T 5750.10 溴酸盐的检测

GB/T 8538-2008 饮用天然矿泉水检验



关注饮水安全 关爱您的健康

# 目 录

离子色谱在《生活饮用水卫生标准》和《生活饮用水标准检验方法》中的应用 .....	1
<b>一、饮用水中阳离子的检测 .....</b>	<b>2</b>
1. 《标准检验方法》有关饮用水中阳离子的测定 .....	2
2. 赛默飞世尔科技推荐饮用水中常见阳离子的测定方法 .....	2
3. 阳离子抑制器的作用及工作原理 .....	2
<b>二、饮用水中阴离子的检测 .....</b>	<b>4</b>
1. 饮用水中的常见阴离子 .....	4
1.1 《标准》有关饮用水中阴离子的规定 .....	4
1.2 《标准检验方法》有关饮用水中常见阴离子的测定方法 .....	4
1.3 赛默飞世尔科技对饮用水中常见阴离子测定的推荐方法 .....	4
1.3.1 EPA 300.0离子色谱法测定饮用水中的无机阴离子 .....	4
1.3.2 EPA 300.1离子色谱法测定饮用水中的无机阴离子 .....	5
2. 饮用水中的亚硝酸盐和氯酸盐 .....	5
2.1 饮用水中亚硝酸盐及氯酸盐的来源、危害及有关规定 .....	5
2.2 《标准检验方法》有关饮用水中亚硝酸盐的测定方法 .....	6
2.3 赛默飞世尔科技对饮用水中亚硝酸盐测定的推荐方法 .....	6
2.3.1 IonPac AS19阴离子分析柱 .....	6
2.3.2 IonPac AS23阴离子分析柱 .....	7
3. 饮用水中的溴酸盐 .....	7
3.1 饮用水中溴酸盐的来源、危害及有关规定 .....	7
3.2 《标准检验方法》中有关饮用水所含溴酸盐的测定方法 .....	7
3.2.1 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液 .....	7
3.2.2 离子色谱法—碳酸根系统淋洗液 .....	8
3.3 赛默飞世尔科技对饮用水中溴酸盐测定的推荐方法 .....	9
4. 饮用水中的卤代乙酸 .....	9
4.1 饮用水中卤代乙酸的来源、危害及有关规定 .....	9
4.2 赛默飞世尔科技对饮用水中卤代乙酸测定的推荐方法 .....	9
4.2.1 IonPac AS19分析柱梯度淋洗（氢氧根系统淋洗液） .....	10
4.2.2 IonPac AS23分析柱等度分析（碳酸盐系统淋洗液） .....	10
<b>三、附件 .....</b>	<b>10</b>
1. 赛默飞世尔科技免化学试剂离子色谱（RFIC）技术 .....	10
2. 《标准检验方法》指定检测常见阴离子、亚硝酸盐和溴酸盐的IonPac AS9-HC阴离子色谱柱 .....	12
3. 《标准检验方法》指定检测痕量溴酸盐的IonPac AS19阴离子分析柱 .....	12
4. 大容量碳酸盐体系的 IonPac AS23阴离子色谱柱 .....	12
5. 美国EPA方法300.1离子色谱法测定饮用水中无机阴离子（1997年修订版1.0） .....	13

## 离子色谱在《生活饮用水卫生标准》和《生活饮用水标准检验方法》中的应用

生活饮用水是人类生存不可缺少的要素，城市居民的生活饮用水是由自来水公司集中供给的。为确保向居民供给安全和卫生的饮用水，我国卫生部颁布了《生活饮用水卫生标准》，它是关于生活饮用水安全和卫生的技术法规，主要基于三个方面来保障饮用水的安全和卫生，即确保饮用水感官性状良好，防止介水传染病的暴发，防止急性和慢性中毒以及其它健康危害。

据国外的调查，在饮用水中已鉴定出数百种化学物质，其中有一些是饮用水消毒副产物。我国《生活饮用水卫生标准》中，就有针对消毒副产物的测定，包括溴酸盐，亚氯酸盐等。此外还有氟化物、氯化物、硝酸根、硫酸根这些常见阴离子以及钠离子、钾离子、钙离子、镁离子等阳离子的测定方法。这些物质的限值大多是依据毒理学研究和人群流行病学调查所获得的资料来制定的。

《生活饮用水卫生标准》（简称为《标准》，下同）和《生活饮用水标准检验方法》（简称为《标准检验方法》，下同）一书已于近期出版，后者将从2007年7月1日正式开始实施。离子色谱技术自1975年被美国的H. Small先生提出后，在三十余年的发展历程中，已经成为了水质检测中不可或缺的分析手段之一。《标准检验方法》中也将离子色谱法作为一种重要检测手段。其中涉及离子色谱的标准方法包括：

GB/T 5750.6 2006阳离子的检测，188-190页，离子色谱技术测定生活饮用水以及水源水中的钠离子、钾离子、锂离子、钙离子以及镁离子；

GB/T 5750.5 2006阴离子的检测，70-72页，离子色谱技术测定生活饮用水以及水源水中的氟化物、氯化物、硝酸根离子以及硫酸根离子的含量；

GB/T 5750.10亚氯酸盐的检测，405-410页，离子色谱技术测定生活饮用水以及水源水中的亚氯酸盐、氯酸盐以及溴离子；

GB/T 5750.10溴酸盐的检测，411-415页，离子色谱法测定生活饮用水以及水源水中的溴酸盐。

本文分章节对《标准检验方法》中离子色谱法检测饮用水中常规阴阳离子及特殊被测组分的方法进行了简要综述，同时给出了赛默飞世尔科技推荐的相应检测方法：对阳离子分析，推荐使用CSRS阳离子连续自动再生电解抑制器，IonPac CS16或IonPac CS12色谱柱等度淋洗；对常见阴离子、亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、卤代乙酸等的分析，推荐使用ASRS阴离子连续自动再生电解抑制器，IonPac AS19色谱柱梯度淋洗、IonPac AS9-HC或者IonPac AS23的色谱柱等度淋洗。这些方法均得到美国EPA等组织的认证，完全可以满足相应部门对饮用水中各种离子的检测要求。

