

RFIC法快速检查纯化水中 4种阴离子<sup>\*</sup>史建勋<sup>1</sup>, 茅海琼<sup>2\*</sup>

(1. 宁波市药品检验所, 宁波 315040 2 宁波市环境监测中心, 宁波 315012)

**摘要 目的:** 建立免化学试剂离子色谱法(RFIC)快速检查纯化水中氯化物、硫酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐 4种阴离子。**方法:** 采用 ICS-3000型离子色谱仪, AS18色谱柱, 以 23 mmol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钾溶液为淋洗液, 流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>。结果: 4种阴离子的线性范围分别为: Cl<sup>-</sup>: 0.05~5.0 mg·L<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 0.1~10.0 mg·L<sup>-1</sup>; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 0.01~1.0 mg·L<sup>-1</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0.02~2.0 mg·L<sup>-1</sup>; *r* 值均大于 0.9990。检出限分别为 Cl<sup>-</sup>: 0.005 mg·L<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 0.01 mg·L<sup>-1</sup>; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 0.005 mg·L<sup>-1</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0.01 mg·L<sup>-1</sup>。在 0.05 mg·L<sup>-1</sup> 浓度下进行精密度试验, RSD 均小于 3% (*n* = 6)。加样回收率为 97.4%~104.3%。结论: 该方法操作简便、快速、准确, 免化学试剂, 可以代替药典方法来检查纯化水中的 4种阴离子。

**关键词:** 免化学试剂离子色谱法; 纯化水; 氯化物; 硫酸盐; 硝酸盐; 亚硝酸盐

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2011)01-0135-03

RFIC determination of four anions in purified water<sup>\*</sup>SHI Jian-xun<sup>1</sup>, MAO Hai-qiong<sup>2\*</sup>

(1 Ningbo Institute for Drug Control, Ningbo 315040 China 2 Ningbo Environmental Monitoring Center, Ningbo 315012 China)

**Abstract Objective** To develop a reagent free ion chromatography(RFIC) method for determination of four anions in purified water **Methods** ICS-3000 ion chromatography and AS18 ion column was adopted with KOH as the elution **Results** The linear ranges were 0.05~5.0 mg·L<sup>-1</sup> (Cl<sup>-</sup>), 0.1~10.0 mg·L<sup>-1</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 0.01~1.0 mg·L<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and 0.02~2.0 mg·L<sup>-1</sup> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), *r* > 0.9990 The detection limits were 0.005 mg·L<sup>-1</sup> (Cl<sup>-</sup>), 0.01 mg·L<sup>-1</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 0.005 mg·L<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and 0.01 mg·L<sup>-1</sup> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). RSD of precision test was less than 3% (*n* = 6), and the recovery was 97.4%~104.3%. **Conclusion** The method is sensitive, rapid, effective and reagent free

**Key words** RFIC; pure water; chloride; sulfate; nitrate; nitrite

按照中国药典 2005年版二部<sup>[1]</sup>规定, 纯化水为蒸馏法、离子交换法、反渗透法或其他适宜的方法制得供药用的水, 不含任何附加剂。纯化水的 4种阴离子检查采用化学反应-目视比浊/比色法, 限度分别为氯离子 0.5 mg·L<sup>-1</sup>, 硫酸盐 1.0 mg·L<sup>-1</sup>, 硝酸盐 0.06 mg·L<sup>-1</sup>, 亚硝酸盐 0.02 mg·L<sup>-1</sup>。中国药典 2010年版二部<sup>[2]</sup>中氯离子和硫酸盐不再检查, 硝酸盐和亚硝酸盐的检查方法同 2005年版中国药典。离子色谱法在中国药典 2010年版二部附录中首次增加, 并在个别化学药品中有具体应用, 但尚未应用于纯化水的阴离子检查项目。在环境监测领域离子色谱法已有国家标准和国际标准, 用于地表水、

大气降水中的阴离子测定<sup>[3~8]</sup>。免化学试剂离子色谱法(RFIC)是近年兴起的测定阴离子的首选方法, 除了离子色谱法简便、快速、准确、灵敏, 一次性同时测定多个阴离子外, 免化学试剂只加水是其最突出的优点。本文建立 RFIC法快速检查纯化水中的 4种阴离子, 方法简便有效, 完全可以代替药典法。

## 1 仪器与试剂

美国 Dionex 公司 ICS-3000型离子色谱仪; 法国 MILLIPORE 公司 Milli-Q 型纯水机。

氯离子标准溶液: 500 mg·L<sup>-1</sup> (GSB 07-1267-2000 101805); 硫酸盐标准溶液: 500 mg·L<sup>-1</sup> (GSB 07-1268-2000 101906); 硝酸盐标准溶液: 500 mg·

