



饮用水、环境、电子、化工、
石化及公安系统应用



ICS系列离子色谱

应用技术专辑（一）

Thermo
SCIENTIFIC

目 录

第一部分 离子色谱法在饮用水分析中的应用	4
一、饮用水中阳离子的检测	4
1. 《标准检验方法》有关饮用水中阳离子的检测	4
2. 戴安推荐饮用水中常见阳离子检测方法	5
二、饮用水中阴离子的检测	5
1. 饮用水中的常见阴离子	5
2. 饮用水中的亚氯酸盐和氯酸盐	7
3. 饮用水中的溴酸盐	9
4. 饮用水中卤代乙酸	11
5. 饮用水中草甘膦的检测	12
6. 矿泉水中硼酸盐检测	13
第二部分 离子色谱在环境分析中的应用	14
一、大气和颗粒物中阴阳离子	14
1. 大气空气与降水的分析	14
2. 空气中甲醛的测定	15
3. 大气颗粒物中离子的分析	15
4. 自动在线监控	16
二、地下水和地表水中的阴阳离子	17
1. 地下水和地表水中无机阴离子	17
2. 泉水中的无机阳离子	18
3. 地下水和饮用水中的高氯酸盐	18
4. 河水和井水中的硫离子	21
5. 河水中的叠氮化物	21
6. 水中的硅酸盐	22
7. 水中的碳酸根	23
8. 海水中的碘离子和碘酸根	23
三、其它化合物	25
1. 氰化物	25
2. 磷酸盐和多聚磷酸盐	28
3. 三价铬与六价铬	29
4. 过渡金属和重金属	32

第三部分 离子色谱在电子、化工、石化和公安系统等领域中的应用.....	34
一、化妆品的检测.....	34
1. 化妆品中亚硝酸盐.....	34
2. 化妆品中溴酸盐.....	35
3. 化妆品中巯基乙酸.....	36
4. 化妆品中 α -羟基酸.....	36
5. 化妆品中硼酸盐.....	37
二、浓酸中痕量阴离子的检测.....	38
1. 冰醋酸中的碘离子.....	38
2. 冰醋酸中的阴离子.....	38
3. 冰醋酸中的总碘.....	39
4. 浓磷酸中的阴离子.....	39
5. 浓氢氟酸中的阴离子.....	40
三、石油化工应用.....	40
1. 工业用水分析.....	40
2. 油田水分析.....	42
四、离子色谱在公安系统的应用.....	44
1. 爆炸物分析.....	44
2. 有毒物质分析.....	44
五、其它.....	45
1. 混凝土外加剂中的氯离子.....	45
2. 工业循环冷却水中的氟氯磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根.....	45
3. 偶氮染料中的氯离子.....	46
4. 离子液体中的阴离子.....	47
第四部分：谱睿技术.....	48
1. 在线过滤去除样品中的固体颗粒物.....	48
2. 在线检测样品中的超痕量组分.....	48
3. 在线加标及在线标准曲线的制作.....	49
4. 在线去除样品中的碳酸根.....	49
5. 在线去除样品中的氯离子.....	50
6. 在线中和检测浓碱中的阴离子.....	51
7. 在线二维色谱测定浓酸中的阴离子.....	51
8. 在线去除样品中的疏水性组分.....	52
9. 检测反相试剂中的常规阴离子.....	52
10. 在线去除样品中的重金属.....	53

附录1、饮用水、环境、食品和药品分析应用资料	54
1、Dionex在饮用水和环境分析领域中的应用资料注解	54
2、Dionex在食品分析领域中的应用资料注解	55
3、Dionex在医药卫生领域中的应用资料注解	55
4、Dionex在生命科学领域中的应用资料注解	56
5、Dionex在化工与电子领域中的应用资料注解	57
6、Dionex在其他领域中的应用资料注解	58
附录2、国际官方公布的离子色谱标准分析方法	59
一、与饮用水和环境有关部分	59
1、美国国家环保局（EPA）	59
2、职业安全与健康国家研究所（NIOSH）	60
3、美国材料与试验协会（ASTM）	60
4、职业安全与健康署（OSHA）	61
5、美国水和废水标准分析方法（SMEWW）	61
6、国际标准组织（ISO）	61
7、美国官方分析化学家协会方法（AOAC）	61
二、与食品饮料有关部分	62
1、美国官方分析化学家协会方法（AOAC）	62
三、与药物有关部分	62
附录3、国内与离子色谱有关的标准方法	63
一、与环境有关部分	63
二、与食品饮料及烟草有关部分	65
三、与化妆品有关部分	66
四、其他	66

第一部分 离子色谱法在饮用水分析中的应用

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；防止介水传染病的爆发；防止急性和慢性中毒以及其他健康危害。

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而制定的。

《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）一书已出版，后者已于2007年7月1日正式开始实施。离子色谱技术自1975年被美国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 2006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 2006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。

此外，最新的GB/T 8538-2008饮用矿泉水检验方法中，也规定了常规阴阳离子及消毒副产物（氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐）的限量。推荐检测方法与《生活饮用水卫生标准》中相关项目检测方法相符。GB/T 8538-2008饮用矿泉水检验方法适用于饮用天然矿泉水水源水及直接提供给消费者的所有预包装样品的测定。

本部分对《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，同时给出了戴安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，IonPacCS16或IonPacCS12A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、IonPacAS9-HC或者IonPacAS23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检测

GB/T 5750.6 2006饮用水中金属指标离子色谱法检测（节选）

范围：方法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 Li^+ ， Na^+ ， NH_4^+ ， K^+ ， Ca^{2+} 和 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。

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： IonPac CS12 4mm×250mm带IonPacCG12保护柱(IonPac CS14或同类产品)
- 流动相：盐酸[c(HCl)=20 mmol/L]
- 抑制器：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. 戴安推荐饮用水中常见阳离子检测方法

分析条件：

- 色谱柱： IonPac CS16分析柱 + IonPac CG16保护柱或者IonPac CS12A分析柱 + IonPac CG12A保护柱（IonPac CS12A色谱柱为Dionex推出的IonPac CS12色谱柱的换代产品）
- 流动相： 甲烷磺酸(MSA)，手工配制或者是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
- 检测器： 电导检测器
- 柱温： 30℃

用IonPac CS16分析柱检测碱金属、碱土金属的色谱图如图1-1所示。从图中可以看出，CS16分析柱分析 Li^+ ， Na^+ ， NH_4^+ ， K^+ ， Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 这六种常见的阳离子，只需要12分钟时间，如果需要进行 Ba^{2+} 的分析，也只需要19分钟时间。用IonPac CS12A色谱柱，可在11分钟内完成对常见六种阳离子的分析，如图1-2所示。

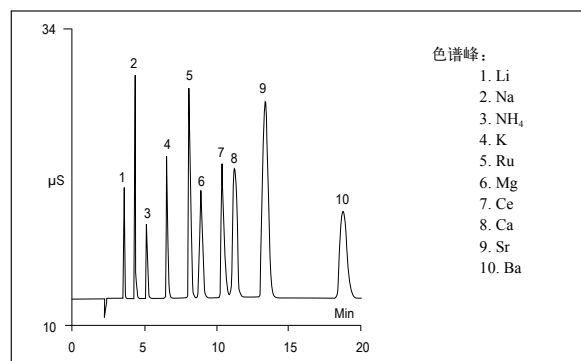


图1-1. CS16阳离子分析色谱图

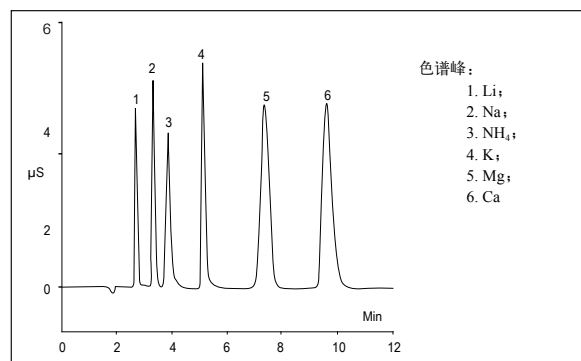


图1-2. CS12A检测常见六种阳离子的谱图

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测定

《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1-1所示。

表1-1. “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
亚硝酸盐	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》中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：方法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和力进行分离，已分离的阴离子流经阳离子交换柱或者抑制器系统转换成高电导率的强酸，淋洗液则转变成弱电导率的碳酸。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 戴安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EPA300.0以及EPA300.1中的方法。

1.3.1 EPA300.0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：阴离子微膜抑制器
- 检测器：电导检测器
- 淋洗液：1.7mM碳酸氢钠和1.8mM碳酸钠
- 再生液：0.025N硫酸

对应各个常规离子测定的谱图如图1-3。

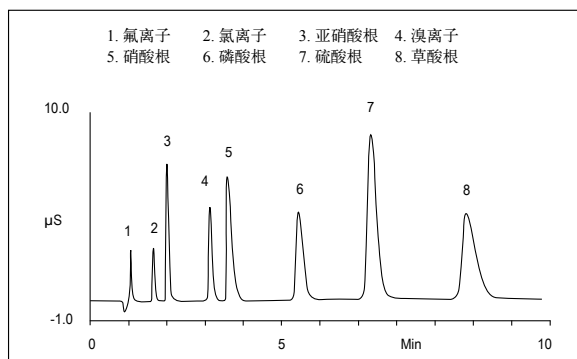
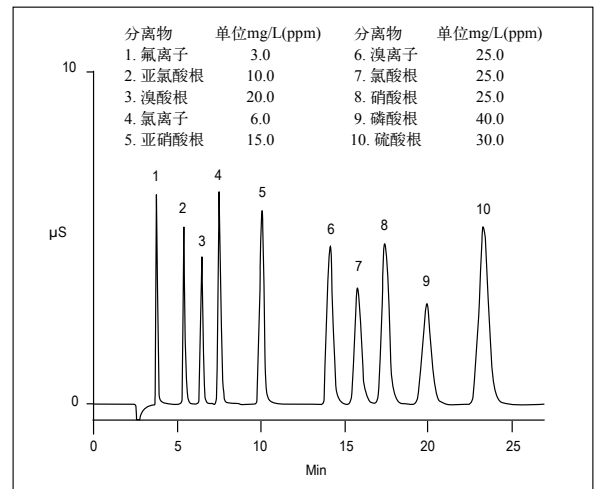


图1-3. AS4A阴离子分析

1.3.2 EPA300.1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: IonPac AG9-HC, 2mm保护柱或相同产品; IonPac AS9-HC, 2mm分离柱或相同产品,进样量为50 μ L(如果采用4mm色谱柱,进样量必须为200 μ L)。
- 抑制器: 阴离子自再生电解抑制器(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50 mA。
- 检测器: CD20或同类产品
- 淋洗液: 9 mM 碳酸钠
- 流速: 0.4 mL/min(4mm色谱柱,流速为1.25 mL/min)



对常规阴离子测定的谱图如下图1-4。

图1-4. 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

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。

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、芽孢、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,现在我国很多地区都在使用二氧化氯消毒。

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 μ 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

GB/T 5750.10 2006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和力进行分离,已分离的阴离子流经抑制器系统换成高电导率的强酸,淋洗液则转变成弱电导率的碳酸。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,带电导检测器
- 色谱柱: IonPac AS9-HC + AG9-HC (内径: 4mm)
- 电导检测池温度: 25 $^{\circ}$ C

- 淋洗液：碳酸钠[c(Na₂CO₃)=8.0 mmol/L]
- 流动相流速：1.3 mL/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：50 mA

2.3 戴安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盐以及亚氯酸盐，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IonPacAS9-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EPA300.1的方法一致。

作为EPA300.1的补充，对于亚氯酸盐以及氯酸盐的测定戴安还推荐使用：

2.3.1 IonPac AS19阴离子分析柱

分析条件

- 色谱柱：IonPac AS19分析柱 + AG19保护柱
(内径：4 mm)
- 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1-2）
- 抑制器：ASRS
- 抑制模式：自循环再生
- 流速：1 mL/min
- 进样体积：25 μL
- 检测器：电导检测器

表1-2 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

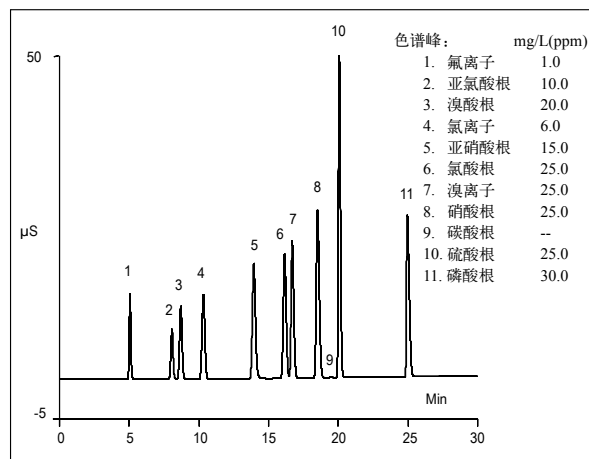


图1-5. AS19色谱柱分析阴离子色谱图

该方法对氯酸盐以及亚氯酸盐测定的谱图如图1-5所示。

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

2.3.2 IonPacAS23阴离子分析柱

大容量AS23色谱柱，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：0.8 mM碳酸氢钠 + 4.5 mM碳酸钠
- 抑制器：ASRS或者AMMS（使用50 mM的硫酸作为再生液）
- 流速：1.0 mL/min
- 进样体积：25 μ L

谱图如图1-6所示。

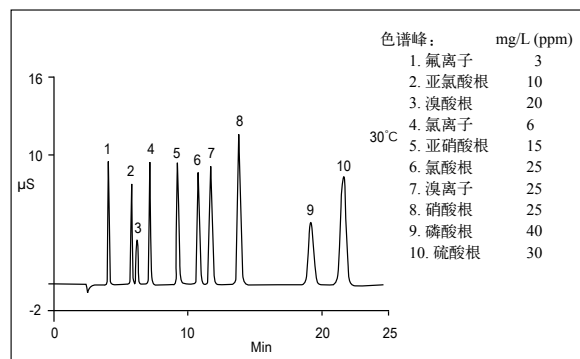
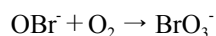
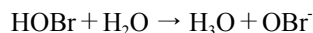
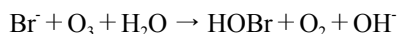


图1-6. AS23色谱柱等度分离常见阴离子和部分消毒副产物

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，当人们终身饮用含溴酸盐为5.0 μ g/L或0.5 μ g/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 BrO_3^- 的最大容许浓度为10 μ g/L；世界卫生组织（WHO）规定为25 μ g/L。我国规定的溴酸盐的最高允许浓度为10 μ g/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 2006溴酸盐的检测及GB/T 8538-2008饮用天然矿泉水检验方法中针对溴酸盐的检测（节选）：

3.2.1 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液

范围：本方法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。本法最低检测质量为2.5 ng，若采用直接进样，进样体积为500 μ L，则最低检测质量浓度为5 μ g/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IonPac AS19（4mm × 250mm），阴离子保护柱IonPac AG19（4mm × 50mm）
- 阴离子抑制器：ASRS型抑制器
- 抑制电流：75 mA
- 淋洗液流速：1.0 mL/min

淋洗液梯度参考程序见表1-3。

表1-3 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

3.2.2 离子色谱法－碳酸根系统淋洗液

范围：本方法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0.5 ng，若采用直接进样，进样体积为100 μL，则最低检测质量浓度5 μg/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IonPac AS9-HC（4mm × 250mm）或相当的分析柱，阴离子保护柱IonPac AG9-HC（4mm × 50mm）或相当的保护柱
- 阴离子抑制器：ASRS或性能相当的抑制器；
- 抑制器电流：53 mA
- 淋洗液：7.2 mmol/L Na₂CO₃ + 2.0 mmol/L NaOH；
- 淋洗液流速：1.00 mL/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 戴安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，戴安还推荐使用下述的方法（符合国家标准）。

分析条件：

- 色谱柱：IonPac 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：双抑制，ASRS抑制器 + CRD300
- 流速：1.0 mL/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 μS，而使用KOH体系经抑制后的背景一般为2 μS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。戴安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1-7所示。

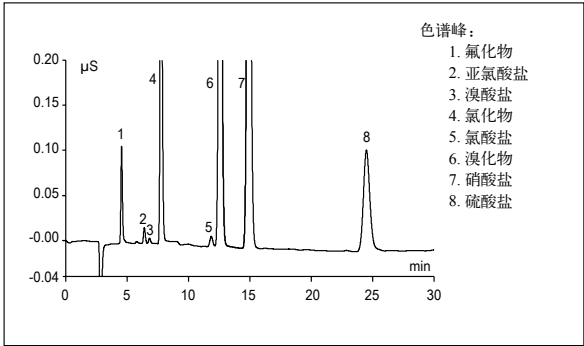


图1-7. AS23等度淋洗CRD300双抑制电导检测法检测饮用水中常见阴离子和消毒副产物

4. 饮用水中卤代乙酸

4.1 饮用水中卤代乙酸的来源、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 戴安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，故需要进行复杂的预富集操作，也有悖于分析化学“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，可以直接进样检测自来水样品中 μg/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，戴安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IonPac 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。