## 一、饮用水中阳离子的检测

### 1. 《标准检验方法》有关饮用水中阳离子的测定

GB/T 5750.6 2006 饮用水中金属指标离子色谱法检测（节选）

**范围：**标准规定了用离子色谱法测定生活饮用水及其水源水中的钠，钾，锂，钙和镁。适用于生活饮用水及其水源水中的钠，钾，锂，钙和镁的测定。

**原理：**水样中阳离子 $\text{Li}^+$ ， $\text{Na}^+$ ， $\text{NH}_4^+$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ ，随盐酸淋洗液进入阳离子分离柱，根据离子交换树脂对各阳离子的不同亲和程度进行分离，经分离后的各组分流经抑制系统，将强电解的淋洗液转换为弱电解溶液，降低了背景电导。流经电导检测系统，测量各离子组分的电导率。以相对保留时间和色谱峰（面积）定性和定量。

**分析仪器：**

离子色谱仪：带电导检测器

离子色谱测定条件：

阳离子分离柱/保护柱：DIONEX IonPac CS12 4 mm × 250 mm带IonPac CG12保护柱（IonPac CS14或同类产品）

流动相：盐酸 $[\text{c}(\text{HCl})=20\text{ mmol/L}]$

抑制器系统：抑制柱，膜抑制器或自动再生电解抑制器

检测器：电导检测器

### 2. 赛默飞世尔科技推荐饮用水中常见阳离子检测方法（本方法符合国家标准）

IonPac CS16分析柱和IonPac CS12分析柱

**分析条件：**

色谱柱：IonPac CS16分析柱 + IonPac CG16保护柱或者IonPac CS12分析柱 + IonPac CG12保护柱

流动相：甲烷磺酸（MSA），手工配制或者是由带有甲烷磺酸淋洗液罐的淋洗液自发生装置产生

抑制器：CSRS型抑制器，自循环再生模式或者是化学再生模式

再生液：四丁基氢氧化铵（或同类碱），化学再生

检测器：电导检测器

使用CS16分析柱检测碱金属、碱土金属的色谱图如图1所示。从图中可以看出，CS16分析柱分析Li，Na， $\text{NH}_4$ ，K，Mg和Ca这六种常见的阳离子，只需要12分钟时间，如果需要进行Ba的分析，也只需要19分钟时间。用《标准检验方法》中推荐的IonPac CS12色谱柱，可在11分钟内完成对常见六种阳离子的分析，如图2所示。

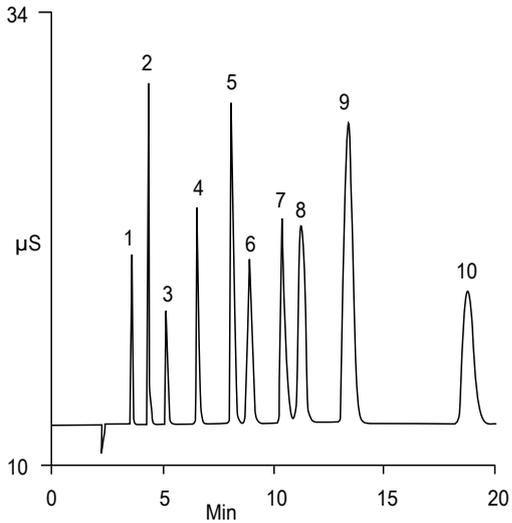
### 3. 阳离子抑制器的作用及工作原理

《标准检验方法》中明确指出，建议使用抑制型电导法对阳离子进行检测。这是因为抑制型电导检测过程中，通过抑制反应使测定过程中待测离子的灵敏度增高，同时离子色谱对样品的选择性变好。使用抑制型电导法测定待测物质的过程中，抑制器主要起三种作用：1、降低淋洗液的背景电导；2、增加被测离子的电导值，改善信噪比，同时提高待测离子的灵敏度；3、消除反离子（检测阴离子时，阳离子被称为反离子；检测阳离子检测时，阴离子被称为反离子）峰对弱保留离子的影响。

前面推荐选用的CSRS型阳离子抑制器，是目前为止最先进的阳离子抑制器。该抑制器结构为“三明治”结构（阳离子抑制器结构如图3所示），淋洗液通路中，从入口进入抑制器的是MSA淋洗液和样品中带有阳离

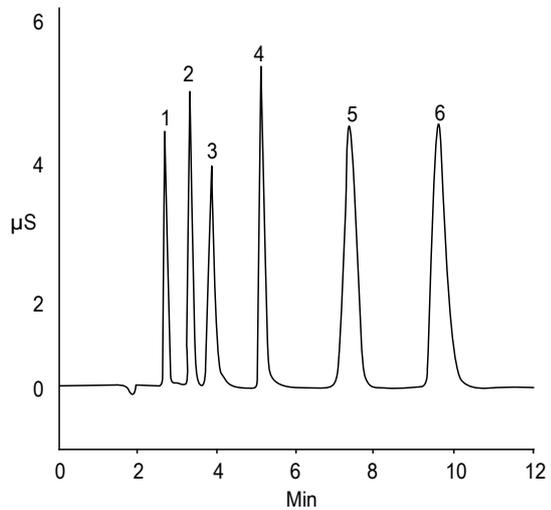
子的化合物，而在再生液通路中，通入电导率不低于10 MΩ的去离子水。淋洗液和再生液通路之间是一层阴离子选择性透过膜。再生液通路中，再生液的阴极电解水产生OH<sup>-</sup>和氢气，氢氧根离子通过阴离子透过膜后进入淋洗液通路，取代样品和原淋洗液中的阴离子，与淋洗液通路中的H<sup>+</sup>结合生成弱电离的水，与此同时，再生液的阳极电解水产生H<sup>+</sup>和氧气，淋洗液中本身含有的阴离子（如Cl<sup>-</sup>）和甲烷磺酸根由于电荷的作用通过阴离子透过膜进入再生液与H<sup>+</sup>结合，进入废液。因此通过抑制器抑制后的淋洗液变成了弱电离的水和与OH<sup>-</sup>结合的阳离子。电导检测的对象是某种电离物质阴、阳离子电导率的总和，而阴离子中，OH<sup>-</sup>的摩尔电导值最高，OH<sup>-</sup>取代淋洗液通道中的其它阴离子以后，进入电导的待测物质总的电导率升高，而对于淋洗液通过抑制器后由于生成了弱电离的水，背景电导则降低。所以抑制器可以起到降低背景电导，提高被测离子响应值和消除反离子的目的。