\* 宁波市“4321”人才工程基金资助

\*\* 通讯作者 Tel: (0574)56889328 E-mail: mhq11111@163.com

$\text{L}^{-1}$  (以氮计) (GSB 05-1144-2000 102106); 亚硝酸盐标准溶液:  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 N 计) (GSB 07-1272-2000 103305)。以上 4 种标准溶液均国家环境保护总局标准样品研究所提供; 空白水: 超纯水, 经纯水机处理, 电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 纯化水: 娃哈哈饮用纯净水 (批号 20090911, 杭州娃哈哈集团有限公司生产, 2 次反渗透技术制成)。

## 2 方法和结果

**2.1 色谱条件和系统适用性实验** 色谱柱: Ionpac AS18 ( $4.0 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ); 淋洗液:  $23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾溶液; 淋洗液源: EG4Q EGC-KOH (带有 CR-ATC); 柱温:  $30^\circ\text{C}$ ; 流速:  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 进样量:  $25 \mu\text{L}$ ; 检测器: 抑制电导, ASRS 4 mm, 自身再生; 抑制电流:  $57 \text{ mA}$ ; 系统适用性实验结果表明: 4 个色谱峰与相邻峰的分度良好, 理论板数均大于 6000。

## 2.2 标准溶液的制备

**2.2.1 标准储备溶液** 精密量取 4 种阴离子标准

溶液适量, 加空白水稀释成含氯离子  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 硫酸根离子  $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 硝酸根离子 (以氮计)  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 亚硝酸根离子 (以氮计)  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准储备溶液 (用于配制标准曲线系列溶液和系统适用性实验)。

**2.2.2 标准曲线系列溶液** 精密量取标准储备溶液  $1.0$   $2.0$   $5.0$   $10.0$   $20.0 \text{ mL}$ , 分别置  $100 \text{ mL}$  量瓶中, 加空白水稀释成标准系列溶液。

**2.2.3 限度标准溶液** 精密量取 4 种阴离子标准溶液适量, 加空白水稀释成含氯离子  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 硫酸根离子  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 硝酸根离子  $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以氮计), 亚硝酸根离子  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以氮计) 的限度标准溶液。

**2.3 专属性实验** 进 1 针空白水溶液, 结果见图 1-C, 表明水中成分对所测的 4 种阴离子无干扰。说明实验的专属性强。

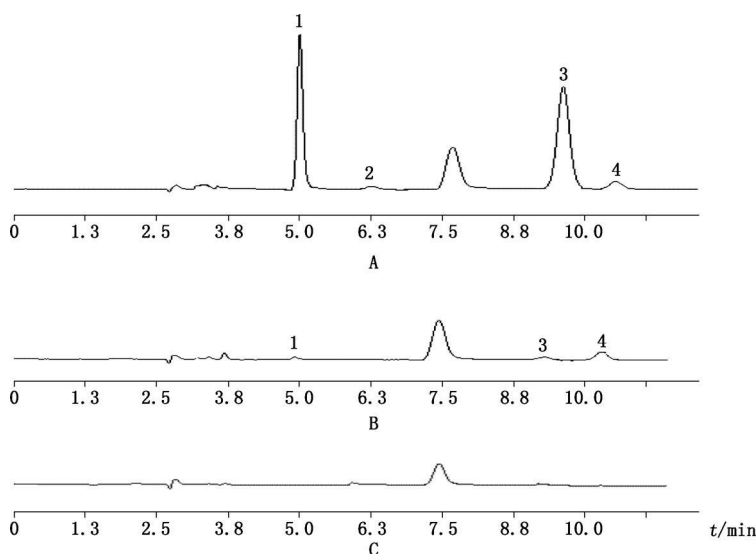


图 1 免化学试剂离子色谱图

Fig 1 RFI chromatograms

A. 限度标准溶液 (standard solution of limit) B. 纯化水 (purified water) C. 空白纯水 (blank water)

1 氯离子 (chloride) 2 亚硝酸根离子 (nitrite) 3. 硫酸根离子 (sulfate) 4 硝酸根离子 (nitrate)

**2.4 线性范围与检测限** 取标准曲线系列溶液进样, 以峰面积对浓度作回归分析。检测限根据峰高

为基线噪声值的 3 倍来确定。结果见表 1。

表 1 4 种阴离子的校正曲线和检出限

Tab 1 Linears and LODs ( $S/N = 3$ ) of four anions

| 阴离子 (anion)      | 浓度范围 (range) / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 线性方程 (linear equation)  | $r$    | 检出限 (LOD) / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|------------------|------------------------------------------------|-------------------------|--------|---------------------------------------------|
| 氯离子 (chloride)   | 0.05~5.0                                       | $Y = -0.0027 + 0.2442X$ | 0.9996 | 0.005                                       |
| 硫酸根离子 (sulfate)  | 0.1~10.0                                       | $Y = -0.0203 + 0.5831X$ | 0.9999 | 0.01                                        |
| 硝酸根离子 (nitrate)  | 0.02~2.0 (以 N 计)                               | $Y = -0.0470 + 0.1813X$ | 0.9998 | 0.01 (以 $\text{NO}_3^-$ 计)                  |
| 亚硝酸根离子 (nitrite) | 0.01~1.0 (以 N 计)                               | $Y = -0.0127 + 0.8086X$ | 0.9992 | 0.005 (以 $\text{NO}_2^-$ 计)                 |