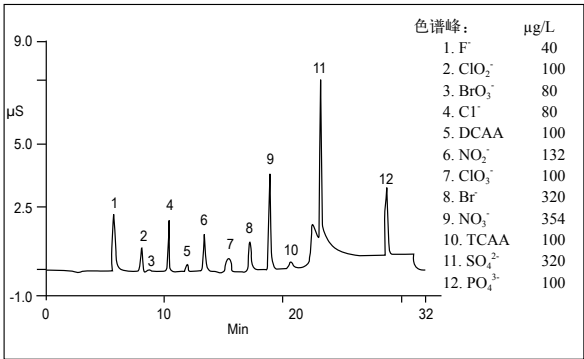


图1-8 使用IonPac AS19色谱柱梯度分离常见阴离子和五种消毒副产物

4.2.1 IonPac AS19分析柱梯度淋洗（氢氧根系统淋洗液）

- 色谱柱：IonPac AS19分析柱 + AG19保护柱
- 抑制器：ASRS抑制器
- 流速：1.0 mL/min
- 淋洗液：氢氧化钾，梯度淋洗
- 进样体积：500 μL
- 电导检测

淋洗液梯度参考程序见下表1-4。

分离常见阴离子和卤代乙酸的谱图如图1-8所示。

表1-4 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

4.2.2 IonPacAS23分析柱等度分析（碳酸盐系统淋洗液）

- 色谱柱：IonPac AS23分析柱 + AG23保护柱
- 淋洗液：4.0mM碳酸钠+0.8mM 氢氧化钠
- 抑制器：ASRS抑制器
- 流速：1.0mL/min

分离常见阴离子和卤代乙酸的谱图如图1-9所示。

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。

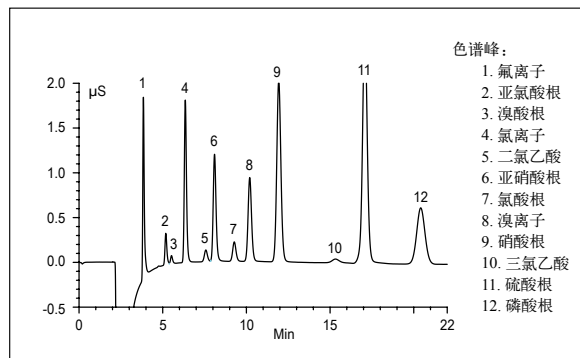


图1-9. AS23等度淋洗电导检测法检测饮用水中常见阴离子和消毒副产物

4.2.3 IonPacAS24离子色谱-质谱联用技术

- 色谱柱：IonPac AS24分析柱
- 淋洗液：氢氧化钾，梯度淋洗
- 抑制器：ASRS抑制器
- 流速：0.3 mL/min

质谱条件：

源温度：700℃；负离子模式；GS1: 32psi；GS2: 32psi；离子喷雾电压：-4500 V；入口电压：-10V；选取MRM离子对： $\text{CH}^{35}\text{Cl}_2\text{COO}^-/\text{C}^{35}\text{Cl}_2^-$ (126.8/82.9) 和 $\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{COO}^-/\text{C}^{35}\text{Cl}_3^-$ (160.8/116.9)；离子对碰撞能量 (CE) 和解簇电压 (DP) 分别为：DCAA 126.8/82.9 (CE: -13 V, DP: -15 V) 和 TCAA 160.8/116.9 (CE: -7V, DP: -20V)；采样频率：50 Hz；运行时间：51 min。

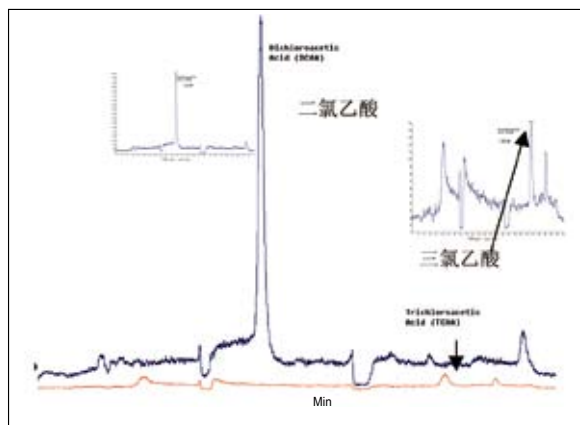


图1-10. 咸潮时澳门自来水样品DCAA和TCAA

实际水样中卤代乙酸的谱图如图1-10所示。

5. 饮用水中草甘膦的检测

草甘膦 (Glyphosate)，化学名称为N-（膦酰基甲基）甘氨酸，分子式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3\text{P}$ ，是一种常用的高效、低毒、广谱灭生水性除草剂。虽然草甘膦毒性较低，但仍对人体有危害，特别是对孕妇胎儿有影响，且长期大量使用，则对环境造成一定程度的影响。因此《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）中增加了对草甘膦的测试要求，其限量为0.7mg/L。标准中使用的方法为离子交换色谱分离，柱后衍生荧光检测，装置复杂，稳定性差，容易受水中余氯影响，且灵敏度不理想。

草甘膦为可电离物质，在水溶液中带负电荷，有较低的pKa值，故可以用电导检测器进行检测。使用新型的氢

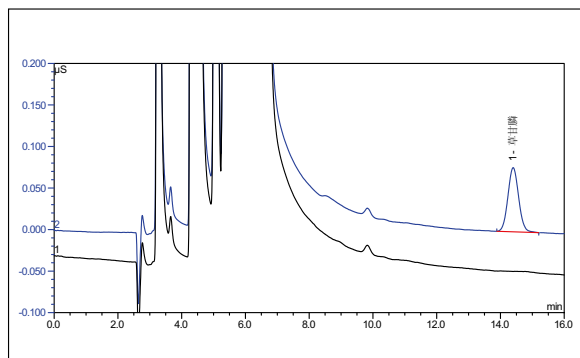


图1-11. 自来水及加标样品中的草甘膦检测（等度条件）

氧根淋洗系统进行洗脱，因氢氧根淋洗液经过抑制器后变为 H_2O ，电导值近乎为零，基线变化少，噪音低，因此灵敏度高，25 μL 进样量即可达到25 $\mu\text{g/L}$ 的检测限，完全能满足饮用水中草甘膦的测试要求。

等度测试条件：IonPac AG19 + AS19柱（4 mm × 250 mm），30 mM KOH，1.0 mL/min。

为了一次进样同时测定阴离子，消毒副产物及草甘膦，可使用梯度洗脱。

梯度测试条件：AG19 + AS19柱，1.0 mL/min。淋洗液：KOH 梯度淋洗，0~25 min，8 mM；25.1~37 min，40 mM；37.1~42 min，8 mM。

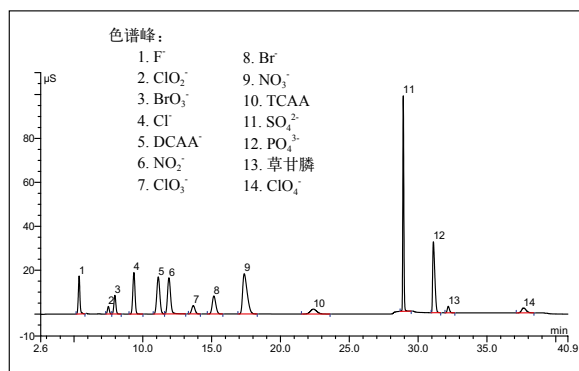


图1-12. 梯度分析同时检测草甘膦和11种阴离子

6. 矿泉水中硼酸盐检测

1) 矿泉水中硼酸盐来源、危害及有关规定

硼酸盐广泛存在自然界中，虽然毒性比较小，但长期大量摄入，仍会对人体健康造成危害。WHO建议硼酸盐每日摄入量不超过0.16 mg/kg，对于体重60 kg的成人，假设每日饮水2 L，饮用水中硼酸盐含量应不超过0.5 mg/L。我国在2008年颁布的《饮用天然矿泉水》标准（GB 8537-2008）中规定，饮用天然矿泉水的硼酸盐（以B计），应不超过5 mg/L。

2) 矿泉水中硼酸盐检测方法

目前矿泉水中硼酸盐检测方法主要有甲亚胺-H分光光度法、萃取-姜黄素分光光度法、姜黄素分光光度法等，与以上几种方法相比，离子色谱法测定硼酸盐灵敏度更高，操作更简捷方便。25 μL 进样时，本方法的检出限为0.15 ppm。使用TBC-1浓缩柱，100 mL浓缩后进样，检出限可低至0.1 ppb。

3) 检测条件

- 色谱柱：IonPac ICE Borate分析柱
- 淋洗液：3.0 mM 甲磺酸/60 mM 甘露醇
- 流速：1.0 mL/min
- 柱温：30℃
- 抑制器：AMMS ICE II 4 mm
- 再生液：25 mM TMAOH/15 mM 甘露醇；3 mL/min
- 进样量：25 μL
- 浓度：10 ppm

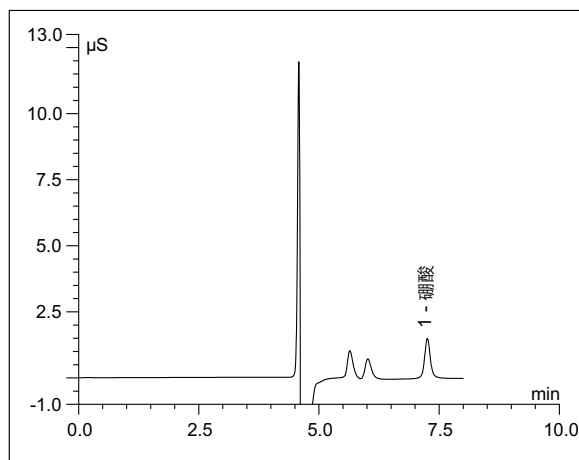


图1-13. 10ppm硼酸盐25 μL 进样谱图

第二部分 离子色谱在环境分析中的应用

一、大气和颗粒物中阴阳离子

1. 大气空气与降水的分析

大气质量和降雨的研究中， F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等是必测项目。对这些离子的分析，IC是最适合的方法。对大气，一般用固体吸收管或吸收液采样。对二氧化硫和氮氧化物的分析，一般需在吸收液或提取液中加入适量 H_2O_2 ，将 SO_2 氧化成 SO_4^{2-} ，再用IC法测定。方法成功的关键之一是必须作平行的空白。

雨样采取之后，应立即过滤后放在4℃冰箱保存，并尽快分析。对阳离子的分析，应于采样后加适当酸。图2-1和图2-3分别为酸雨中阴阳离子的分离检测谱图。图2-2显示了AS18色谱柱在等度条件下分离模拟酸雨样品中的阴离子。

- 柱：AS11, AG11
- 淋洗液： $H_2O/100\text{ mM NaOH}$ 梯度
- 流速：2 mL/min
- 检测器：抑制型电导

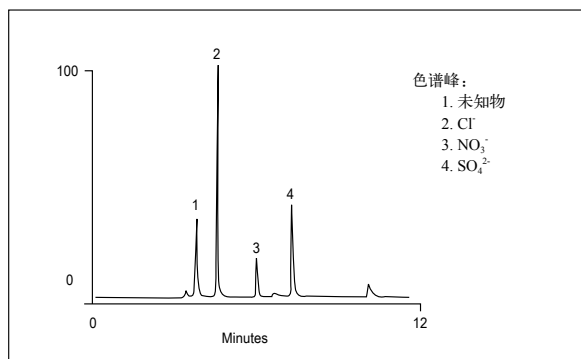


图2-1. IonPac AS11分离酸雨样品中的阴离子

- 柱：AS18, AG18
- 淋洗液：38 mM KOH
- 淋洗液来源：ICS-2000, CR-ATC
- 柱温：30℃
- 流速：1 mL/min
- 进样体积：25 μL
- 检测：ASRS ULTRA, 4mm
- 自循环模式

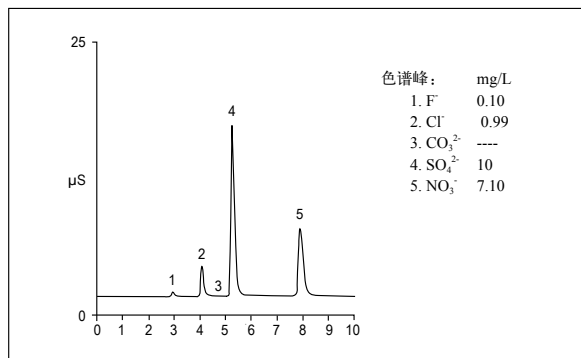


图2-2. IonPac AS18分离模拟酸雨样品中的阴离子 (Dionex AU146)

- 柱：IonPac CS12
- 淋洗液：20 mM 甲基磺酸
- 流速：1 mL/min
- 再生液：50 mM TBAOH
- 流速：10 mL/min
- 检测器：抑制型电导，CMMS

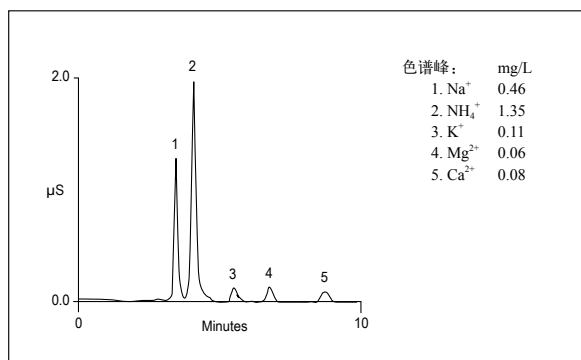


图2-3. IonPac CS12分离雨水中阳离子

2. 空气中甲醛的测定

一般用固体吸收管（填充活性炭的吸收管和其它吸收剂的吸收管）采样，采样之后将固体吸收剂移到盛有0.1% H_2O_2 水溶液的烧杯中，摇动并超声处理，溶液经0.45 μm 滤膜过滤后即可进样分析。甲醛广泛地被用于多种工业的原料，由于其对人体的毒害，是工业大气中的必测项目。本法用 H_2O_2 将其氧化成甲酸，再用IC法测甲酸（见图2-4）。

- 柱：IonPac AS4A，AG4A
- 淋洗液：5 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 流速：2.0 mL/min
- 抑制器：AMMS
- 进样体积：50 μL

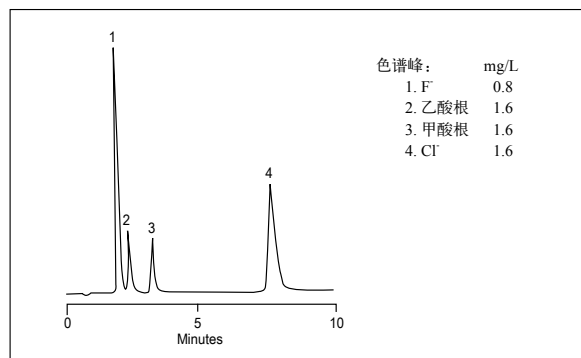


图2-4. IonPac AS4A分离空气中的甲醛（氧化后成为甲酸）

3. 大气颗粒物中离子的分析

对大气颗粒物采集样品的保存：

对已采集的环境空气颗粒物样品，应在干燥、无异味、避免暴晒、无挤压、温度恒定的环境条件下或干燥器内保存。每个样品应分别放置在样品盒内，外面用塑料密封袋密封，可长期保存。

离子色谱分析样品前处理：

手动采集方法：

按照对环境空气中TSP、PM10、自然降尘和沙尘暴尘的采样要求，采集一定体积或时间的环境样品。将采集后的滤膜样品准确截取1/4，用清洁的剪刀将滤膜剪后放入塑料瓶（聚脂PET）中，加入20 mL去离子水，在超声波器中提取，再用50 mL容量瓶定容，提取液通过0.45 μm 微孔滤膜过滤后，即可进样分析；对自然降尘样品用定量的去离子水倒入烧杯后，用以上同样的方法进行超声、过滤和测定。图2-5和图2-6分别为某市样品大气颗粒物中阴阳离子的分析谱图。

- 柱：IonPac AS14 + AG14
- 淋洗液：3.5 mM Na_2CO_3
1.0 mM NaHCO_3
- 流速：1.0 mL/min
- 检测：抑制电导检测
- 抑制器：ASRS ULTRA II (4mm)
- 抑制电流：41 mA

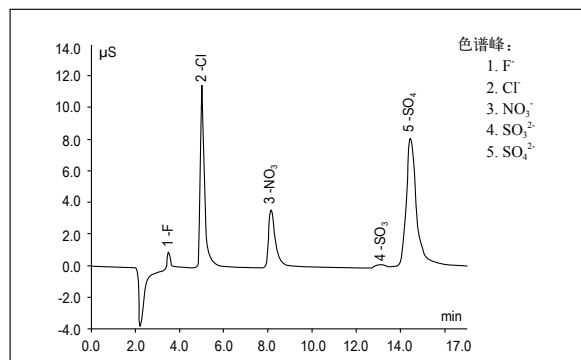


图2-5. IonPac AS14分离某市样品大气颗粒物中的阴离子

- 柱：IonPac CS12A + CG12A
- 淋洗液：12 mM H_2SO_4
- 流速：1.0 mL/min
- 检测：抑制电导检测
- 抑制器：CSRS ULTRA II (4mm)
- 抑制电流：71 mA