值得注意的是一些有关“电子抑制”的说法，“电子抑制”根本就不是真正意义上的抑制，且目前为止未见任何公开出版物（包括教科书、期刊、论文）有正式报道。所谓的“电子抑制”只是通过“正负峰转化”、“自动归零”和“基线平滑”这些软件对谱图进行修饰来使谱图变得好看，构成所谓的“电子抑制”，因此，从根本上讲“电子抑制”不是真正的抑制，而只是通过软件对谱图进行修饰的手段。



色谱峰：1. Li； 2. Na； 3. NH<sub>4</sub>； 4. K； 5. Ru；  
6. Mg； 7. Ce； 8. Ca； 9. Sr； 10. Ba

图1. CS16阳离子分析色谱图



色谱峰：1. Li； 2. Na； 3. NH<sub>4</sub>； 4. K； 5. Mg； 6. Ca

图2. CS12检测饮用水中常见六种阳离子的谱图

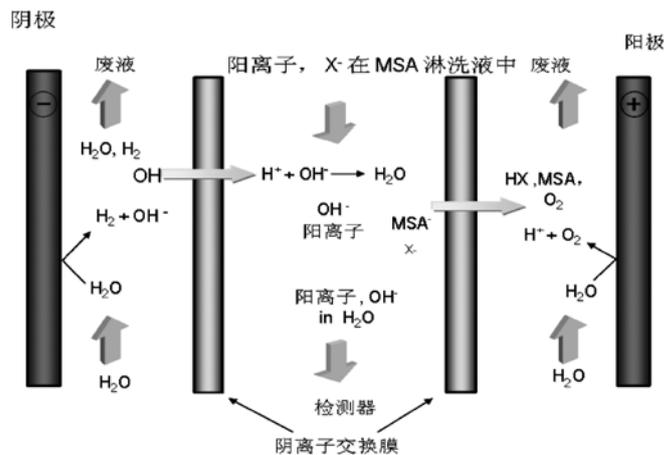


图3. 阳离子抑制器示意图

## 二、饮用水中阴离子的检测

### 1. 饮用水中的常见阴离子

#### 1.1 《标准》有关饮用水中阴离子的规定

《标准》对饮用水中的一些常见阴离子浓度进行了相应规定，其中针对这些阴离子的最大允许浓度如表1所示。

表1. 《标准》中规定的阴离子的最大允许浓度

被测物	最大允许浓度 mg/L	是否为常规指标
氟离子	1	常规
硝酸根离子 (以N计)	10	常规
氯离子	250	常规
硫酸根离子	250	常规
亚氯酸盐	0.7	常规
氯酸盐	0.7	常规
溴酸盐	0.01	常规
二氯乙酸	0.05	非常规
三氯乙酸	0.1	非常规

#### 1.2 《标准检验方法》有关饮用水中常见阴离子的测定方法

##### GB/T 5750.5 2006 饮用水中无机非金属（阴离子）指标的检测（节选）

**范围：**标准规定了用离子色谱分析法测定生活饮用水及其水源水中氟化物、氯化物、硝酸盐和硫酸盐的含量。适用于生活饮用水及水源水中这些可溶性常见阴离子的测定。

**原理：**水样中待测离子随碳酸盐、重碳酸盐淋洗液进入离子交换柱系统（由保护柱和分离柱组成），根据分离柱对各阴离子的不同亲合度进行分离，已分离的阴离子流经阳离子交换柱或者抑制器系统换成高电导度的强酸，淋洗液则转变成弱电导度的碳酸。由电导检测器测量各阴离子组分的电导率，以相对保留时间和峰高或者峰面积定性和定量。

##### 分析仪器：

离子色谱仪：包括进样系统，分离柱以及保护柱，抑制器。

#### 1.3 赛默飞世尔科技对饮用水中常见阴离子测定的推荐方法（符合国家标准）

由于《标准检验方法》对于氟离子、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子的测定中只建议使用离子色谱法，而并没有推荐色谱柱和检测模式，故可参考美国EPA 300.0以及EPA 300.1中的方法。

##### 1.3.1 EPA 300.0离子色谱测定饮用水中的无机阴离子（1993年八月，修订版2.2）

根据EPA 300.0方法可以测定饮用水、地表水、民用水、工业废水、地下水、试剂用水以及固体浸出液中的溴离子、氯离子、氟离子、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、硫酸根，与《标准检验方法》中测定的范围相符，建议的色谱条件为：

色谱柱：IonPac AS4A分析柱（4mm×250mm）； IonPac AG4A保护柱（4mm×50mm）

抑制器装置：Dionex Anion 阴离子微膜抑制器

检测器：Dionex-电导检测器

淋洗液：1.7mM碳酸氢钠和1.8mM碳酸钠

再生液：0.025 N硫酸

对应各个常规离子测定的谱图如图4：

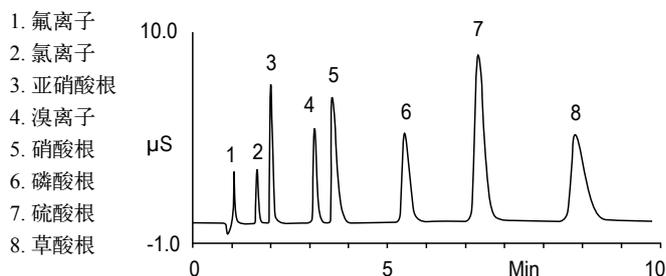


图4. AS 4A阴离子分析色谱图

### 1.3.2 EPA 300.1离子色谱法测定饮用水中无机阴离子（1997年修订版1.0）

EPA 300.1方法针对实际水、地表水、地下水和处理水及饮用水中的溴离子、氯离子、氟离子、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根以及硫酸根的测定（也符合《标准检验方法》的使用范围），建议的色谱条件如下：

色谱柱：Dionex AG9-HC，2 mm保护柱或同类产品；Dionex AS9-HC，2 mm分离柱或同类产品，进样量为50  $\mu$ L（如果采用4 mm色谱柱，进样量必须为200  $\mu$ L）。

抑制器装置：Dionex Anion Self Regenerating Suppressor (ASRS) 或相同产品，每分钟基线漂移/噪声不大于5 nS，外加模式，抑制电流100 mA。

检测器：Dionex CD20或同类产品。

淋洗液：9 mM 碳酸钠。

流速：0.4 ml/min（4 mm内径色谱柱，流速为1.25 ml/min）。

对常规阴离子测定的谱图如图5：

从谱图中可以看出使用AS9-HC分析柱及其保护柱，除了七种常见阴离子外，还能同时检测饮用水消毒副产物溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐。