**2.5 溶液稳定性** 取标准储备溶液, 在 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 进样, 比较 4 种阴离子的峰面积, 在 24 h 内基本无变化。说明溶液在 24 h 内稳定。

**2.6 精密度试验** 取  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 4 种阴离子标准溶液, 连续进样 6 次, 峰面积 RSD 均小于 3%。

**2.7 样品重复性试验** 取娃哈哈纯净水, 连续进样 3 次, 4 种阴离子峰面积的 RSD 均小于 5%。

**2.8 回收率** 在  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度, 对娃哈哈纯净水进行了 4 种阴离子的加样回收率试验。具体操作步骤: 分别取  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的各个阴离子标准溶液  $100 \mu\text{L}$ , 加至 5 mL 娃哈哈纯净水中, 并用娃哈哈纯净水稀释至 10.0 mL, 结果平均回收率为 97.4% ~ 104.3% ( $n=6$ ), RSD 均在 5% 以下。

**2.9 样品测定** 取娃哈哈纯净水, 直接测定, 色谱图见图 1。结果 4 种阴离子均在规定限度以下, 均符合规定。

### 3 讨论

**3.1 2005年版中国药典法的优缺点:** 对于氯离子和硫酸盐的检查, 化学反应—目视比浊法优点为简便快速专属, 缺点一是当样品管和标准管的浊度接近时, 结果判定不够准确, 二是化学试剂硝酸银和氯化钡的使用增加了对环境的污染。对于硝酸盐和亚硝酸盐的检查, 化学反应—目视比色法优点为灵敏专属, 缺点一是操作烦琐, 缺点二是化学试剂的干扰增加了结果判定的难度, 尤其是硝酸盐的检查, 实验的影响因素较多, 比如使用硫酸的纯度, 滴加试剂的速度都会导致结果偏高(颜色变深)。并且, 这 4 种阴离子必须单独测定。

**3.2 RFIC法的优缺点:** RFIC法优点是能一次性同时测定 4 种阴离子(省力), 分析 1 个样品只需 12 min(省时), 淋洗液在线产生, 只加水就可以轻松完成分析任务(简便), 4 种阴离子的最低检出限都在  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  下, 完全可以满足分析的要求(灵敏), 系统稳定重现性佳, 加样回收率接近 100% (精确), 免化学试剂(环保)。RFIC法完全可以代替药典法来检查纯化水中的 4 种阴离子。唯一的缺点是仪器的费用较高。但 2010年版药典已经将离子色谱法

写进附录, 离子色谱仪将成为药检行业中的必备仪器, 离子色谱仪在药检中的应用领域将不断拓展。

**3.3 图 1 中, 4 种阴离子出峰时间依次为:** 5.0 min (氯离子), 6.3 min (亚硝酸根离子), 9.6 min (硫酸根离子), 10.5 min (硝酸根离子)。7.6 min 出的峰为碳酸根离子, 由二氧化碳引起。

**3.4 AS18 氢氧根系统的色谱柱适用于大容量的阴离子分析。**淋洗液浓度为  $23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  是仪器默认的设定值, 在此色谱条件下, 各阴离子峰在 10 min 左右得到基线分离。

**3.5 硝酸盐和亚硝酸盐的限度标准溶液浓度较小,** 仅仅是检出限的数倍, 因此一定要等到基线平直后才能进样。若要提高灵敏度, 还可以选用内径为 2 mm 的色谱柱。

### 参考文献

- 1 ChP(中国药典). 2005. Vol II (二部): 303
- 2 ChP(中国药典). 2010. Vol II (二部): 411
- 3 Water Quality Requirement of Purified Water in ChP 2005(2005年版中国药典纯化水水质要求) [EB/OL]. [2010-01-08]. <http://www.bjle.com/info/2008222/2008222154047.shtml>
- 4 State Environmental Protection Administration (国家环境保护总局). The environmental monitoring method of water and waste water Supplement of 4th edition[水和废水监测分析方法(第四版增补版)]. Beijing(北京): China Environmental Science Press(中国环境科学出版社), 2002. 156
- 5 State Environmental Protection Administration (国家环境保护总局). The environmental monitoring method of air and waste gas Supplement of 4th edition[空气和废气监测分析方法(第四版增补版)]. Beijing(北京): China Environmental Science Press(中国环境科学出版社), 2003. 293
- 6 GB13580.5. Determination of fluoride, chloride, nitrite, nitrate, sulfate in the wet precipitation—ion chromatography(大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定)
- 7 EPA Method 300.0 [EB/OL]. [2010-01-08]. [http://www.caslab.com/EPA-Method-300\\_0/](http://www.caslab.com/EPA-Method-300_0/)
- 8 EPA Method 300.1 [EB/OL]. [2010-01-08]. [http://www.caslab.com/EPA-Method-300\\_1/](http://www.caslab.com/EPA-Method-300_1/)

(本文于 2010 年 1 月 11 日收到)