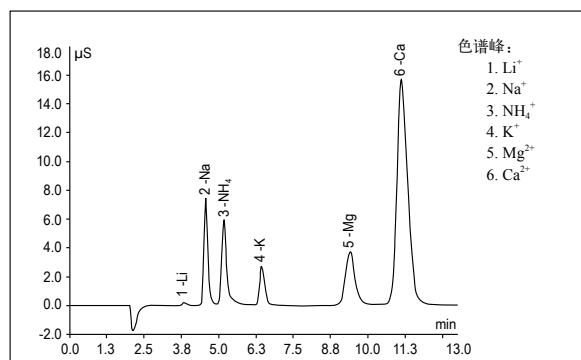


图2-6. IonPac CS12A分离甘肃平凉大气颗粒物中的阳离子

4. 自动在线监控

戴安与美国URG公司合作，采用URG-9000型气溶胶离子监测仪后接离子色谱，实现对大气中气溶胶颗粒物以及气体中阴阳离子的实时监测。URG-9000型气溶胶离子监测仪是目前为止实时分析气溶胶中离子组分最精确、最完整的强有力工具。该仪器将传统实验室分析工具——离子色谱技术成功应用于大气环境监测，同时具备实验室仪器的精确度及在线监测仪器的连续自动性。

URG气体采样装置部分通过内置的湿式平行板扩散溶蚀器技术（WPPDD）完成采样。空气中气态污染物可穿过气体透过性膜进入吸收液通道，并与双氧水反应。该过程动力学原理为氧化还原反应，保证了对气态污染物的完全吸收。而且，吸收液与样品不发生直接接触。

URG通过水蒸气喷射气溶胶采样技术（SJAC）实时采集并溶解颗粒，可将溶解液自动送至离子色谱分析离子成分的含量。同时，使用阴阳离子分流的进样方式分别检测，避免了交叉污染。由于实现了样品的在线自动输送并实时监测，消除了因挥发所造成的检测物损失。

整套装置包含离子色谱连续运转10天只消耗4升去离子水，设定好程序即可，软件自动处理数据以得到最终结果。最小大气样品收集体积为3L/min，可保证收集到足够的颗粒物。同时，不采用过快收集速率可最大程度上降低气体组分在收集过程中的损失。

电脑终端储存的样品检测结果包括所有的相关参数(例如样品检测日期，时间，温度，气压，流速)。及检测信息（分离谱图，峰鉴别，峰保留时间，最终分析数据，线性相关性）。

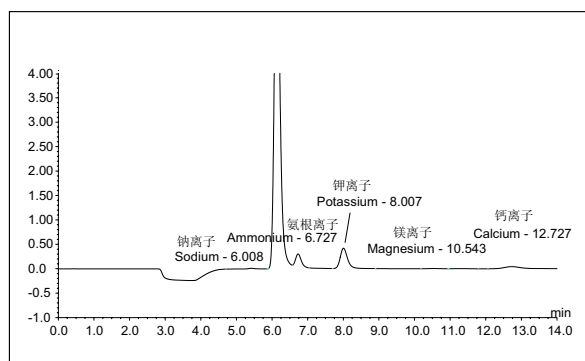


图2-7. 监测颗粒物中的阳离子

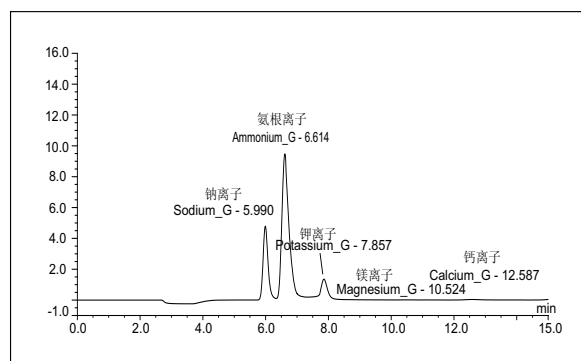


图2-8. 监测气体组分吸收液中的阳离子

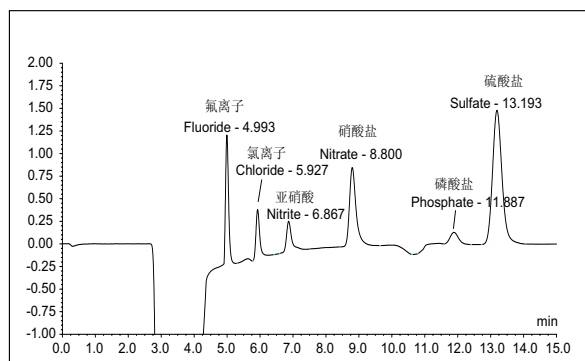


图2-9. 监测颗粒物中的阴离子

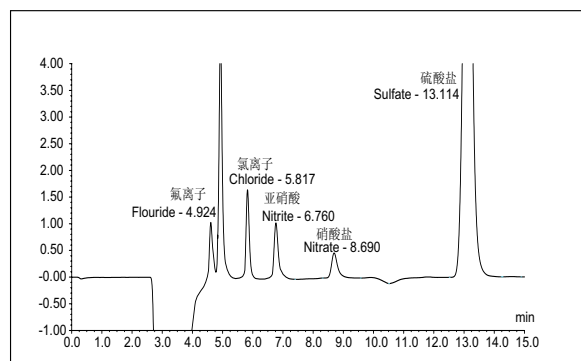


图2-10. 监测气体组分吸收液中阴离子

二、地下水和地表水中的阴阳离子

1. 地下水和地表水中无机阴离子

地下水和地表水中离子的监测是环境分析中的重要内容。图2-11比较了氢氧化物淋洗液，AS18色谱柱和碳酸盐淋洗液，AS4A-SC色谱柱对常见阴离子的分离。图2-12中显示了AS18色谱柱分离地表水中的常见阴离子。

- 柱：IonPac AS4A-SC, AG4A-SC
- 淋洗液：1.7mM NaHCO₃/1.8mM Na₂CO₃
- 流速：2.0mL/min
- 进样体积：50 μL
- 检测：ASRS ULTRA, 4mm,自循环模式

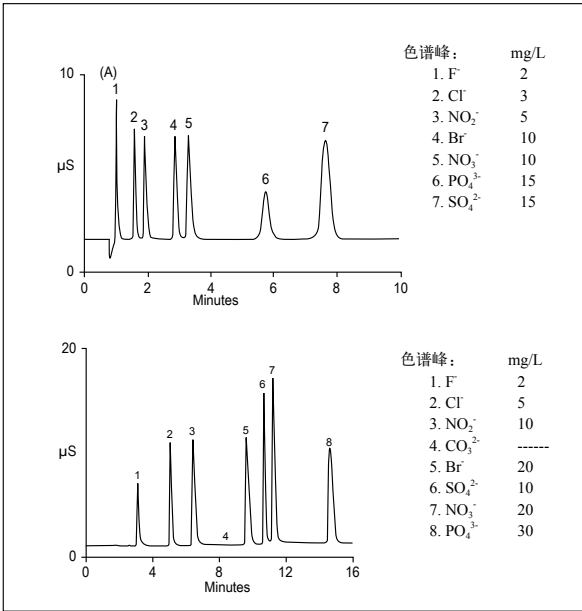


图2-11. 常见无机阴离子在IonPac AS4A-SC和AS18上的分离比较 (Dionex AN154)

- 柱：IonPac AS18, AG18, 4mm
- 淋洗液：12-40mM KOH, 7-8min
- 淋洗液来源：ICS-2000, CR-ATC
- 温度：30℃
- 流速：1.0mL/min
- 进样体积：25 μL
- 检测：ASRS ULTRA, 4mm, 自循环模式

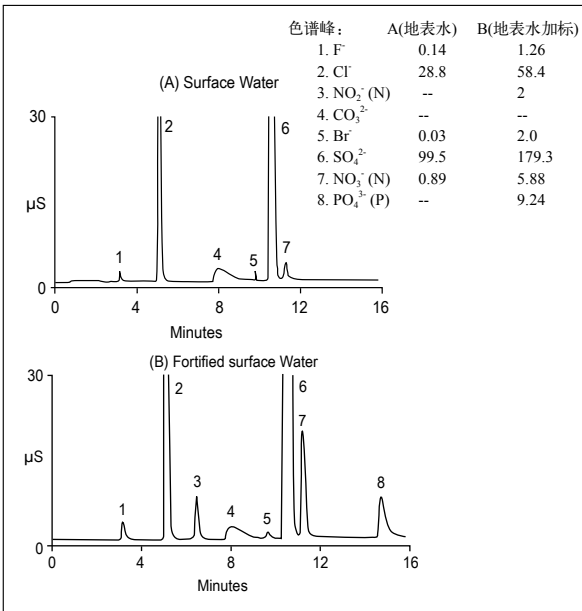


图2-12. AS18色谱柱分离地表水中的常见阴离子

2. 泉水中的无机阳离子

IonPac CS16色谱柱对于浓度差较大的 Na^+ 和 NH_4^+ 有较好的分离。图2-13为高钠低铵样品的分离。

- 柱：IonPac CS16, CG16(5mm)
- 淋洗液：26mM MSA
- 淋洗液来源：EG40
- 流速：1.50 mL/min
- 温度：30℃
- 进样体积：10 μL
- 检测：电导检测，CSRS ULTRA 4mm,
- 自循环抑制模式，100 mA
- 样品前处理：以0.45 μm 膜过滤

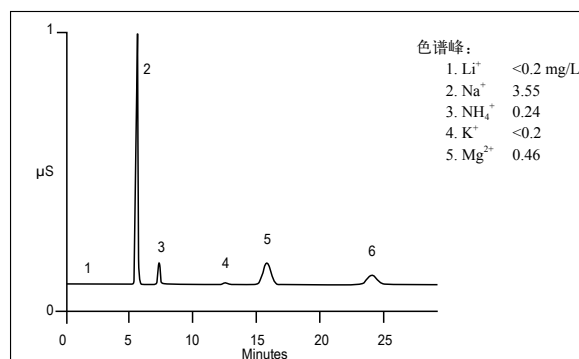


图2-13. IonPac CS16分离检测泉水中的无机阳离子

3. 地下水和饮用水中的高氯酸盐

高氯酸盐具有高水溶性、低吸附性、高流动扩散和稳定性的环境特性，所以被认为是一种持久性环境污染物质。它被广泛用于火箭推进剂、导弹和烟火制造工业以及军火工业、汽车气袋和高速公路照明灯中。高氯酸盐的不正确处理会导致饮用水和环境水的污染。由于高氯酸盐很难降解所以它对环境的污染是长期的。研究表明，高氯酸盐和碘离子具有相似的电荷和离子半径，会与碘竞争进入人体甲状腺，抑制甲状腺对碘的吸收，从而减少甲状腺荷尔蒙的生成，影响甲状腺功能，导致成人新陈代谢功能紊乱、影响胎儿和婴儿神经中枢的正常生长和发展，高氯酸盐的高暴露还会导致甲状腺癌的生成。2002年美国环境保护组织（US EPA）规定饮用水中高氯酸盐的最大容许浓度为1 $\mu\text{g/L}$ 。美国的一些州将高氯酸盐的限定浓度规定为1-18 $\mu\text{g/L}$ 。高氯酸的分析已进入被美国OGWDW核准的EPA方法314.0和314.1中。由于高氯酸根的较高电荷和较强极化度，对阴离子交换树脂的亲合力强，会被强保留。而戴安的AS16色谱柱具有亲水性强高容量的特征，是分析多电荷阴离子和易极化离子的最好选择(见图2-14)。用NaOH作流动相，电导检测，其检测限达低ppb，邻近高氯酸根的硫酸根浓度高达1000 mg/L，也不干扰ppb级高氯酸的分析（见图2-15）。若与质谱联用，检测限可达ppt级（见图2-17），对比图2-16与图2-17，可以明显看出质谱检测的灵敏度较高。方法已用于各种复杂基体中高氯酸的分析，其检测限为0.2 $\mu\text{g/L}$ 。相关文献见戴安应用注解AN121, AN134, AN151, AU145。

- 柱：IonPac AS16 + AG16
- 淋洗液：65mM KOH
- 淋洗液来源：EG40
- 流速：1.2 mL/min
- 进样体积：1000 μL
- 检测：抑制电导检测，ASRS ULTRA II (4mm)，自循环抑制模式

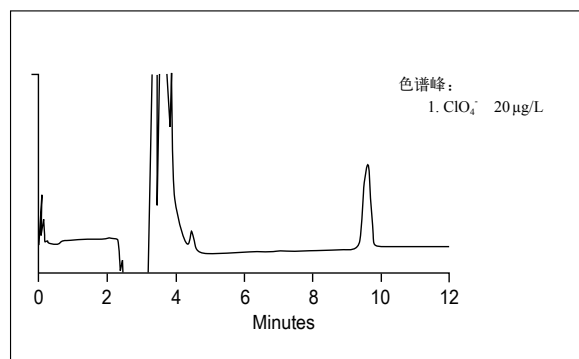


图2-14. 高氯酸盐标准溶液在AS16上的分离
(EPA方法314.0)

- 柱: IonPac AS16 + AG16
- 淋洗液: 50 mM NaOH
- 流速: 1.5 mL/min
- 进样体积: 1000 μ L
- 检测: 抑制电导检测, ASRS ULTRA II (4mm), 自抑制外加水模式

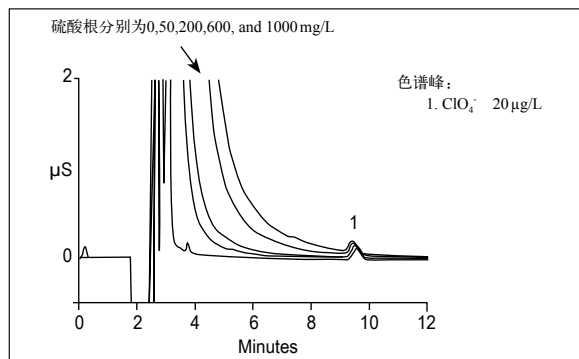


图2-15. 在IonPac AS16柱上硫酸根对高氯酸盐回收率的影响

- 柱: IonPac AS16, AG16 (2mm)
 - 淋洗液: 65 mM NaOH
 - 流速: 0.30 mL/min
 - 进样体积: 250 μ L
 - 检测: 抑制电导检测, ASRS ULTRA II (4mm), 自抑制外加水模式
- 样品: 废水回收20625

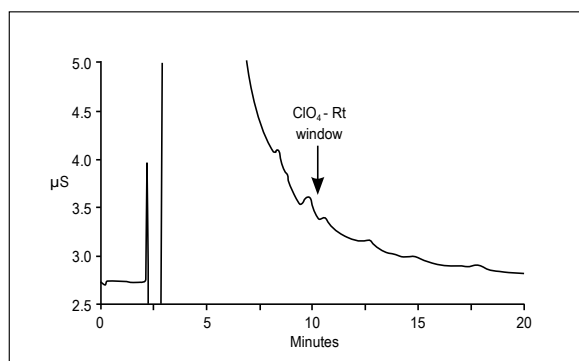


图2-16. IonPac AS16柱, 电导检测废水中的高氯酸盐

- 柱: IonPac AS16, AG16 (2mm)
 - 淋洗液: 65 mM NaOH
 - 流速: 0.30 mL/min
 - 进样体积: 250 μ L
 - 检测: AQA-ESI模式, SIM, M/Z=99
 - 源: 10 V
 - ESI探针: 300 $^{\circ}$ C, -2.5 KV
 - 光滑处理: 15点
- 样品: 废水回收20518

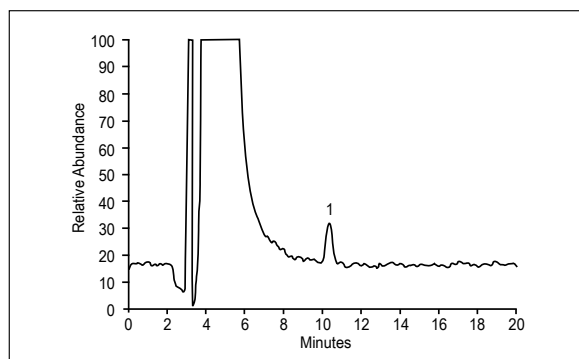


图2-17. IonPac AS16柱, 质谱检测废水中的高氯酸盐

Dionex新推出了IonPac AS20和AS21色谱柱也专门用于高氯酸的分析。AS20色谱柱与AS16色谱柱相比, 其固定相填料为脂肪族骨架, 所以可以使得高氯酸与4-氯苯磺酸完全分离开来。AS21色谱柱是专用于与质谱联用来分离高氯酸的色谱柱。AS20与AS21分离高氯酸的谱图见图2-18, 图2-19和图2-20。

- 色谱柱：A. IonPac® AG16, AS16, 2 mm
B. IonPac AG20, AS20, 2 mm
- 淋洗液：35 mM NaOH, EG产生
- 流速：0.25 mL/min
- 温度：30℃
- 进样体积：2.5 µL

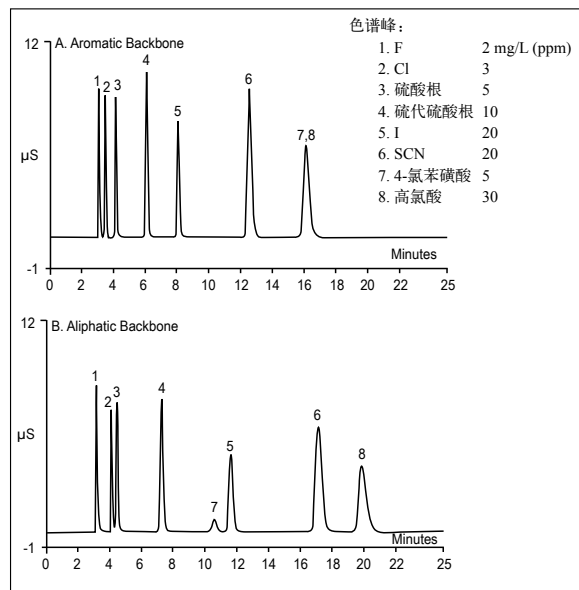


图2-18. AS16与AS20分离常见阴离子、疏水性阴离子和4-氯苯磺酸的比较

- 色谱柱：IonPac AG20, AS20, 2 mm
- 浓缩柱：IonPac Cryptand C1, 4 × 35 mm
- 淋洗液：NaOH, EG产生
0.5 mM, 0–12 min,
65 mM, 12.1–28 min,
100 mM, 28.1–30 min.
- 温度：35℃
- 流速：0.25 mL/min
- 进样体积：2 mL
- 冲洗体积：1 mL (10 mM NaOH)
- 检测：抑制型电导, ASRS ULTRA II, 2 mm