分离物	单位mg/L(ppm)	分离物	单位mg/L(ppm)
1. 氟离子	3.0	6. 溴离子	25.0
2. 亚氯酸根	10.0	7. 氯酸根	25.0
3. 溴酸根	20.0	8. 硝酸根	25.0
4. 氯离子	6.0	9. 磷酸根	40.0
5. 亚硝酸根	15.0	10. 硫酸根	30.0

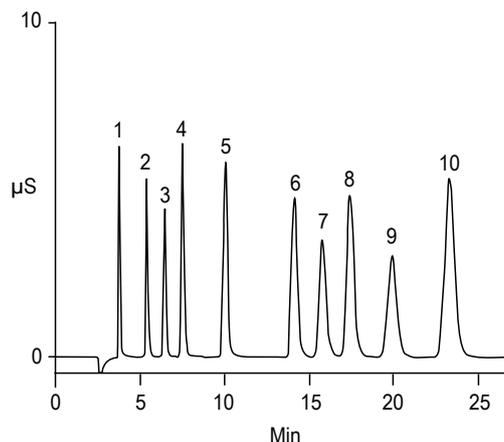


图5. AS9-HC色谱柱等度分离饮用水中常见阴离子和部分消毒副产物

## 2. 饮用水中的亚氯酸盐和氯酸盐

### 2.1 饮用水中亚氯酸盐及氯酸盐的来源、危害及有关规定

公共水供应系统处理饮用水时要加入消毒剂以保护人体健康，并改善饮用水的气味和口感。现在常用的是二氧化氯、臭氧、氯以及氯胺这4种消毒方式。二氧化氯是一种广谱型的消毒剂，它对水中的微生物，包括病毒，芽子包，配水管网中的异养菌，还原菌以及真菌等均有很高的杀灭作用。Akin和Hoff等人对臭氧、二氧化氯、氯以及氯胺这4种消毒剂进行比较，消毒效率：臭氧>二氧化氯>氯>氯胺；稳定性：氯胺>二氧化氯>氯>臭氧。综合以上两个方面的因素以及我国的国情来看，二氧化氯消毒具有比较好的效果以及广阔的前途，在我国很多都是使用二氧化氯消毒。

但是用二氧化氯消毒会产生消毒副产物氯酸盐和亚氯酸盐，产生的这两种消毒副产物存在某些毒性问题。这两种化合物在动物体内产生过氧化氢，把血红元氧化成没有颜色的正铁血红元，造成溶血性的贫血等疾病。正因为如此，美国现行EPA中规定亚氯酸盐、氯酸盐总量最大允许浓度为1000  $\mu$ g/L，2004年公布的WHO《饮用水水质准则》（第三版）中将亚氯酸盐的指标规定为0.7 mg/L。

## 2.2 《标准检验方法》有关饮用水中亚氯酸盐的测定方法

GB/T 5750.10 亚氯酸盐的检测（节选）：

范围：适用于用离子色谱法对生活饮用水及水源水中亚氯酸盐，氯酸盐以及溴离子的测定。

原理：水样中待测阴离子随碳酸盐淋洗液进入离子交换系统（由保护柱和分离柱组成），根据分离柱对各阴离子的不同亲合度进行分离，已分离的阴离子流经抑制器系统换成高电导度的强酸，淋洗液则转变成为弱电导度的碳酸。由电导检测器测量各阴离子组分的电导率，以相对保留时间和峰高或者峰面积定性和定量。

分析仪器：

离子色谱仪：电导检测器

色谱柱：DIONEX IonPac AS9-HC + AG9-HC（内径：4mm）

电导检测池温度：25℃

淋洗液：碳酸钠 [c(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)=8.0mmol/L]

流动相流速：1.3mL/min

进样体积：200 μL

抑制器抑制模式：外接纯水模式

抑制器电流：50mA

## 2.3 赛默飞世尔科技对饮用水中亚氯酸盐测定的推荐方法

二氧化氯作为消毒剂所产生的副产物氯酸根以及亚氯酸根，也是此次《标准检验方法》中的常规检测项目。《标准检验方法》中，推荐使用IonPac AS9-HC色谱柱，对亚氯酸盐、氯酸盐、溴离子和其它常见阴离子进行等度分离，这点与美国EPA 300.1的方法一致。

作为EPA 300.1的补充，对于亚氯酸盐以及氯酸盐的测定，赛默飞世尔科技还推荐使用：

### 2.3.1 IonPac AS19阴离子分析柱

分析条件

色谱柱：AS19分析柱 + AG19保护柱

淋洗液：氢氧化钾，淋洗液梯度淋洗（使用KOH淋洗液罐，淋洗梯度参见表2）

抑制器：ASRS ULTRA II, 4mm

抑制模式：自循环再生

流速：1 mL/min

进样体积：25 μL

检测器：Dionex 电导检测器

表2. 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	10.0
10.0	10.0
10.1	35.0
18.0	35.0
18.1	10.0
23.0	10.0

该方法对氯酸盐以及亚氯酸盐测定的谱图如图6所示：

除了能测定七种常见阴离子外，还可以同时检测消毒副产物溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐。

分析物	单位mg/L(ppm)	分析物	单位mg/L(ppm)
1. 氟离子	1.0	7. 溴离子	25.0
2. 亚氯酸根	10.0	8. 硝酸根	25.0
3. 溴酸根	20.0	9. 碳酸根	--
4. 氯离子	6.0	10. 硫酸根	25.0
5. 亚硝酸根	15.0	11. 磷酸根	30.0
6. 氯酸根	25.0		

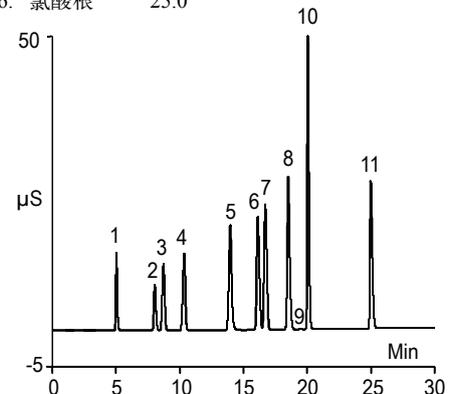


图6. AS19色谱柱梯度分离饮用水中常见阴离子和部分消毒副产物

### 2.3.2 IonPac AS23阴离子分析柱

最新推出的大容量AS23色谱柱，被推荐为AS9-HC的替代色谱柱，除了分离效果更佳以外，还具有柱容量更高，可以耐受更复杂基体的特点。

#### 分析条件

色谱柱：AS23分析柱 + AG23保护柱

淋洗液：0.8mM碳酸氢钠 + 4.5mM碳酸钠

抑制器：ASRS ULTRA II抑制器或AAES抑制器或者AMMS

III抑制器（使用50mM的硫酸作为再生液）

流速：1.0mL/min

进样体积：25 μL

谱图如图7所示。

分离物	单位mg/L(ppm)	分离物	单位mg/L(ppm)
1. 氟离子	3.0	6. 溴离子	25.0
2. 亚氯酸根	10.0	7. 氯酸根	25.0
3. 溴酸根	20.0	8. 硝酸根	25.0
4. 氯离子	6.0	9. 磷酸根	40.0
5. 亚硝酸根	15.0	10. 硫酸根	30.0

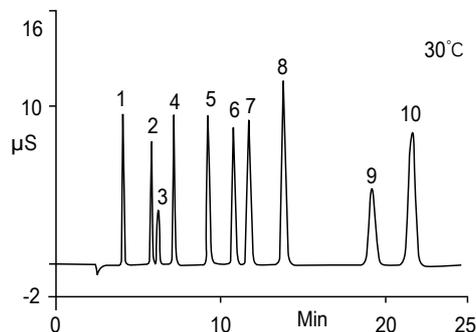
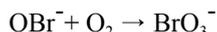
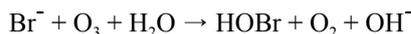


图7. AS23色谱柱等度分离常见阴离子和部分消毒副产物

## 3. 饮用水中的溴酸盐

### 3.1 饮用水中溴酸盐的来源、危害及有关规定

我国的自来水等城镇供水的消毒方式主要以二氧化氯消毒为主，但是瓶装水的消毒则有部分采用臭氧消毒。溴酸盐是用臭氧对饮用水进行消毒时产生的一种消毒副产物。研究表明，当人们终生饮用含溴酸盐为5.0 μg/L或0.5 μg/L的饮用水时，其致癌率分别为 $10^{-4}$ 和 $10^{-5}$ 。臭氧对溴氧化生成溴酸盐的过程如下：



由于溴酸盐的致癌作用，各国政府和国际组织对溴酸盐的毒性给予了极大关注，对饮用水中的溴酸盐进行了大规模的研究，并且制定了饮用水中溴酸盐的最大容许浓度。美国国家环境保护局（EPA）在第一阶段饮用水控制法案中规定饮用水中 $\text{BrO}_3^-$ 的最大容许浓度为10 μg/L；世界卫生组织（WHO）规定为25 μg/L。我国规定的溴酸盐的最高允许浓度为10 μg/L，这个规定从2005年6月1日已经开始实施。

### 3.2 《标准检验方法》中有关饮用水中溴酸盐的测定方法

GB/T 5750.10溴酸盐的检测（节选）：

#### 3.2.1 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液

范围：

本标准规定了用离子色谱法测定生活饮用水及其水源中的溴酸盐

本法适用于生活饮用水及其水源水中溴酸盐的测定

本法最低检测质量为2.5 ng，若采用直接进样，进样体积为500 μL，则最低检测质量浓度为5 μg/L。

原理：

水样中的溴酸盐和其它阴离子随氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液进入阴离子交换分离系统（由保护柱和分离柱组成），根据分离柱对各离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

分析仪器：

离子色谱仪：带电导检测器

分析条件：

氢氧化钾淋洗液：由EG40淋洗液自动电解发生器（或其它能自动产生淋洗液的设备）在线产生或手工配制氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液。

色谱柱：阴离子分析柱DIONEX IonPac AS19（4mm×250mm），阴离子保护柱DIONEX IonPac AG19（4mm×50mm）

阴离子抑制器：ASRS ULTRA II型抑制器

抑制电流：75mA

淋洗液流速：1.0mL/min

淋洗液梯度参考程序见下表3：

表3. 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	10.0
10.0	10.0
10.1	35.0
18.0	35.0
18.1	10.0
23.0	10.0

提示：《标准检验方法》中指定利用此色谱条件和梯度条件可以一次进样，同时完成溴酸盐、氯酸和亚氯酸的检测

### 3.2.2 离子色谱法－碳酸根系统淋洗液

范围：

本标准规定了用离子色谱法测定生活饮用水及其水源水中的溴酸盐

本法适用于生活饮用水及其水源水中溴酸盐的测定。本法采用IonPac AS9-HC分析柱，溴酸盐最低检测质量为0.5ng，若采用直接进样，进样体积为100μL，则最低检测质量浓度5.0μg/L。

原理：

水样中的溴酸盐和其它阴离子随碳酸盐系统淋洗液进入阴离子交换分离系统（由保护柱和分析柱组成），根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水，由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

分析仪器：

离子色谱仪：带电导检测器

分析条件：

色谱柱：阴离子分析柱DIONEX IonPac AS9-HC（4mm×250mm）或相当的分析柱，阴离子保护柱DIONEX IonPac AG9-HC（4mm×50mm）或相当的保护柱

阴离子抑制器：ASRS抑制器或相当的抑制器；

抑制器电流：53mA

淋洗液：7.2mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2.0mmol/L NaOH；

淋洗液流速：1.00mL/min

注：《标准检验方法》中确定的“离子色谱法－氢氧根系统淋洗液”方法由于采用了KOH进行梯度淋洗，抑制产物为水，使背景电导大大降低，信号提高，故该方法的灵敏度比碳酸盐体系要高30%以上。