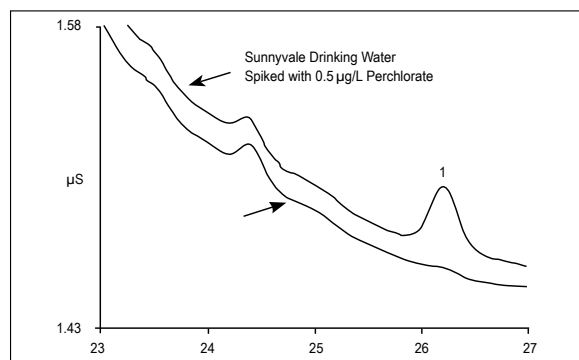


图2-19. AS20色谱柱与Cryptand C1浓缩柱分离饮用水中痕量高氯酸 (EPA314.1方法)

- 色谱柱：IonPac AG21, AS21 2 mm
- 淋洗液：15 mM KOH, EG产生
- 流速：0.35 mL/min
- 温度：30℃
- 进样体积：100 µL
- 基体分布：0–6.5 min
- 辅助泵溶剂：50/50 acetonitrile/water
- 辅助泵流速：0.3 mL/min
- 检测：(A) 抑制型电导, ASRS MS, 自再生外接水模式
(B) 质谱
- 质谱仪器：MSQ™ Plus, 单四级
- 质谱条件：-ESI, 70 V, 550℃
- 基体：饮用水

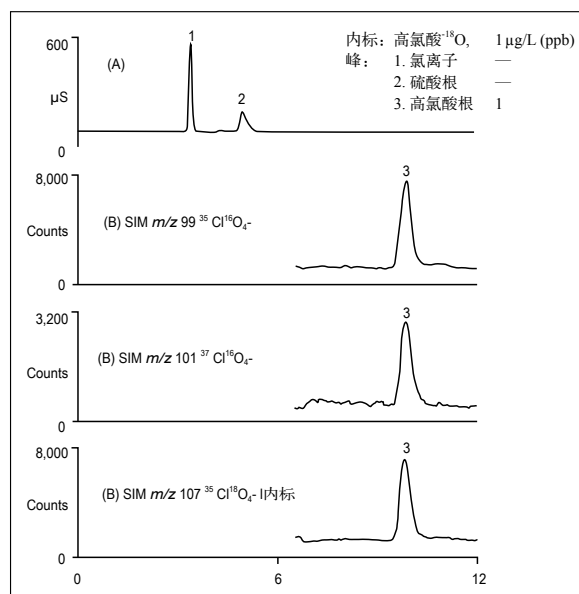


图2-20. 用AS21色谱柱IC/MS 测定饮用水中的痕量高氯酸 (EPA331.0方法)

4. 河水和井水中的硫化物

水源水中的硫化物主要来源于工业污水的排放和水体中有机物的分解。硫化物存在会消耗水中的溶解氧而使水生动物死亡，而人类饮用了含有硫化物过多的水后会导致腹泻。用含硫化物的水浇灌农田，则可能使农作物根系腐烂。国家地表水环境质量标准规定水中硫化物最高排放标准为1.0 mg/L。我国水源水卫生标准（GB 11941-89）规定了硫化物限量为0.02 mg/L。使用IonPac AS7型特效离子色谱柱分离-脉冲安培检测，可测定水源水中痕量硫化物。借助于离子色谱柱的分离及脉冲安培检测器良好的选择性，可消除共存还原性物质的干扰。同时，脉冲安培检测器具有极高的灵敏度，可使方法检测限低至0.5 μg/L以下。对多种基体样品，如河水、湖水、井水、冰川水等水源水进行了分析和加标回收实验，见图2-21，所得结果令人满意。

- 分析柱：IonPac AS7 分离柱(2×250mm)与IonPac AG7 保护柱(2×50mm)；
- 淋洗液：100 mmol/L NaOH / 250 mmol/L NaOAc / 0.5 % (v/v) 乙二胺淋洗液，等度淋洗；
- 流速：0.25 mL/min；
- 柱箱温度：30℃；
- 进样体积：25 μL；
- 安培检测器：银工作电极，Ag/AgCl 参比电极模式，三电位波形脉冲安培检测（氧化电位为-0.10 V）。

样品：1.某地河水；

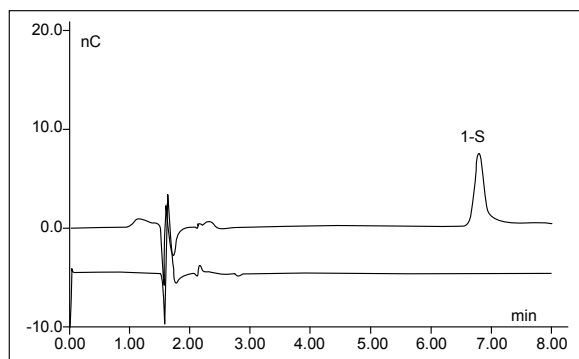


图2-21. 河水样品及加标对比谱图

5. 河水中的叠氮化物

叠氮化物具有很强的毒性，当河水中含叠氮化物过多，超过水体的自净能力时，叠氮化物会在河水中逐渐积累，通过“水质→水生物→人体”间接，或通过“水→人体”直接被人体吸收，从而危及到人体的健康。因此，对河水中叠氮化物的残留量进行监测具有现实意义，可保证人类生活饮水安全。

测定叠氮化物的方法有容量分析法、分光光度法，这两种方法在测定低浓度叠氮化物时不够准确；气相色谱法、高效液相色谱法一般需要对样品进行预处理，如将叠氮化物转化成挥发性的叠氮酸或者2, 4-二硝基苯甲酰衍生物，衍生化反应的缺点是前处理繁琐，且会引入外源性干扰。而采用离子色谱法，无需繁复的样品预处理，用IonPac AS18色谱柱，KOH梯度淋洗可以将 N_3^- 和水中常见阴离子如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等很好的分离，图2-22为含有叠氮根和几种阴离子的标准溶液色谱图及样品色谱图。

色谱条件：

- 色谱柱：IonPac AS18分离柱（4×250mm）
IonPac AG18保护柱（4×50mm）
- 淋洗液：KOH梯度淋洗
- 流速：1.0 mL/min
- 柱温：30℃
- 抑制器：ASRS 300连续自动再生膜阴离子抑制器

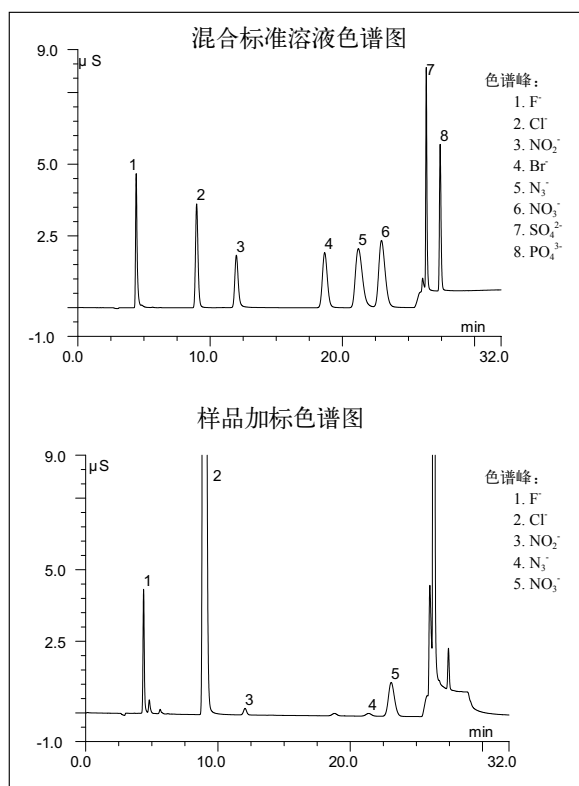


图2-22. 叠氮根和几种阴离子的标准溶液色谱图及样品色谱图

6. 水中的硅酸盐

离子色谱检测硅酸盐的方法主要有非抑制型电导检测，非抑制型柱后衍生紫外检测，抑制型柱后衍生紫外检测三种方法。非抑制型电导检测的灵敏度可以满足基本检测要求，但是对于复杂基体，抗干扰能力较弱；另外阴离子与硅酸盐需分别检测。非抑制型柱后衍生紫外检测灵敏度最高，抗干扰能力强，但阴离子与硅酸盐依旧需要分别检测。抑制型柱后衍生紫外法灵敏度与非抑制型电导法接近，另外可以同时检测阴离子和硅酸盐，效果最为理想。以上不同方法可根据样品基体，仪器配置及检测要求灵活选择。三种方法分析硅酸盐的谱图如图2-23，2-24，2-25所示。

非抑制电导法色谱条件：

- 色谱柱：AG14A + AS22
- 淋洗液：4.8/1.0mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
- 流速：1.0mL/min
- 进样体积：100 μL
- 硅酸盐出峰时间：~3.84 min
- 整体分析时间：20 min

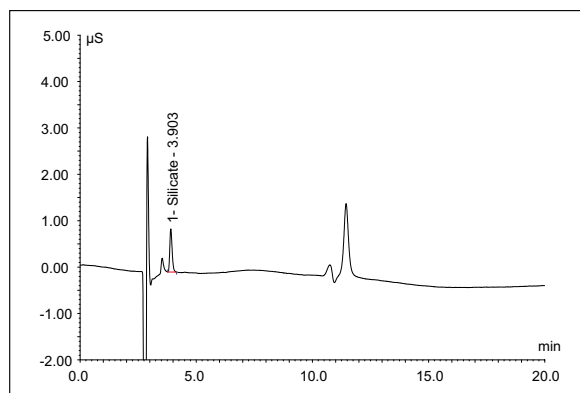


图2-23. 非抑制电导检测水中的硅酸根

非抑制型柱后衍生紫外法色谱条件：

- 色谱柱：AG14A + AS22
- 淋洗液：4.8/1.0mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
- 流速：1.0mL/min
- 柱后衍生试剂：20mM 钼酸钠，200mM硝酸，6mM 十二烷基硫酸钠
- 衍生液流速：0.5 mL/min
- 反应管体积：1500 μL
- 检测波长：420 nm
- 抑制器电流：27 mA
- 进样体积：100 μL
- 硅酸盐出峰时间：5.19 min
- 整体分析时间：20 min

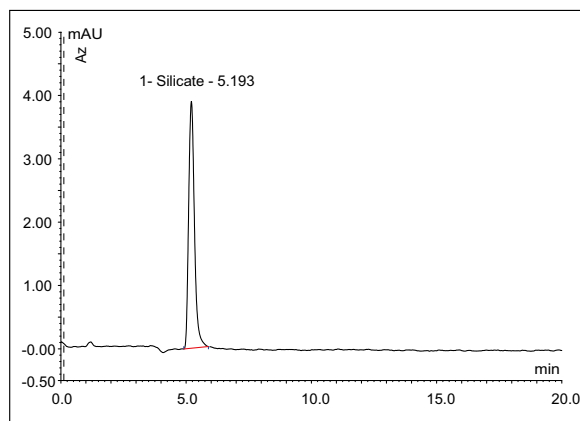


图2-24. 非抑制型柱后衍生紫外法检测水中的硅酸根

抑制型紫外柱后衍生法色谱条件：

- 色谱柱：AG14A + AS22
- 淋洗液：4.8/1.0mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
- 流速：1.0mL/min
- 柱后衍生试剂：20mM 钼酸钠，200mM硝酸，6mM 十二烷基硫酸钠
- 衍生液流速：0.5 mL/min
- 反应管体积：1500 μL
- 检测波长：420 nm
- 进样体积：100 μL
- 硅酸盐出峰时间：5.033 min
- 整体分析时间：20 min

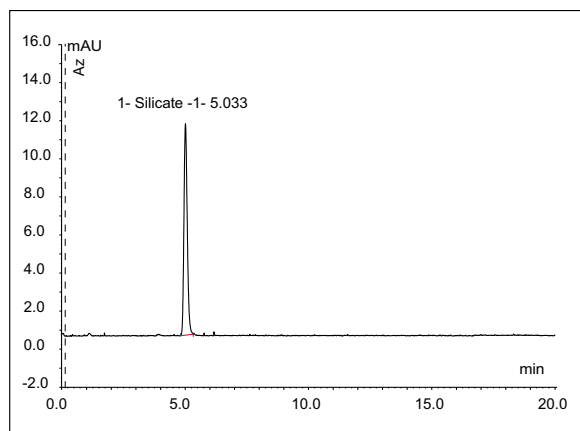


图2-25. 抑制型紫外柱后衍生法检测水样中的硅酸根

7. 水中的碳酸根

在锅炉水等工业用水监控中,可通过碳酸根的含量监控水质,进一步监控设备运行状况。同时,碳酸根也可作为某些饮料的特征检测组分。

由于水样中所含的碳酸根具有化学不稳定性,在样品运输、保存和前处理的过程中,易引入额外的碳酸根。所以,检测碳酸根要求折合进样浓度含量较高(100 ppm级别及以上级别)时,才能得到满意的稳定性和准确度。而且,采样、运输和前处理要求简便,快速。

针对碳酸根的离子色谱检测,戴安氢氧根体系具有独特优势(碳酸盐体系无法完成),我们采用IonPac AS18色谱柱,等度分离可较好的检测碳酸根,并与常规阴离子实现分离(图2-26)。如果采用梯度淋洗,则可实现同时检测常规阴离子与碳酸根离子(图2-27)。

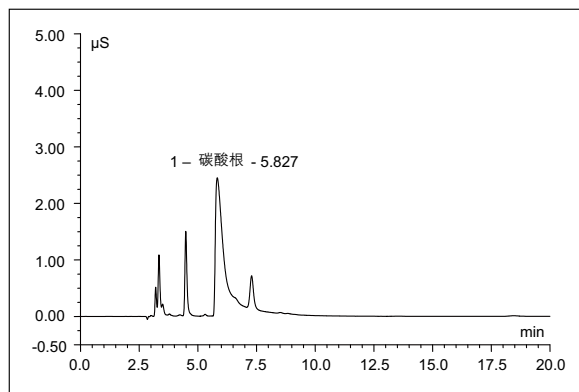


图2-26. 含高浓度碳酸根样品谱图

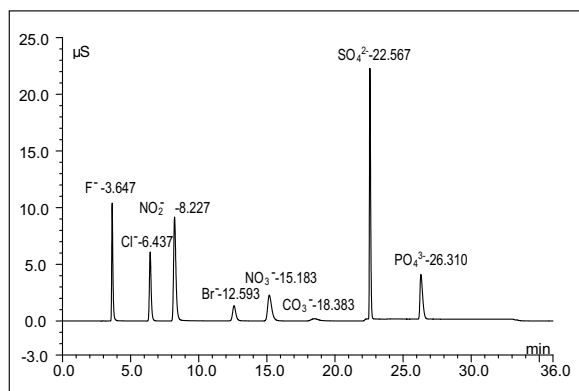


图2-27. 碳酸根与常规阴离子同时检测

8. 海水中的碘离子和碘酸根

1) 海水中的碘离子和碘酸根的存在方式与研究意义

在海洋中,碘是与生物活动有关的丰度最大的微量元素,在海洋生物体代谢中起重要作用。此外,碘的各种形态对于海洋环境中存在的生物和无机物的氧化还原反应也具有重要影响。碘在海水中主要以 IO_3^- 离子形式存在, I^- 离子较少。 IO_3^- 和 I^- 的形态分布可以帮助研究人员了解水体的氧化还原特性,是了解海洋环境的重要指标。

2) 戴安对海水中的碘离子和碘酸根测定的推荐方法

采用阴离子交换色谱分离,紫外检测器测定海水中碘离子,前处理方法简单,分析速度快,干扰少,灵敏度较高。如图2-28所示。

- 色谱柱: IonPac AG20, AS20, 2 mm
- 淋洗液: KOH 0-10 min 13 mM,
10-15 min 13-45 mM, 15-25 min 45 mM;
- 柱温: 30℃
- 流速: 0.25 mL/min
- 进样量: 10 μL
- 检测器: UV, 检测波长223 nm
- 样品加标量: 74.6 μg/L

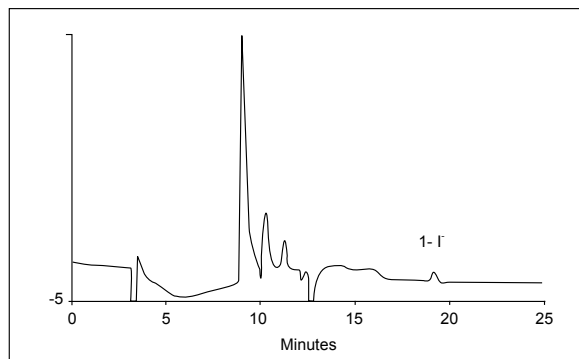


图2-28. 海水中碘离子加标谱图

碘酸盐和碘离子的同时测定，也可采用混合模式弱阴离子交换柱，UV检测器检测，如图2-29所示(参考戴安应用注解AN236)。

- 色谱柱：Acclaim Mixed-Mode WAX-1 5 μm ,
2.1 \times 150 mm
- 淋洗液：50/50Methanol/120 mM NaH_2PO_4
(pH 3.00)
- 流速：0.20 mL/min
- 柱温：30 $^{\circ}\text{C}$
- 进样量：25 μL
- 检测器：UV, 检测波长223 nm
- 样品加标量：1 碘酸根 559 $\mu\text{g/L}$
2 碘离子 12.3 $\mu\text{g/L}$