### 3.3 赛默飞世尔科技对饮用水中溴酸盐测定的推荐方法

除《标准检验方法》中确定的两个方法外，赛默飞世尔科技还推荐使用下述的方法（符合国家标准）：

IonPac AS23阴离子分析柱

分析条件：

色谱柱：AS23分析柱 + AG23保护柱

淋洗液：0.8mM碳酸氢钠 + 4.5mM碳酸钠

抑制器：双抑制，ASRS ULTRA II抑制器后加装CRD300

流速：1.0mL/min

使用碳酸盐作为淋洗液，经抑制器抑制后的产物为碳酸，碳酸作为一种弱电离的酸，可以给出较低的背景电导，但是与水相比，背景依然较高（一般为16-28 $\mu$ S，而使用KOH体系经抑制后的背景一般为2 $\mu$ S以下），于是作为一种补偿手段，通常在通过抑制器抑制之后再加上一个真空脱气装置，进行第二次抑制，这样会增大柱后死体积，造成峰的展宽和灵敏度下降。赛默飞世尔科技推荐在抑制器后加装CRD300二氧化碳去除装置，将经抑制器抑制后的产物碳酸再次脱二氧化碳，将背景抑制成水进行检测，使背景电导进一步降低。该方法的原理是让二氧化碳气体透过特制的膜，而后用碱液带走二氧化碳，达到去除经抑制后淋洗液中残存碳酸的目的。该装置与真空脱气装置除二氧化碳的效果完全相同，价格却低60%左右，同时由于该方法不使用真空泵，因此使用寿命更长，稳定性更好。使用CRD300脱二氧化碳装置，AS23色谱柱等度淋洗的色谱图如图8所示。

- |         |        |
|---------|--------|
| 1. 氟化物  | 5. 氯酸盐 |
| 2. 亚氯酸盐 | 6. 溴化物 |
| 3. 溴酸盐  | 7. 硝酸盐 |
| 4. 氯化物  | 8. 硫酸盐 |

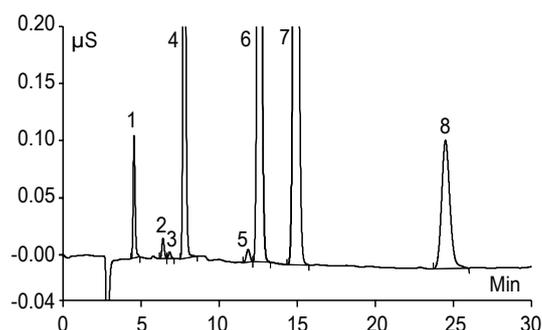


图8. AS23等度淋洗CRD300双抑制电导检测法检测饮用水中常见阴离子和消毒副产物

## 4. 饮用水中卤代乙酸

### 4.1 饮用水中卤代乙酸来源、危害及有关规定

使用氯气、氯胺或二氧化氯消毒的方式，同时会产生另外一个系列的消毒副产物—卤代乙酸。而消毒副产物中的卤代乙酸已经被证明对啮齿类动物有“三致”（致癌、致畸变、致突变）的作用，其致癌危害大大高于其它消毒副产物的总和，已被美国EPA定义为人类潜在的致癌物。EPA规定二氯乙酸（DCAA）在饮用水中不可检出，而三氯乙酸（TCAA）的最大允许浓度为0.3 mg/L。我国建设部和卫生部也随之制定了相应的《国家城市供水水质标准》和《生活饮用水卫生标准》，对居民饮用水中两种卤代乙酸，即二氯乙酸和三氯乙酸的浓度做出了相关规定。其中前者规定两种卤代乙酸的浓度和不超过0.06 mg/L，并且已经于2006年6月1日开始实施；而后者规定二氯乙酸和三氯乙酸的最大允许浓度分别不超过0.05 mg/L和0.1 mg/L，已于2007年7月1日开始实施。

### 4.2 赛默飞世尔科技对饮用水中卤代乙酸测定的推荐方法

《标准检验方法》中对饮用水中的卤代乙酸建议使用气相色谱方法进行检测。卤代乙酸的其它测定方法还有气相色谱-质谱法、液相色谱紫外检测法、液相色谱柱后衍生法、分子印记聚合物修饰电极法和化学法等。但是无论是使用气相色谱还是气质联用技术，都需要繁冗的柱前衍生步骤和预浓缩处理，衍生试剂对人体有害；使用紫外检测和荧光检测的液相色谱方法灵敏度无法满足实际样品需要，以上方法都要进行复杂的预富集操作，这有悖于分析化学“灵敏、方便、准确、快速”的理念。带有抑制型电导检测器的离子色谱可采用大体积进样，直接进样检测自来水样品中 $\mu$ g/L级有害卤代乙酸离子，该方法具有灵敏度高、选择性好、操作简单、对环境友好等特点，完全可以满足美国EPA标准、世界卫生组织标准、中华人民共和国国家标准等相关标准。

因此，赛默飞世尔科技推荐使用离子色谱法对《标准》中规定的二氯乙酸和三氯乙酸进行检测，推荐的方法为AS19色谱柱梯度淋洗抑制型电导检测和AS23色谱柱等度淋洗抑制型电导检测两种方法。

#### 4.2.1 IonPac AS19分析柱梯度淋洗（氢氧化根系统淋洗液）

分析条件：

色谱柱：AS19分析柱 + AG19保护柱

抑制器：ASRS ULTRA II抑制器

流速：1.0 mL/min

进样体积：500 μL

淋洗液：梯度氢氧化钾

电导检测

淋洗液梯度参考程序见下表4：

表4. 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	10.0
18.0	10.0
18.1	35.0
30.0	35.0
30.1	10.0
35.0	10.0

分离常见阴离子和卤代乙酸的谱图如图9所示：

#### 4.2.2 IonPac AS23分析柱等度分析（碳酸盐系统淋洗液）

分析条件：

色谱柱：AS23分析柱 + AG23保护柱

淋洗液：0.8 mM碳酸氢钠+4.5 mM碳酸钠

抑制器：ASRS ULTRA II抑制器

流速：1.0 mL/min

分离常见阴离子和卤代乙酸的谱图如图10所示：

分离物	单位μg/L(ppb)	分离物	单位μg/L(ppb)
1. F <sup>-</sup>	40	7. ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100
2. ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	100	8. Br <sup>-</sup>	320
3. BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80	9. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	354
4. Cl <sup>-</sup>	80	10. TCAA	100
5. DCAA	100	11. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	320
6. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	132	12. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	100