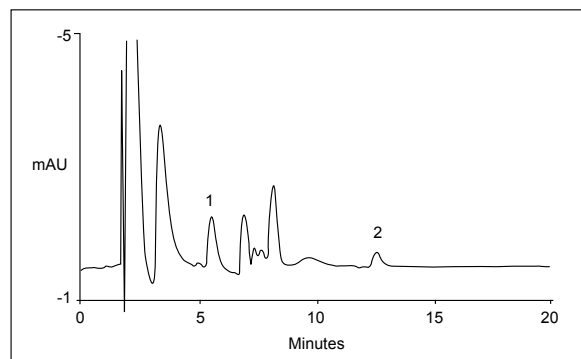


图2-29. 人工模拟海水中碘酸根和碘离子加标谱图
(1, 碘酸根; 2, 碘离子)

三、其它化合物

1. 氰化物

由于氰化物的毒性，世界各国对环境各种载体中氰化物的浓度都有严格规定。我国环保局规定地表水中氰化物的含量应小于 $3.5\mu\text{g/L}$ ，《生活饮用水标准》中规定饮用水中氰化物的含量不得超过 0.05mg/L 。世界卫生组织规定饮用水中氰化物的含量应小于 $5\mu\text{g/L}$ 。美国NIDSH规定空气中氰化物可允许浓度为 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

样品前处理，因氰化物的金属络合物稳定常数大，因此氰化物多以金属络合物的形式存在。离子色谱测定的是游离氰，因此欲测样品中的总氰，需作前处理，将络合氰转变成游离氰，常用的简单有效的方法是将样品（固体和液体样均可）加硫酸回馏，在酸性介质中氰化物以HCN形式释放出来，并将其吸收于碱性溶液中。即用IC法分析吸收液中的 CN^- 。其色谱条件见图2-30。

- 柱：IonPac AS7
- 淋洗液：0.5M 乙酸钠
0.1M 氢氧化钠
0.5%(V/V)乙二胺
- 流速：1 mL/min
- 检测：ED40，银工作电极，0.00V，
Ag/AgCl参比电极

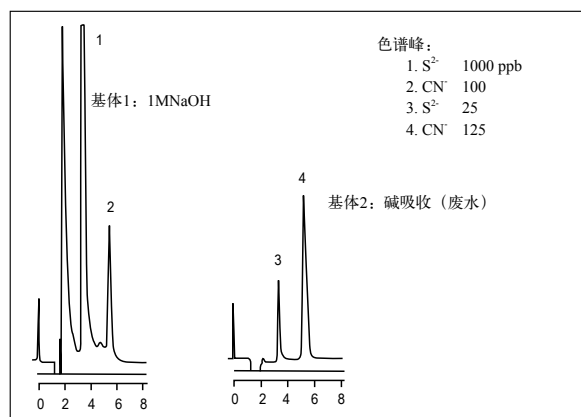


图2-30. ASTM D 2036-97标准方法测定氢氧化钠和废水中的氰化物

方法的检出限为 $1\mu\text{g/L}$ ，线性范围为 $1\mu\text{g/L}\sim 1000\mu\text{g/L}$ 100倍 CN^- 浓度的 S^{2-} 不干扰，而且可同时测定。

几点注意事项：

- (1) 采样时应用NaOH将废水样品的PH调至12.0~12.5
- (2) 本法是所指总氰包括游离氰和络合氰
络合氰是指金属氰化物络合物，包括低络合稳定常数的弱氰化物络合物（如Cu和Zn）和高络合稳定常数的强氰化物络合物（如Fe）。不包括特高络合稳定常数的氰化物络合物，如与Co，Au和Pt等的络合物。
- (3) 若采样后不能立即分析并怀疑样品中含有氧化剂，应加入还原剂如抗坏血酸。
- (4) 回馏时，醛和糖类能将 CN^- 转变成偕醇腈（ $\text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{CN})_2$ ）应于每100 mL样品中加入2 mL 3.5%的乙二胺以保护 CN^- 。
- (5) 回馏时，样品中 NO_2^- 可与样品中的有机物反应而形成 CN^- 。若有还原剂存在，则 NO_3^- 可能转变成 NO_2^- 。加0.4g氨基磺酸于100 mL样品中可消除干扰。
- (6) S^{2-} 可能转变部分 CN^- 成 SCN^- ，若样品中含有大量的 S^{2-} ，在碱性溶液中的放置时间不应超过24小时。

饮用水经过碱处理后可用AS15色谱柱，脉冲安培检测其中的氰根含量（图2-31）。经过IonPac ICE-AS1分离，柱后加入氢氧化钠，电化学检测，可直接检测茶叶中的氰根含量（图2-32）。

- 色谱柱：IonPac® AS15带保护柱，2mm
- 淋洗液：63mM NaOH
- 温度：30℃
- 流速：0.25mL/min
- 进样体积：10μL
- 检测：PAD，CN波形
- 样品：A. 硅谷饮用水
B. 饮用水加入5 ppb CN

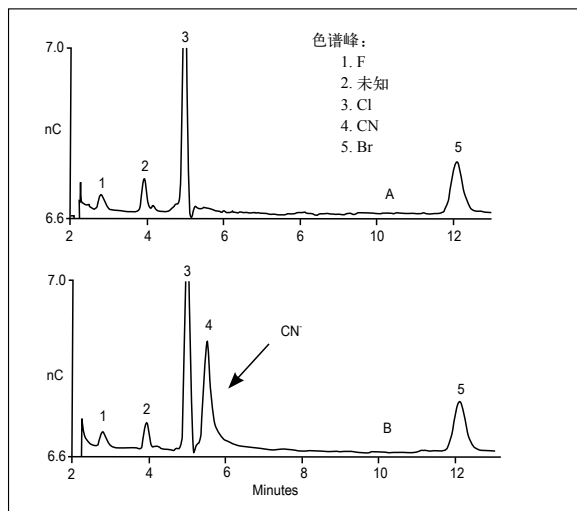


图2-31. IonPac AS15分离硅谷饮用水中的氰根

- 柱：IonPac ICE-AS1 (ID-9mm)
- 淋洗液：0.1M HNO₃
- 流速：1.0mL/min
- 抑制器：AMMS-ICE II
- 柱后试剂：0.5M NaOH
- 进样体积：50μL
- 检测：电化学检测器
Ag工作电极，Ag/AgCl参比电极
电压：0.00V

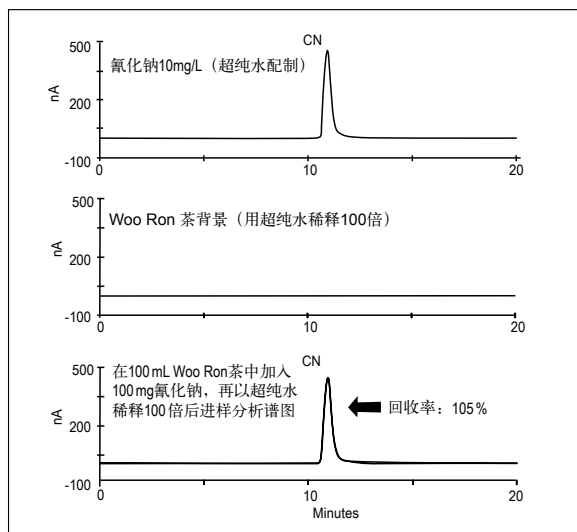


图2-32. IonPac ICE-AS1分离茶水中的氰根离子

戴安的系列色谱柱均能较好地分离检测复杂基体中的氰根。如AS7上S²⁻和氰根的分离（图2-33），CarboPac PA1上S²⁻和氰根的分离（图2-34），ICE-AS1上氰根和叠氮根的分离（图2-35）。

- 柱：IonPacAS7分析柱（2×250mm）
- IonPacAG7保护柱（2×50mm）
- 淋洗液：100mM NaOH
250mM NaAc
- 淋洗液流速：0.25 mL/min
- 进样体积：25μL
- 检测器：脉冲安培检测，
一次性银电极

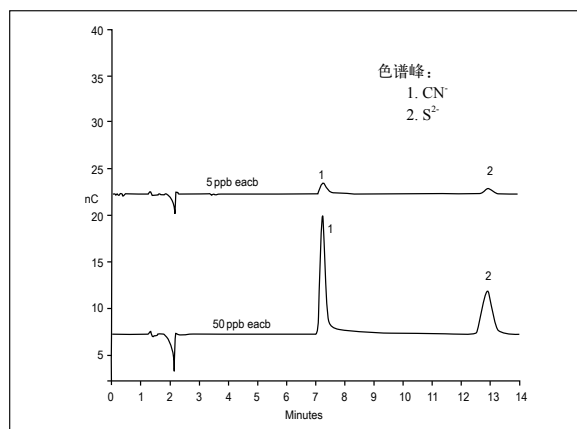


图2-33. IonPac AS7分离硫离子和氰根离子

- 柱：CarboPac PA1分析柱及其保护柱
- 淋洗液：0.1 mol/L NaOH + 0.5 mol/L NaOAc + 0.5 % (v/v) 乙二醇
- 流速：1 mL/min
- 检测：直流安培
Ag工作电极 (0.00 V)
- 进样体积：50 μ L (250 μ L)
- 样品准备：样品经过酸化后回馏，以 0.1-1 mol/L NaOH吸收。

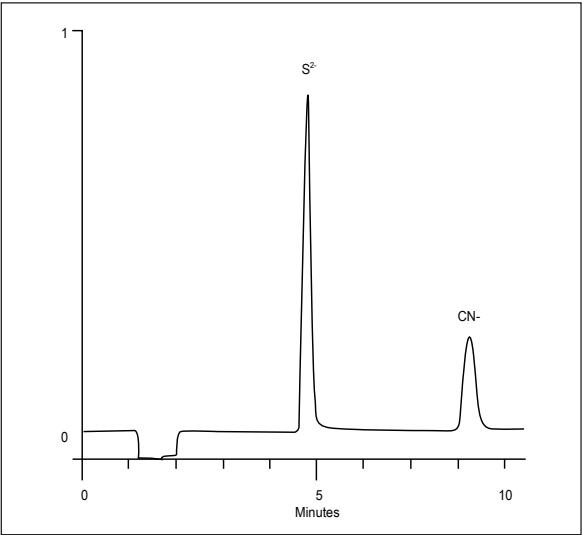


图2-34. CarboPac PA1分离硫离子和氰根离子

- 柱：IonPac ICE-AS1 (4 \times 250 mm)
- 温度：30 $^{\circ}$ C
- 淋洗液：100mM MSA
- 流速：0.20mL/min
- 进样体积：20 μ L
- 检测：脉冲积分安培检测器 (PAD)
- 电极：一次性Pt电极 (1 mm)
- 垫圈厚度：2 mil
- 反应管：375 μ L
- 样品：氰根，叠氮根 (均1 ppm)

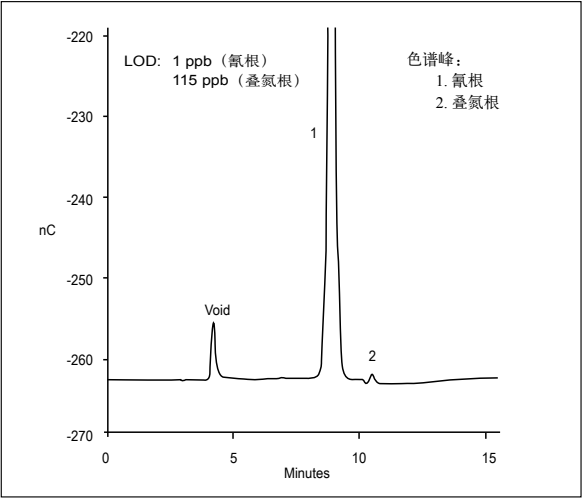


图2-35. IonPac ICE-AS1分离氰根和叠氮根离子

当CN⁻以金属络合物的形式出现时，可以选用IonPac AS5或者IonPac AS11来分离分析（图2-36，图2-37）。通过检测金属氰化物间接检测非游离态氰根的含量。

- 柱：IonPac AS5/AG5
- 淋洗液1：150 mM NaCN, 20mM NaOH
- 淋洗液2：300NaClO₄, 20mM NaOH
- 淋洗液3：20mM NaOH
- 流速：1.0mL/min
- 梯度：

时间	%1	%2	%3
0.5min	10	10	80
18.0min	10	45	45
- 检测：UV(215nm), 0.2Au
- 样品：各10ppm

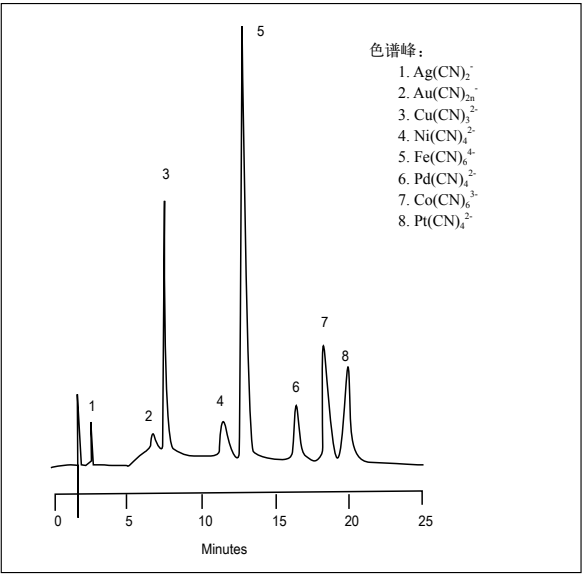


图2-36. IonPac AS5分离金属氰化物

- 柱：IonPac AS11/AG11,2mm
 - 淋洗液：18分钟内，35-135mM NaClO₄⁺
 - 流速：0.25 mL/min
 - 进样体积：以AG11浓缩5 mL进样
 - 检测：215 nm
 - 温度：室温
 - 样品：LL LOD标准
- * 在20mM NaOH/15mM NaCN中

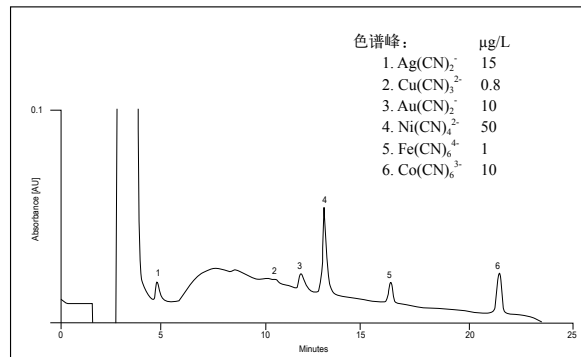


图2-37. IonPac AS11分离金属氰化物

2. 磷酸盐和多聚磷酸盐

多聚磷酸盐是常用的化学添加剂。由于金属离子与多聚磷酸盐有较强的络合能力，工业中广泛用多聚磷酸盐作循环水中的阻垢剂和防锈剂。商贩常用多聚磷酸盐做海产品的保水剂，它不仅能保持水分，同时还可获得更佳的口感和外观，明显改善肉制品的切片性，提高产品档次。日用化学品如各种洗涤剂、牙膏等通过加入多聚磷酸盐软化硬水。排入水体中的大量磷酸盐会引起水体的富营养化，使水中水生植物大量繁殖，消耗氧分，导致水生生物死亡。此外，多聚磷酸盐会促进血液凝结，其降解产物磷酸盐容易诱发心脑血管疾病。因此，是环境污染分析中的重要内容之一。

图2-38和图2-39中分别显示了用AS16和AS11分离检测洗涤剂中的多聚磷酸盐的结果。图2-40为梯度条件下，用AS7色谱柱分离P1到P20的多聚磷酸盐的谱图。

- 分离柱：IonPac AG16 + AS16
- 淋洗液：0-10 min, 25-65 mmol/L KOH
- 淋洗液：EG40淋洗液在线发生器
- 柱温：30℃
- 流速：1.5 mL/min
- 进样体积：10 μL
- 检测：抑制电导，ASRS-ULTRA，自动再生循环模式

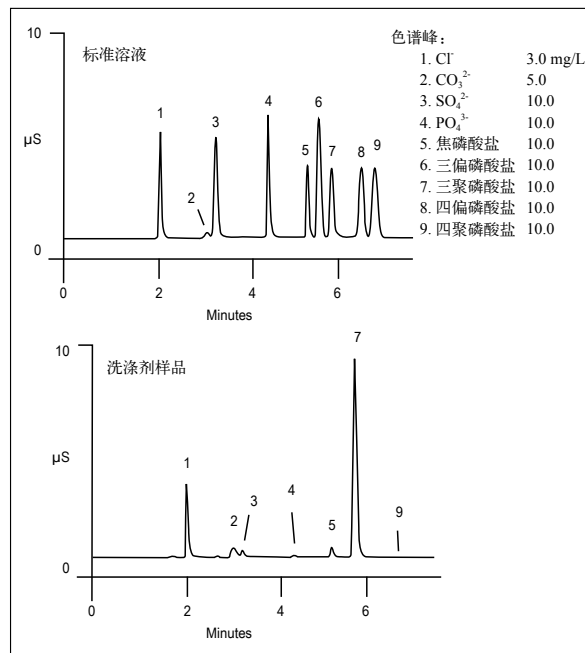


图2-38. IonPac AS16分离洗涤剂中的多聚磷酸盐

- 分离柱：IonPac AG11 + AS11
- 淋洗液：0-10min, 20-80 mmol/L NaOH
- 流速：2.0 mL/min
- 检测：抑制电导