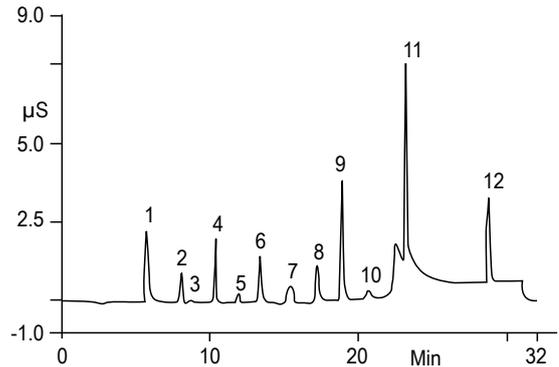


图9. 使用AS19色谱柱梯度分离常见阴离子和五种消毒副产物

- |         |         |          |
|---------|---------|----------|
| 1. 氟离子  | 5. 二氯乙酸 | 9. 硝酸根   |
| 2. 亚氯酸根 | 6. 亚硝酸根 | 10. 三氯乙酸 |
| 3. 溴酸根  | 7. 氯酸根  | 11. 硫酸根  |
| 4. 氯离子  | 8. 溴离子  | 12. 磷酸根  |

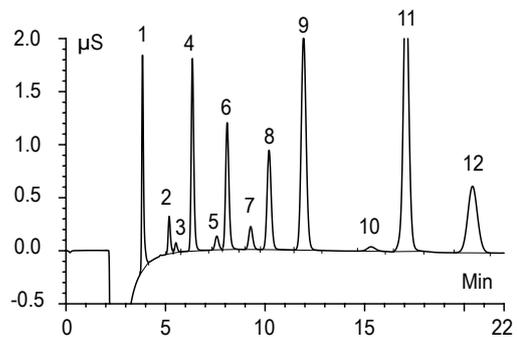


图10. AS23等度淋洗电导检测法检测饮用水中常见阴离子和消毒副产物

以上两种方法的灵敏度均可满足《标准》中三氯乙酸100 μg/L和二氯乙酸50 μg/L的检测要求。

## 三、附件

### 1. 赛默飞世尔科技免化学试剂离子色谱（RFIC）技术

免化学试剂离子色谱技术（Reagent Free Ion Chromatograph RFIC）是为解决科学工作者在进行色谱分析时

经常遇到的淋洗液手工配制繁琐并容易引入手工误差、淋洗液放置氧化、梯度淋洗过程基线漂移、实验结果重现性差等问题，由赛默飞世尔科技首创推出的。技术的基本原理是利用水的电解：电解水在线产生淋洗液、电解水产生电导抑制所需的阴阳离子以及电解水完成捕获柱的在线再生，使得离子色谱的分析工作者不需要配制淋洗液和再生液，只需要准备高纯水就可完成全部实验，减少了接触化学试剂的机会，利用恒流泵可完成梯度淋洗，降低了仪器的使用费用，消除了人工配制淋洗液带来的误差，有效地改善了分析的重现性。是对实验室传统方法革命性的改变。

## RFIC三大核心技术

### 淋洗液自动发生器

淋洗液自动发生器省去了人工配制淋洗液的工作，利用恒流泵即可完成梯度淋洗，等浓度或浓度梯度淋洗均可以通过点击鼠标自动实现，为实验提供了前所未有的方便且无操作误差。淋洗液自动发生器靠电解和膜的原理保证提供精确的淋洗液浓度。

### 电解抑制型电导检测

电解抑制的优点是提供连续的抑制能力，可以大大提高分析的稳定性和重复性，降低噪声和漂移，减少背景电导和提高检出限，加快启动时间，抑制容量高，可以和高容量分析柱配套，使用成本低，使用方便高效的控温电导池使检测不受环境温度变化的影响。数字控制对分析样品提供很宽的动态范围，允许高含量组分和低含量组分在一次进样中同时被检测。

### 连续再生捕获柱 (CR-TC)

CR-TC可自动连续去除淋洗液中痕量干扰离子和杂质（如去除阴离子淋洗液中的碳酸盐），在线纯化淋洗液，是RFIC整体的一个部分。CR-ATC用于阴离子，CR-CTC用于阳离子，因为CR-TC是靠电解水自动连续再生的，所以不需要定期更换，可以长期连续使用。

### 免化学试剂离子色谱控制器 – RFC-30

免化学试剂控制器RFC-30是赛默飞世尔科技ICS-2000和ICS-3000型号以下离子色谱仪（如DX-系列，ICS-90/1000/1500）的选配件，可以使这些型号的离子色谱轻松升级为免化学试剂的离子色谱，在等度泵的条件下进行梯度淋洗。

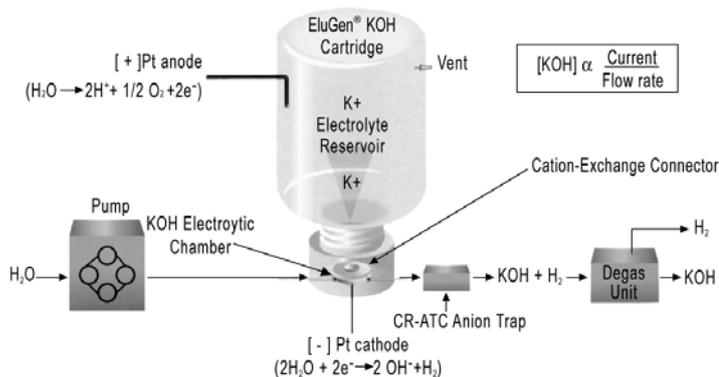
### RFC-30特点

RFC-30是为赛默飞世尔科技DX-系列以及ICS-90/1000/1500型仪器专门设计的可独立操作的控制器。RFC-30可以电解产生淋洗液，控制抑制器（AES和SRS），并可控制捕获装置（CR-TC）。

电解淋洗液发生输送阴离子分离需要的氢氧化钾淋洗液和阳离子分离所需的甲磺酸。

独立仪器（不必使用软件），允许在仪器上控制，提供常规和简便的操作。

为EGC-KOH或EGC-MSA提供电流，使淋洗液浓度可以在0.1到100 mM的范围内。



淋洗液自动发生器工作原理（阴离子分析）



RFC-30淋洗液自动发生器

## 2. 《标准检验方法》指定检测常见阴离子、亚氯酸和溴酸盐的IonPac AS9-HC阴离子色谱柱

AS9-HC是《标准检验方法》中特别指定的碳酸盐体系淋洗液分析常见阴离子、亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的色谱柱，特点是可以一针进样完成《标准检验方法》中上述所有离子的一次性分析。碳酸盐的峰不会干扰常见阴离子和卤素含氧酸的峰；氟离子峰远离水负峰；可以配合赛默飞世尔科技淋洗液自动发生装置（EG）和电控pH调节装置（EPM）所产生的碳酸盐缓冲溶液使用，实现碳酸盐体系也可以使用“只加水”的梦想；

AS9-HC色谱柱是一种碳酸盐体系的阴离子交换柱，是美国Dionex公司开发的以烷基季胺为功能基的高容量色谱柱，高柱容量可以延长离子在色谱柱中的保留时间，有利于提高各离子的分离度。4mm体系色谱柱的柱容量高达190 ueq/column；PH值范围为0-12，对有机溶剂的兼容性是0-100%，可在室温下或温控状态下使用，色谱柱在30℃时选择性最佳，保留时间非常稳定。

## 3. 《标准检验方法》指定的检测痕量溴酸盐的IonPac AS19阴离子分析柱

IonPac AS19柱是以氢氧化物为淋洗液的高容量阴离子交换柱。可以用来分析卤素含氧酸和饮用水、地表水、废水和其它复杂样品基体中的常见无机阴离子，包括《标准检验方法》中要求的 $F^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $BrO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 。AS19柱是《标准检验方法》指定的测定饮用水中的痕量溴酸盐的专用色谱柱。用AS19柱分析饮用水中消毒副产物—卤素含氧酸符合300.1和《标准检验方法》的要求。溴酸盐是臭氧消毒副产物，用AS19柱可以确保用抑制型电导检测定量低ppb级的溴酸盐，甚至高浓度 $Cl^-$ ， $SO_4^{2-}$ ， $CO_3^{2-}$ 的存在也不影响溴酸盐的测定。

### 高效的填料结构

AS19柱是Dionex在聚合物键合技术方面的新进展，用高容量树脂（240 ueq/column）优化柱子对溴离子和 $BrO_3^-$ 的选择性。固定相由新型超多接枝阴离子交换缩聚物组成，通过静电作用吸附在大孔聚合物基质的表面，基质表面被磺化，这种阴离子交换树脂的涂层是由环氧树脂单体和有机胺合成的，是从基质上直接产生的。涂层的层数决定着树脂的容量。这种聚合物亲水性非常好，因此对 $OH^-$ 淋洗液选择性很好，可以使用较低浓度的淋洗液。

### AS19分析柱的特性

分析饮用水中痕量溴酸盐，符合或优于EPA Methods 300.0和300.1的要求，符合《标准检验方法》要求。IonPac AS19是高容量柱，柱容量为240 ueq/column（4mm×250mm），淋洗液KOH由RFIC系统的EG50淋洗液自动发生器产生，操作简便，配合ASRS型抑制器降低背景电导和提高分析物测定灵敏度，建议在室温或升温操作，柱选择性在操作温度30℃最优，确保保留时间的重现性，AS19分析柱兼容有机溶剂，可提高分析物的灵敏度，调整柱选择性或可以进行柱清洗。

## 4. 高容量碳酸盐体系的 IonPac AS23阴离子色谱柱

IonPac AS23色谱柱是一种碳酸盐体系的大容量阴离子交换柱，主要用于分离饮用水、地表水、废水、食品和其它各种样品基体中的常见无机阴离子和卤素含氧酸，包括氟离子、亚氯酸盐、溴酸盐、氯离子、亚硝酸盐、氯酸盐、溴离子、硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐等。AS23色谱柱的主要作用是采用碳酸钠/碳酸氢钠淋洗液等度淋洗检测饮用水中的溴酸盐离子。AS23色谱柱还可以与赛默飞世尔科技淋洗液自动发生装置（EG）和电控pH调节装置（EPM）所产生的碳酸盐缓冲溶液配合使用。

### AS23色谱柱特点：

高容量柱：4mm体系色谱柱的柱容量高达320 ueq/column；可在室温下或温控状态下使用，色谱柱在30℃时选择性最佳，保留时间非常稳定。

使用经过优化的碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液可以将多数样品基体中的卤素含氧酸及常见无机阴离子进行良好分离；碳酸盐的峰不会干扰常见阴离子和卤素含氧酸的峰；可以满足EPA 300.0和300.1方法的要求；是AS9-HC的理想替代色谱柱。

## 5. 美国EPA方法300.1 离子色谱法测定饮用水中无机阴离子（1997年修订版1.0）

### 应用范围：

测定试剂水、地表水、地下水和处理好的饮用水中的阴离子，包括：

A 部分：溴离子，氯离子，氟离子，硝酸根，亚硝酸根，磷酸根，硫酸根

B 部分：溴酸根，亚氯酸根，氯酸根

### 方法要点：

#### 1. 小体积进样

A 部分进样体积为10  $\mu$ L

B 部分进样体积为50  $\mu$ L

阴离子分离和检测系统包括保护柱，分离柱，抑制器和电导检测器

2. A部分和B部分的差异在于进样体积的不同。

### 建议的色谱条件：

1. 色谱柱：Dionex AG9-HC，2 mm保护柱或同类产品；Dionex AS9-HC，2 mm分离柱或同类产品，进样量为50  $\mu$ L（如果采用4 mm色谱柱，进样量必须为200  $\mu$ L）。

2. 抑制器装置：Dionex Anion Self Regenerating Suppressor（ASRS）或相同产品，每分钟基线漂移/噪声不大于5 nS，外加水模式，抑制电流100 mA。

3. 检测器：Dionex CD20或同类产品。

4. 数据处理系统：Dionex PeakNet Data Chromatography Software。

5. 淋洗液：9 mM 碳酸钠，流速：0.4 ml/min（4 mm体系色谱柱，流速为1.25 ml/min）。

6. 整个系统压力2800 psi，背景电导：22  $\mu$ S，总的分析时间为25分钟。

## 赛默飞世尔科技

### 上海

上海浦东新金桥路27号6号楼  
邮编：201206  
电话：021-6865 4588  
传真：021-6384 8294

### 北京

北京东城区安定门东大街28号  
雍和大厦西楼F座7层  
邮编：100007  
电话：010-84193588  
传真：010-84193589

### 销售热线

#### 北京

电话：010-6443 6740/1  
传真：010-6443 2350

#### 上海

电话：021-6865 4588  
传真：021-6384 8294

#### 广州

电话：020-8768 4181  
传真：020-8768 4169

#### 成都

电话：028-6554 5388/29  
传真：028-8503 2858

### 应用支持热线

北京：010-8238 4339  
上海：021-5895 7001

### 服务热线

800 810 5118  
400 650 5118

[www.thermo.com.cn](http://www.thermo.com.cn)

欲知更多信息，请浏览我们的网站：[www.thermo.com.cn](http://www.thermo.com.cn)