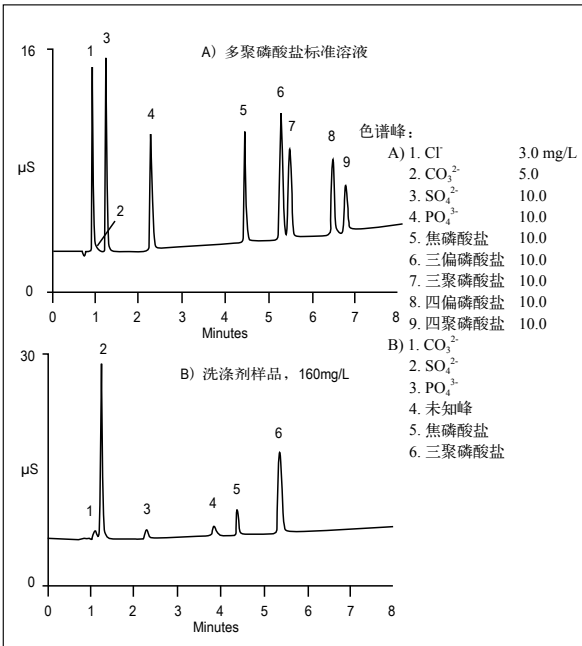


图2-39. IonPac AS11分离洗涤剂中的多聚磷酸盐

- 柱：IonPac AS7
- 淋洗液：A：0.17mM KCl/0.0032mM EDTA, pH 5.1
B：0.5mM KCl/0.0032mM EDTA, pH 5.1
- 进样体积：50 μL
- 流速：0.50 mL/min
- 溶质浓度：0.2%

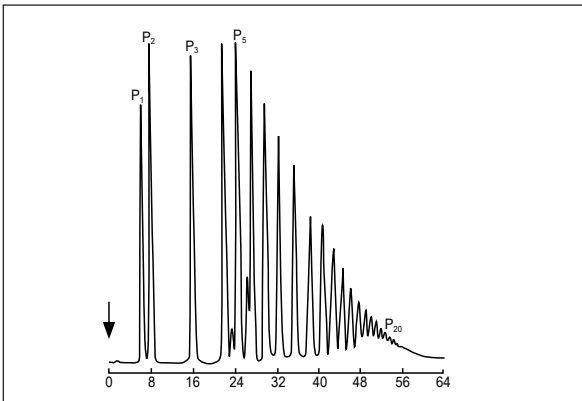


图2-40. IonPac AS7分离检测多聚磷酸盐

3. 三价铬与六价铬

铬在环境中主要以三价 (Cr^{3+}) 和六价的形式存在，三价铬对人体的毒性轻微，六价铬的毒性较大，我国生活饮用水卫生标准中规定饮用水中六价铬的含量不得超过 0.05 mg/L。六价铬的存在形式取决于溶液的 pH 和本身的浓度。PH<1 时，主要以 H_2CrO_4 形式存在；PH 在 1~6 之间时以 $HCrO_4^-$ 为主；PH ≥ 6 时，以 CrO_4^{2-} 为主。 $Cr_2O_7^{2-}$ 是失去一个水分子的 $HCrO_4^-$ 二聚物，当浓度大于 1g/L 时生成。图 2-41 显示了离子色谱方法检测铬离子时，样品 pH 值对色谱峰峰高的影响：

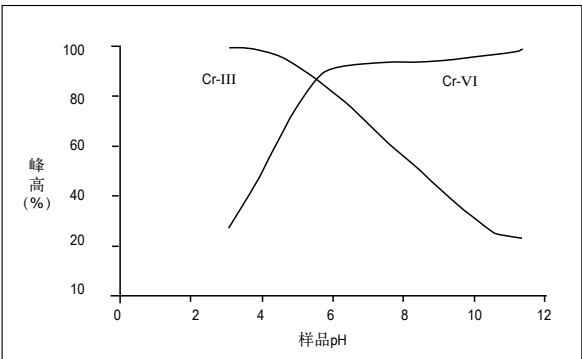


图2-41. 样品pH值对色谱峰峰高的影响

从图中可以看出，为了获得较高的灵敏度和较低的检出限，检测三价铬时将样品pH调至3~4之间最佳，检测六价铬时将样品pH调至9以上为宜。

饮用水、地下水和工业废水中三价铬的测定较为简单，在常见阳离子分离柱上都能得到很好的分离。

饮用水、地下水和工业废水中六价铬的测定：阴离子交换分离，硫酸铵/氢氧化铵为淋洗液，分离后与柱后衍生剂二苯碳酰二肼（DPC）反应，生成的络合物，于波长530nm处测定，其色谱条件见图2-42（进样量为50 μL时，方法的检测限为1 μg/L。线性范围为1~10000 μg/L）。

样品前处理：

对饮用水、酸雨和空气颗粒物的提取液，地下水和废水样品，应通过0.45 μm的滤膜过滤。地下水、废水和固体废物的提取液，可能含有有机污染物，进样前应通过OnGuard-P柱处理。对六价铬的分析，采样之后应将其PH调至9.0~9.5，以避免六价铬的损失。样品应存放于4℃冰箱，并于24小时内分析。

干扰：

在碱性介质中，若有氧化剂（如 Fe^{3+} ）存在，可能会将三价铬氧化成六价铬；在酸性介质中，若有还原剂存在，可能会将六价铬还原成三价铬。

EPA方法218.6号用高容量阴离子交换柱IonPac AS7，柱后衍生紫外检测。方法用于饮用水，地下水和工业废水中六价铬的测定。进样量为250 μL时，检测限为0.4 μg/L。图2-43为US EPA 标准方法218.6中Cr (VI)的标准溶液色谱图。

- 柱：IonPac NG1 + AS7
- 淋洗液：250mM 硫酸铵
100mM 氢氧化铵
- 流速：1.5 mL/min
- 柱后衍生试剂：2mM 二苯卡巴肼
10% 甲醇
1N 硫酸
- 柱后试剂流速：0.5 mL/min
- 检测：UV/VIS 530 nm

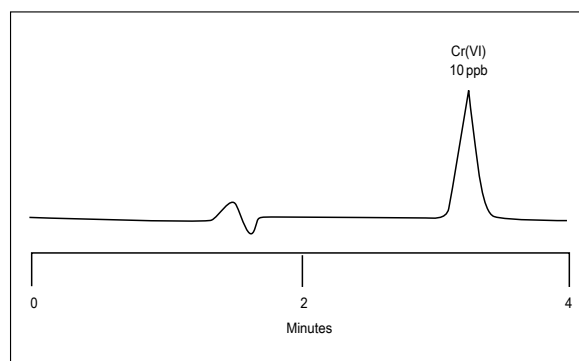


图2-42. IonPac NG1和AS7分离水、废水和固体废弃物提取液中的六价铬

- 分离柱：IonPac AS7
- 淋洗液：250 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
100 mmol/L NH_4OH
- 流速：1.5 mL/min
- 衍生试剂：2 mmol/L 二苯碳酰二肼，
10% CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4
- 检测：UV/VIS 530 nm

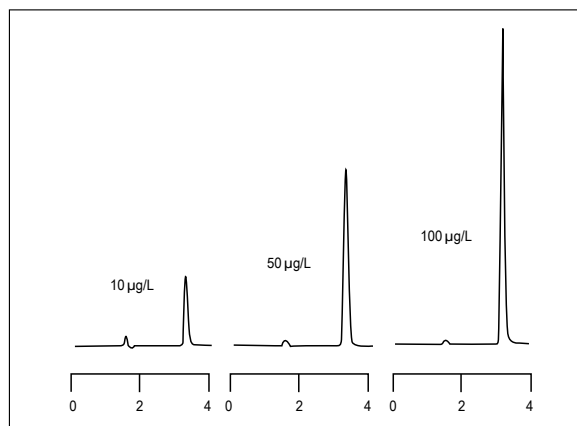


图2-43. Cr (VI)的标准溶液色谱图
(US EPA 标准方法218.6)

戴安在EPA方法218.6的基础上，改用大的进样体积（从250改成1000 μL ）和大的柱后反应管（从375改成750 μL ），较低的淋洗液流速，检出限达0.018 $\mu\text{g/L}$ ，见图2-44。改进的方法完全满足公共卫生组织对饮用水的要求（0.2 $\mu\text{g/L}$ ）（图2-45）。HPLC-CS5可同时测定三价铬和六价铬（图2-46）。

- 柱：IonPac NG1, AS7
- 淋洗液：250mM 硫酸铵
100mM 氢氧化铵
- 流速：1.0 mL/min
- 进样体积：1000 μL
- 柱后衍生试剂：2mM 二苯碳酰二肼（DPC）
10% 甲醇
1N 硫酸
- 反应螺旋管体积：750 μL
- 检测器：UV/Vis（530nm）
- 样品：硅谷自来水

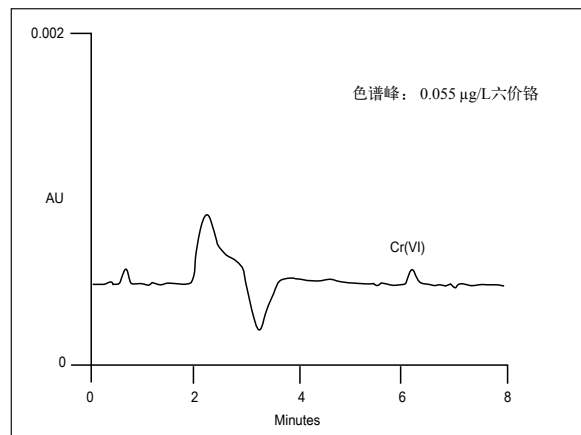


图2-44. EPA方法218.6最佳条件下，NG1和AS7分离饮用水中的六价铬

- 柱：IonPac NG1, AS7
- 淋洗液：250mM 硫酸铵
100mM 氢氧化铵
- 流速：1.0 mL/min
- 进样体积：1000 μL
- 柱后衍生试剂：2mM 二苯碳酰二肼（DPC）
10% 甲醇
1N 硫酸
- 反应螺旋管体积：750 μL
- 检测器：UV/Vis（530nm）
- 样品：硅谷，加州自来水标准加入0.2 $\mu\text{g/L}$ 六价铬

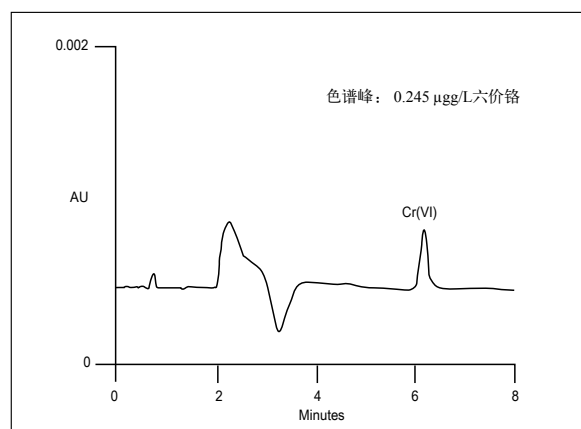


图2-45. EPA方法218.6最佳条件下，AS7分离加州公共卫生级饮用水中的六价铬

- 柱：HPIC-CS5
- 淋洗液：2.0mM PDCA
2.0mM 磷酸氢二钠
10.0mM 碘化钠
50.0mM 乙酸铵
2.8mM 氢氧化锂
- 柱后衍生试剂：2.0mM 二苯碳酰二肼（DPC）
10% 甲醇
0.5mM 硫酸
- 检测器：Vis 0.05AU

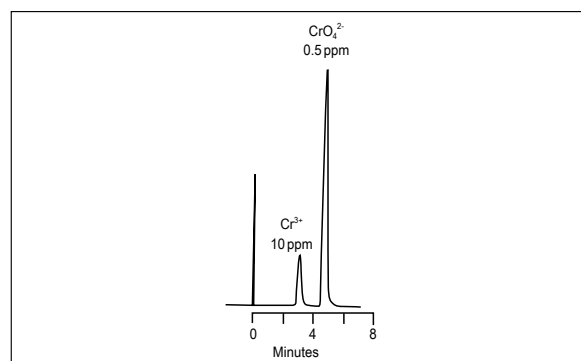


图2-46. HPLC-CS5同时分离三价铬和六价铬

另外，戴安推出的一系列以氢氧化物为淋洗液的阴离子交换分离柱（如AS11，AS11-HC，AS15，AS18，AS19等）均能在梯度条件下，在较短时间将以内铬酸盐形式存在的六价铬，快速洗脱分离。

4. 过渡金属和重金属

离子色谱法分析金属离子时，其突出的优点是可测定元素的不同价态，如二价铁/三价铁，三价铬/六价铬，三价砷/五价砷等，以及一次进样同时分析多元素。离子色谱的在线浓缩和基体消除技术有力地解决了基体干扰和检测灵敏度等关键问题。较典型的方法是用PDCA、草酸等络合剂为淋洗液，阴离子/阳离子交换分离，柱后衍生，光度法检测。典型应用见图2-47~2-52。

- 柱：IonPac CS5，CG5
- 淋洗液：MetPac PDCA淋洗液
- 进样体积：50 μ L
- 流速：1.2 mL/min
- 检测：UV-VIS检测器可见光检测紫外520nm或者530nm处测定

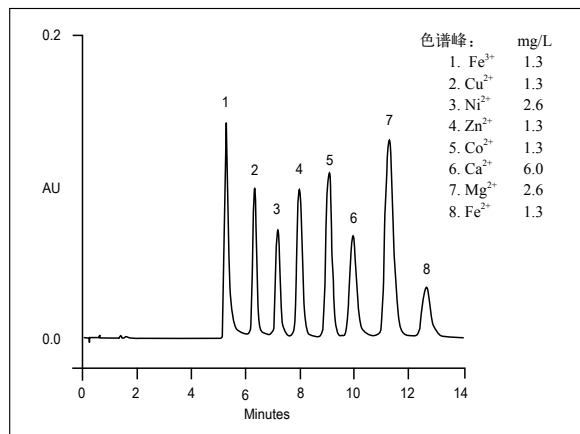


图2-47. PDCA为淋洗液，IonPac CS5A色谱柱分离检测过渡金属离子

- 柱：IonPac CS5，CG5
- 淋洗液：50mM 草酸，95mM氢氧化锂
- 进样体积：50 μ L
- 流速：1.0 mL/min
- 检测：UV-VIS检测器可见光检测紫外520nm或者530nm处测定

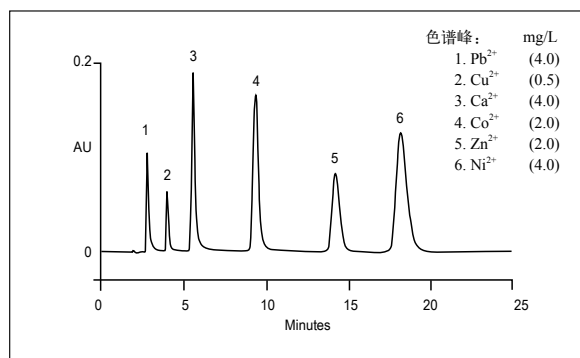


图2-48. 草酸为淋洗液，IonPac CS5A分离检测过渡金属离子

- 柱：IonPac CS5
- 淋洗液：4mM吡啶-2，6-二羧酸
2mM Na_2SO_4
15mM NaCl
pH 4.8（用LiOH）
- 进样体积：50 μ L
- 流速：1.0 mL/min
- 检测：UV-VIS检测器可见光检测紫外520nm或者530nm处测定

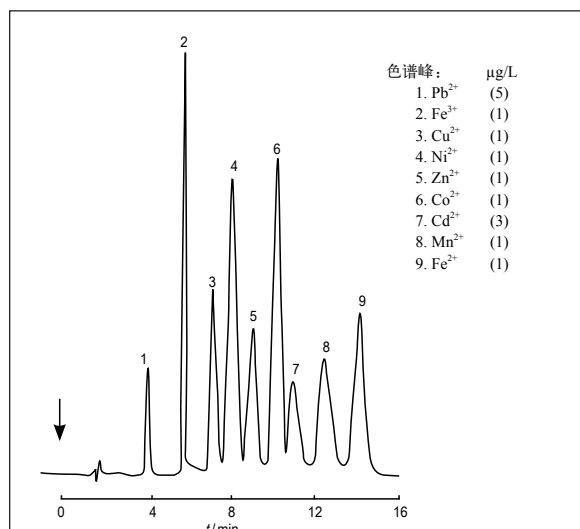


图2-49. IonPac CS5A色谱柱分离九种过渡金属离子

- 柱: IonPac CS2
- 淋洗液: 0.01M草酸
0.0075M柠檬酸
pH 4.2
- 进样体积: 50 μ L
- 流速: 1.0mL/min
- 检测: 柱后与PAR反应之后 于520nm处测定

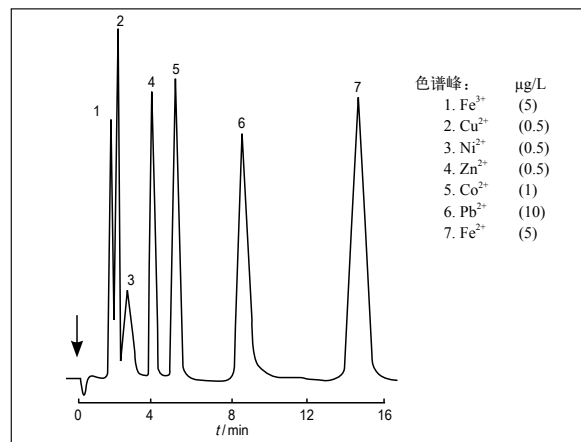


图2-50. 重金属和过渡金属在表面磺化的阳离子交换柱上的分离

- 柱: Sykam LCA AO2
- 淋洗液: 0.1M酒石酸, pH 2.95 (NaOH)
- 进样体积: 100 μ L
- 流速: 2.0mL/min
- 检测: 柱后与PAR和Zn EDTA反应之后 于500nm处测定

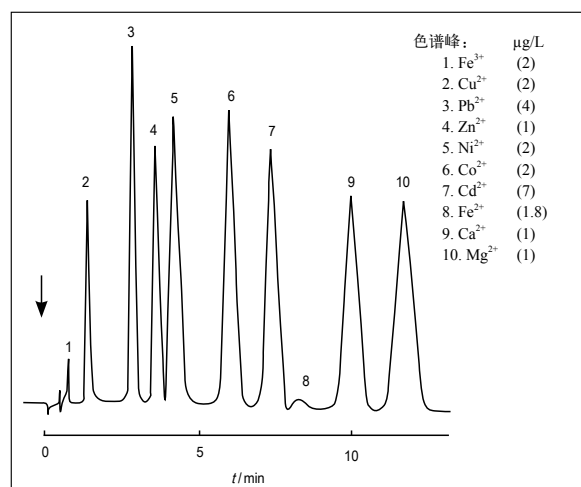


图2-51. 重金属和过渡金属在聚甲基丙烯酸酯阳离子交换柱上的分离

另外, 利用氰根强的络合性, 可在淋洗液中加入氰化物, 在IonPac AS5和IonPac AS11阴离子交换分离柱上能很好的分离过渡金属离子 (图2-52)。

- 柱: (A) IonPac AS5, AG5, 4 \times 250mm
(B) IonPac AS11, AG11, 2 \times 250mm
- 淋洗液: (1) 20mM NaOH/150mM NaCN
(2) 20mM NaOH/300mM NaClO₄
(3) 20mM NaOH
梯度在18分钟内从10/10/80到10/45/45
- 流速: (A) 1.0mL/min
(B) 0.25 mL/min
- 温度: 30℃
- 进样体积: (A) 100 μ L
(B) 25 μ L
- 检测: 215nm

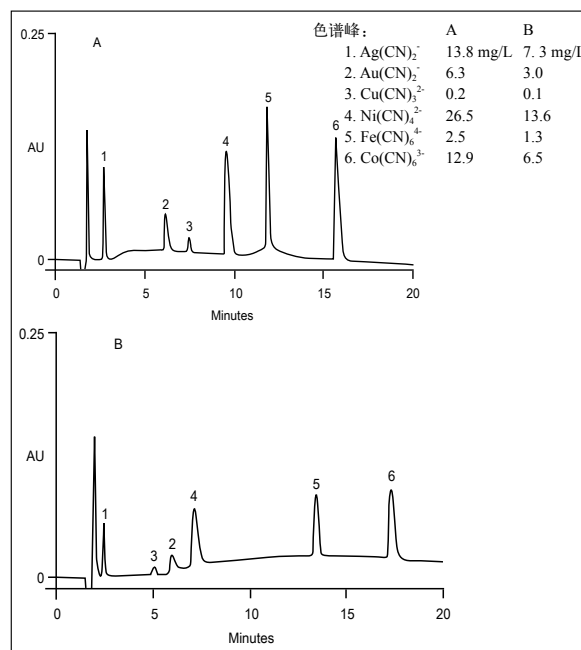


图2-52. 金属氰化物在IonPac AS5和AS11上的分离比较

第三部分 离子色谱在电子、化工、石化和公安系统等领域中的应用

一、化妆品的检测

1. 化妆品中亚硝酸盐

化妆品中的营养组分通过皮肤渗透作用直接参与了皮肤中细胞的新陈代谢活动，以达到美容养颜的目的。亚硝酸盐具有良好的防腐杀菌作用，在工业生产中常被用作防腐剂。然而，亚硝酸盐易与胺类物质生成亚硝胺，对人体健康具有致癌、致畸和致突变等潜在危害性。为此，《化妆品卫生规范》（2007版）明确规定化妆品中禁止添加无机亚硝酸盐（亚硝酸钠除外）。以亚硝酸钠作为防锈剂时，其用量不得超过0.2%，且不能与仲链胺、叔链胺或其他可形成亚硝胺的物质混用。GB/T 24800.13-2009中推荐用离子色谱法检测、监控化妆品中亚硝酸盐的含量。

根据化妆品试样的水溶性差异，可将化妆品分为水溶性和水不溶性（包括与水能形成乳液的试样）两大类。两类化妆品的样品前处理略有不同。

- 对于水溶性化妆品试样：准确称取化妆品试样2.0 g（精确到0.001 g），加入50 ml超纯水，涡旋振荡1 min，加超纯水定容至100 ml，依次通过0.22 μm 尼龙膜、OnGuard II RP（1.0 cc）柱，弃去初始3 ml，收集余后2 ml滤液待测；
- 对于水不溶性化妆品试样（如膏、霜类等）：准确称取化妆品试样2.0 g（精确到0.001 g），加色谱纯乙腈定容至10 ml，涡旋振荡1 min，于6000 r/min离心20 min，取上清液1.0 ml加超纯水定容至10 ml，摇匀，依次通过0.22 μm 尼龙膜、OnGuard II RP柱（1.0 cc），弃去初始3 mL，收集余后2 ml滤液待测；

待测滤液推荐采用如下色谱条件进行检测：

- 色谱柱：IonPac AS22 + IonPac AG22
- 淋洗液：4.5 mmol/L Na_2CO_3 + 1.4 mmol/L NaHCO_3 ；
- 流速：1.0 mL/min
- 柱温：30℃
- 抑制器：ASRS 300（或ASRS ULTRA II）连续自动再生膜阴离子抑制器，外接水模式抑制；或选用AMMS 300阴离子微膜抑制器，外接酸模式抑制
- 进样体积：100 μL

在此实验条件下，典型样品分离检测谱图如图3-1和3-2所示。

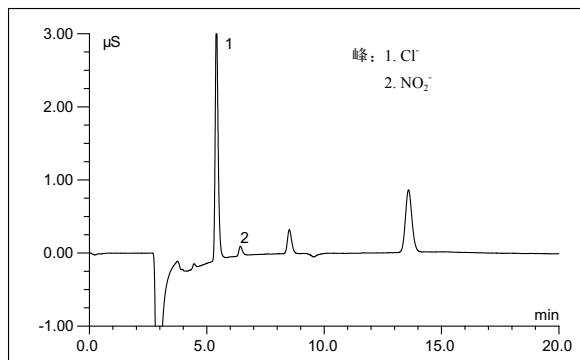


图3-1. 某品牌护手霜样品中亚硝酸盐的分离检测谱图

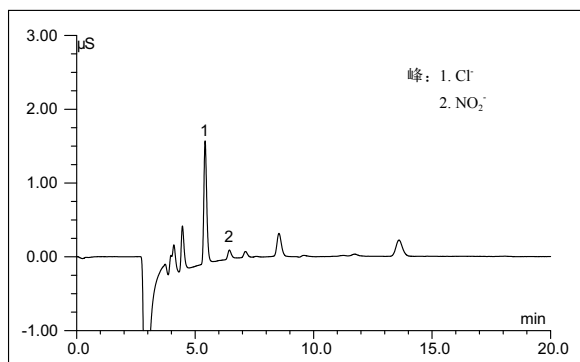


图3-2. 某品牌润肤乳样品中亚硝酸盐的分离检测谱图

2. 化妆品中溴酸盐

因溴酸钾对眼睛、皮肤和粘膜有刺激性,《化妆品卫生规范》(2007版)中明令禁止添加。目前,鲜有文献报道化妆品中溴酸盐的检测方法。

为避免化妆品中潜在的干扰物质对溴酸盐的分离检测产生影响,推荐选用选择性更强的柱后衍生-离子色谱法检测化妆品中溴酸盐的含量,其检测原理是碘化钾在线反应生成的氢碘酸与柱后淋洗液中的溴酸盐反应生成三碘阴离子(I_3^-),在352nm有强烈的吸收。因为柱后反应试剂HI在线生成并立即使用,所以可以保证试剂的纯度和稳定性。

化妆品中溴酸盐检测,样品前处理步骤与“化妆品中亚硝酸的检测”部分相同,亦以水溶性样品和水不溶性样品对应不同的前处理措施。

推荐色谱条件如下:

- 色谱柱: IonPac AS23 + IonPac AG23;
- 淋洗液: 4.5mmol/L Na_2CO_3 + 0.8mmol/L $NaHCO_3$;
- 流速: 1.0ml/min
- 柱后衍生试剂: 43.1 g碘化钾溶解于500 mL水中,加入215加入于2.0 M钼酸铵溶液,稀释至1 L
- 流速: 0.4mL/min
- 柱后衍生反应温度: 80℃
- 抑制器: AMMS 300阴离子微膜抑制器
- 进样体积: 200 μ L
- 检测波长: 352nm

在此实验条件下,典型样品分离检测谱图如图3-3及3-4所示:

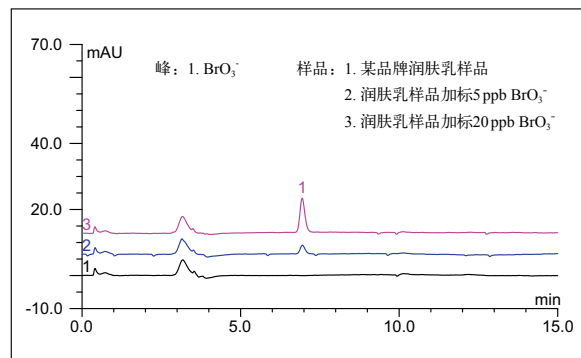


图3-3. 润肤乳及加标样品中溴酸盐的分离检测谱图

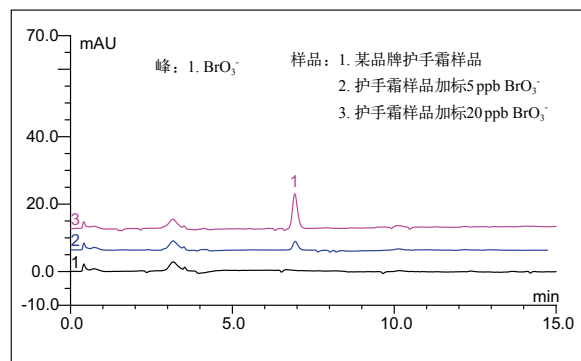


图3-4. 护手霜及加标样品中溴酸盐的分离检测谱图

3. 化妆品中巯基乙酸

巯基乙酸广泛用于卷发、烫发和脱毛化妆品中。据报道，当皮肤接触巯基乙酸并吸收后可损伤人体的肝、肾，并对细胞有致突变作用，因此检测巯基乙酸是化妆品卫生监督的一项指标。2007版化妆品卫生规范中，指定用离子色谱法测定巯基乙酸。

前处理方法：准确称取样品约0.5 g（准确至0.2 mg）于100.0 mL具塞比色管中，加水至刻度，旋涡振荡器振摇均匀，超声波清洗器提取20 min，加入三氯甲烷2 mL，轻轻振荡，静置（去除脂溶性物质）。取适量样品于14,000 rpm离心15 min，上清液过0.45 μ m滤膜后作待测样液。

测试条件：使用亲水性比较好的柱子，例如AS11-HC，AS16，AS19均可。建议使用IonPac AS19，31 mM NaOH淋洗，拖尾略有改善。抑制型电导检测，外加水模式。七种阴离子与巯基乙酸标准品的分离谱图及典型样品分离谱图如图3-5及3-6所示：

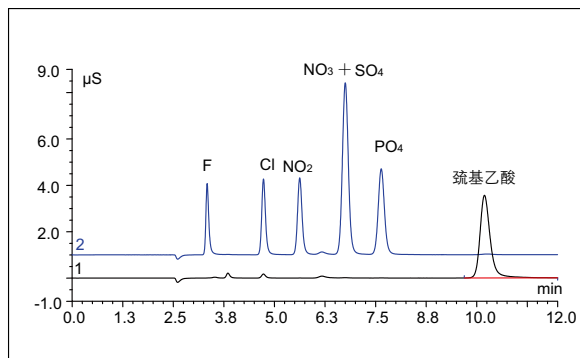


图3-5. 七种阴离子与巯基乙酸分离谱图
(巯基乙酸浓度为50 ppm)

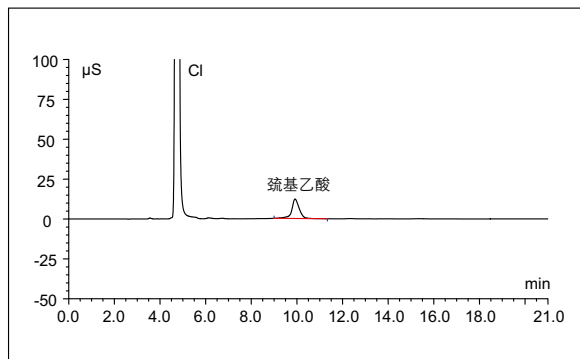


图3-6. 典型样品巯基乙酸图谱（浓度为50 ppm）

4. 化妆品中 α -羟基酸

α -羟基酸具有抗氧化、防老化、除皱、去死皮和调节皮肤表面PH值的功效，在化妆品中广泛应用。但 α -羟基酸也对皮肤有刺激作用，化妆品规范中规定含量不超过6%。2007版化妆品卫生规范中规定可以使用排斥型离子色谱测试化妆品中的 α -羟基酸，且没有液相中常见有机物的干扰。

前处理步骤：称约0.5 g样品，加入 5 mM H_2SO_4 至10 mL（酸性有助于打破乳液状态）。摇匀后超声提取20 min，1万转离心20分钟，取上清液稀释5倍，依次通过0.22 μ m滤膜、OnGuard RP（除去残余有机物）、OnGuard Na（除去重金属），进样测试。

分析条件：

- 色谱柱：IonPac ICE-AS6分析柱
- 淋洗液：1.00 mM七氟丁酸，
- 流速：1.0 mL/min
- 抑制器：AMMS ICE，再生液为5 mM TBAOH，
- 再生液流速：2.0 mL/min

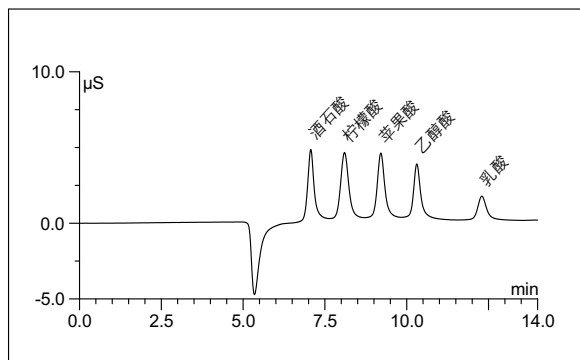


图3-7. 标准品分离谱图（浓度均为50 ppm）

五种 α -羟基酸标准品的分离图谱及典型样品分离谱图如图3-7及3-8所示：

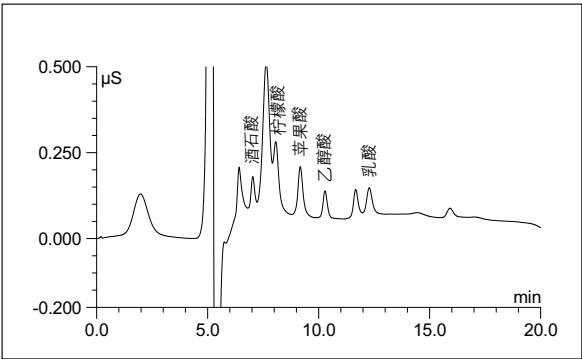


图3-8. 实际样品图谱

5. 化妆品中硼酸盐

硼酸及其盐因为具有防腐抑菌作用而被广泛添加于化妆品中，如被人体吸入（尤其是儿童）或经皮肤创面吸收，可诱发急性中毒。为此，《化妆品卫生规范》（2007版）对各类化妆品中硼酸及其盐的含量进行了严格限定，最高不超过18%，且不得添加于三岁以下儿童使用的产品中。

《化妆品卫生规范》（2007版）中推荐以甲亚胺-H比色法监测化妆品中硼酸盐的含量，亦有文献报道用姜黄素分光光度法检测化妆品中硼酸盐的含量。与现代仪器分析相比，比色法操作较为繁琐，不同操作人员之间、不同实验室之间检测结果差异明显，且会导致假阳性。离子色谱-抑制电导检测方法可以实现化妆品试样中硼酸盐的快速检测，检测结果重复性较好，精度较高。

化妆品中硼酸盐的检测，样品前处理步骤与“化妆品中亚硝酸的检测”部分相同，亦以水溶性样品和水不溶

性样品对应不同的前处理措施。

推荐色谱条件如下：

- 色谱柱：IonPac ICE-borate（9×250 mm）
- 淋洗液：3 mmol/L MSA/60 mmol/L 甘露醇
- 流速：1.0 mL/min
- 抑制器：AMMS-ICE II（4-mm），外接25 mmol/L 四甲基氢氧化铵和15 mmol/L 甘露醇溶液抑制
- 进样体积：25 μ L
- 检测器：电导检测器

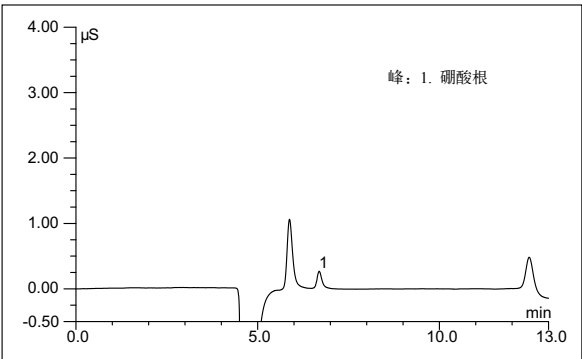


图3-9. 某品牌爽身粉中硼酸盐的分离检测谱图

在此实验条件下，典型样品分离检测谱图如图3-9所示：

二、浓酸中痕量阴离子的检测

1. 冰醋酸中的碘离子

醋酸是一种重要的基本有机化工原料。醋酸及其衍生物广泛应用于化工、农药、医药、印染、电子及食品等行业。在醋酸生产过程中常加入碘烷烃作助催化剂，这就在醋酸产品中引入碘化物。而在用醋酸生产后序的下游产品时，碘化物常使贵金属等催化剂中毒失活，带来巨大损失，因此醋酸合成后需要经过脱碘，并且严格监测醋酸中总碘的含量。经过脱碘后，醋酸产品中的碘化物含量一般在0~200 µg/L之间。碘化物的种类除了碘烷烃等有机碘外，还有氢碘酸等无机碘离子存在。

实验和研究表明，测定工业醋酸中痕量碘离子的有效方法是离子色谱—脉冲安培检测（IC-PAD）法。样品直接进样分析，13 min内可将碘离子等度淋洗，具有简单、易于操作和灵敏度高的特点。图3-10为IonPac AS11色谱柱分析冰醋酸中碘离子的谱图。

本方法操作简便安全，样品无需处理，可直接进样。重现性较好，可以很好地实现冰醋酸中低含量（几个µg/L级）碘离子测定。但是需要注意，碘离子极易被氧化，需避光保存。

色谱条件：

- 色谱柱：IonPac AS11分析柱（4mm × 250mm）
- 淋洗液：150mM HNO₃，1.00mL/min等度淋洗
- 检测器：脉冲安培检测器，Ag工作电极
- 手动进样，500 µL

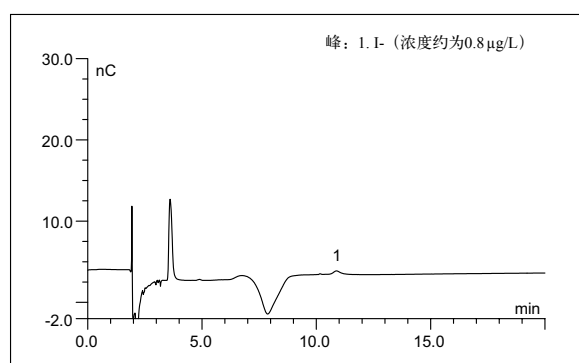


图3-10. IonPac AS11分析冰醋酸样品中的碘离子

2. 冰醋酸中的阴离子

冰醋酸的纯度、洁净度对下游产品的成品率、电性能及可靠性都有十分重要的影响，要求其中的阴离子如氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子的含量要低。因此，冰醋酸中这些痕量杂质阴离子的检测就非常重要。通常采用的化学法很难得到准确结果，离子色谱法是根据离子交换的原理，由于被测阴离子水合离子半径和所带电荷不同而在分离柱上得到分离，然后经过抑制柱去除洗脱液的导电性，采用电导检测器测定Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等离子。采用离子色谱阀切换技术，将冰醋酸中的痕量杂质阴离子用离子排斥柱从醋酸中分离出来，再将分离收集的组分通过离子交换浓缩柱进行浓缩，经电导检测器测出各离子浓度。该方法样品前处理简单，称取一定量的醋酸，按1:1用去离子水稀释。在选定的色谱条件下，通过稀释标准工作溶液，至少配制三种浓度的标准曲线溶液，使用标准添加法，测定样品中的杂质阴离子。某冰醋酸样品中阴离子的分离谱图如图3-11所示。高浓度醋酸根的存在不影响痕量杂质离子的测定。

色谱条件：

- 色谱柱：预分离柱IonPac ICE AS1 9mm
- 捕获柱ATC-HC 9mm，
- 浓缩柱 IonPac AG 11-HC 4mm
- 保护柱IonPac AG19 4mm
- 分析柱IonPac AS19 4mm
- 淋洗液：ICE-AS1：H₂O，0.5 mL/min
- 分析柱：KOH，1 mL/min；
- 梯度：0-20 min，8 mM；20-50 min，8-40 mM；50-55 min，40 mM；55-60 min，8 mM。
- 检测：ASRS 4mm，外接水电抑制

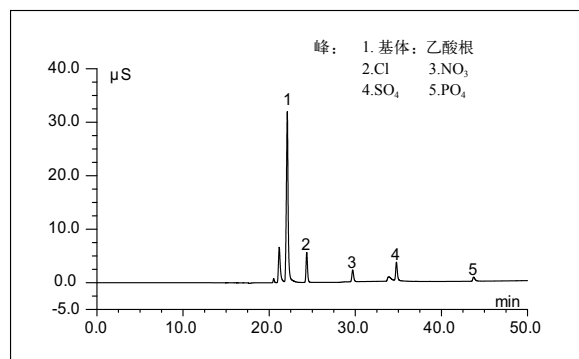


图3-11. 醋酸样品中阴离子分离谱图

3. 冰醋酸中的总碘

冰醋酸中总碘的测定，需要进行燃烧，把醋酸中各种形态的碘化物转换为无机碘，经合适的吸收液吸收后转化为碘离子，再通过离子色谱进行分析。

前处理：精密移取500 μL 液体样品，置于AQF-100燃烧裂解管式炉中燃烧，以5 mL水合肼溶液（120 mg/L）吸收，最后用去离子水定容，混匀后进样分析。图3-12为IonPac AS11色谱柱分析冰醋酸中总碘的谱图。

燃烧裂解管式炉对醋酸样品进行燃烧、吸收前处理，大体积进样，安培检测离子色谱法对样品中总碘进行检测，简单方便，检出限低，可以很好地对醋酸样品中总碘元素进行准确定量分析。

色谱条件：

- 色谱柱：IonPac AS11分析柱（4 mm \times 250 mm）
- 淋洗液：150 mM HNO_3 ，1.00 mL/min等度淋洗
- 检测器：脉冲安培检测器Ag工作电极
- 手动进样，500 μL （当碘离子的含量更低时可1000 μL 进样）

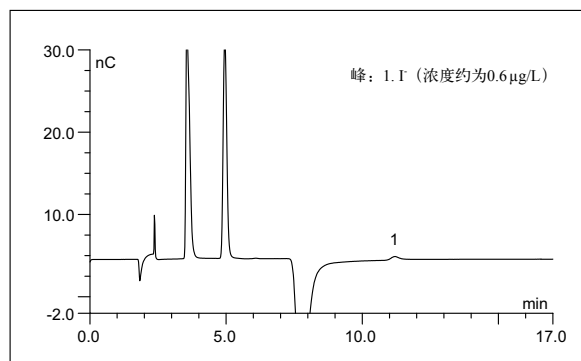


图3-12. IonPac AS11分析冰醋酸样品中的总碘

4. 浓磷酸中的阴离子

半导体行业硅片制造中经常使用浓磷酸或氢氟酸刻蚀，对磷酸、氢氟酸等高纯试剂中的阴离子含量有明确的规定，其中氯离子、硫酸根、硝酸根的限量分别为1000 $\mu\text{g/L}$ 、8000 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 。当在85%（W/W）的磷酸中检测0.1 mg/L的氯离子时，氯离子与磷酸根浓度比为1:10⁶。如果将样品稀释，可以减弱其他高浓度离子对检测结果的干扰，但是有可能造成痕量的杂质离子无法被检测出来。

为了解决这一难题，我们推出了一个便捷可靠的检测模式：先使用IonPac ICE-AS6离子排斥柱将痕量阴离子与大量磷酸分离，再用浓缩富集柱将痕量阴离子富集，最后采用阴离子分离柱分离测定阴离子。图3-13为IonPac AS11-HC色谱柱分析加标浓磷酸中阴离子的谱图（参考戴安资料TN44）。

色谱条件：

- IonPac AS11-HC分析柱，250 \times 2 mm及其保护柱
- IonPac ICE-AS6，250 \times 9 mm
- IonPac ATC-HC，75 \times 9 mm
- IonPac AG15，50 \times 4 mm
- ASRS ULTRA 300 4 mm，外接水电化学再生抑制
- IC分离部分：0.25 mL/min，KOH梯度淋洗
- ICE预分离部分：0.5 mL/min， H_2O 作为淋洗液
- 手动进样，200 μL

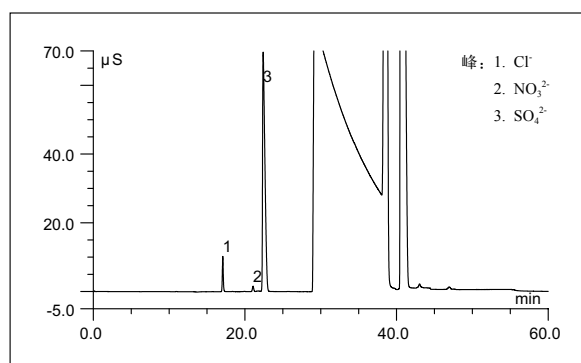


图3-13. IonPac AS11-HC色谱柱分析浓磷酸中阴离子的谱图

5. 浓氢氟酸中的阴离子

半导体行业硅片制造中经常使用氢氟酸刻蚀，这一行业对氢氟酸等高纯试剂中的阴离子含量有严格的要求，多为几个mg/L。本方法先用IonPac ICE-AS1离子排斥柱将痕量阴离子与大量氢氟酸分离，再用浓缩富集柱将痕量阴离子富集，最后采用阴离子分离柱分离测定阴离子。图3-14为IonPac AS 9-HC色谱柱分析氢氟酸中阴离子的谱图（戴安资料TN45）。

采用阀切换技术，样品经ICE-AS1柱预分离，将待测痕量阴离子富集于浓缩柱上，而高浓度的氟离子大部份经阀切换后流入废液管路，再用淋洗液将富集柱上的阴离子洗脱下来，即可避免高浓度氟离子的干扰。

色谱条件：

- IonPac ICE-AS1，预分离250×9mm
ATC-HC捕获柱，75×9mm
IonPac AG11-HC 浓缩柱 50×4mm
IonPac AS9-HC (250×4mm) 分析柱及其保护柱
- ASRS 300 4mm，电化学自再生抑制
- ICE-AS1预分离：H₂O，等度洗脱，0.55 mL/min
- 样品分离：9.0mM Na₂CO₃，等度淋洗 1.0mL/min
- 手动进样，1000 μL

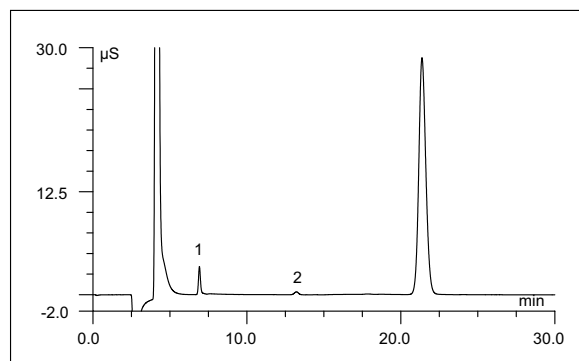


图3-14. IonPac AS 9 HC色谱柱分析氢氟酸中阴离子的谱图
1. Cl⁻ 2. NO₃²⁻

三、石油化工应用

水是保障工业生产正常运行的重要资源，被广泛用于冷却、清洗、提供蒸汽等，水中的腐蚀性和非腐蚀性离子的存在，对于工业生产是一个潜在的隐患，如何鉴别和排除腐蚀性侵入的来源和原因，最大化地延长软化水装置和脱矿物质装置的使用寿命，维持中性离子的阴阳离子的平衡，减少生产设备由于水蒸气的腐蚀、锅炉管的故障导致的设备停工，维持企业连续、良好生产运行，是大多数工业企业所面临的问题。

1. 工业用水分析

1.1 阴离子分析

1.1.1 工业用水中的常见阴离子

水中的一些阴离子（如氟、氯、溴、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐）对金属输送管道或容器具有较强的腐蚀性，还可与金属离子形成不溶或微溶性盐，附着于输送管道或容器内壁形成污垢，影响使用安全。

采用电导检测离子色谱法可一次对多种阴离子进行同时检测。样品经0.45 μm水性滤膜过滤后，进样测定。

推荐色谱条件如下：

- 色谱柱：IonPac AS20分离柱（4×250mm）与
IonPac AG20保护柱（4×50mm）
- 淋洗液：23.3mM NaOH
- 流速：1.0mL/min
- 抑制器：ASRS 300（4-mm）
- 进样体积：25 μL
- 检测器：电导检测器

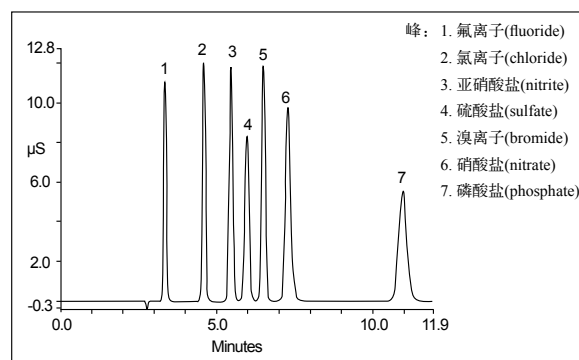


图3-15. 水中七种阴离子的色谱图

在此试验条件下，部分样品分离检测谱图如图3-15所示：

1.1.2 碘化物、硫氰酸盐及硫代硫酸盐

一般情况下，溶质的电荷数越大，保留越强；极化程度越强，保留越强。对于易极化离子（如 I^- 、 SCN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ）的检测，戴安的强亲水性分离柱AS16，对于易极化离子具有良好的色谱峰型和分离度。样品经 $0.45\mu\text{m}$ 水性滤膜过滤后，进样测定。

推荐色谱条件如下：

- 色谱柱：IonPac AS16分离柱（ $4\times 250\text{mm}$ ）与 IonPac AG16保护柱（ $4\times 50\text{mm}$ ）
- 淋洗液：35 mM KOH
- 流速：1.0 mL/min
- 抑制器：ASRS 300（4-mm）
- 进样体积：25 μL
- 检测器：电导检测器

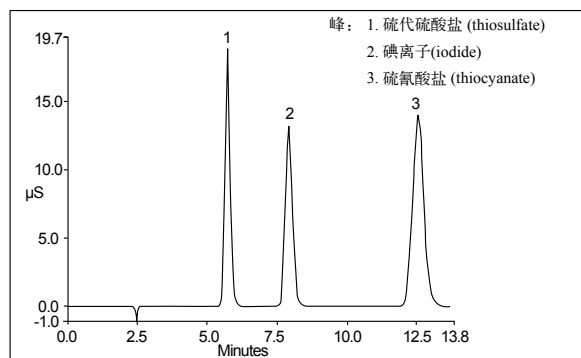


图3-16. 水中碘离子、硫氰酸盐和硫代硫酸盐的分析谱图

1.1.3 卤化物

水质中的卤化物是工业用水中常规控制项目。样品经 $0.45\mu\text{m}$ 水性滤膜过滤后，进样测定。

推荐色谱条件如下：

- 色谱柱：IonPac AS 22分离柱（ $4\times 250\text{mm}$ ）与 IonPac AG 22保护柱（ $4\times 50\text{mm}$ ）
- 淋洗液：4.5 mM Na_2CO_3 /1.4 mM NaHCO_3
- 流速：1.0 mL/min
- 抑制器：ASRS 300（4-mm）
- 进样体积：25 μL
- 检测器：电导检测器

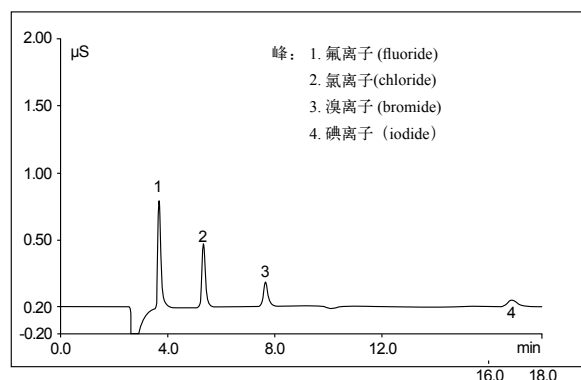


图3-17. 水中四种卤化物的测定谱图

1.2 阳离子分析

1.2.1 碱、碱土金属及铵的同时检测

碱金属（ Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ）、碱土金属（ Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ）及铵（ NH_4^+ ）是工业用水常规控制项目。样品经 $0.45\mu\text{m}$ 水性滤膜过滤后，进样测定。

推荐色谱条件如下：

- 色谱柱：IonPac CS 12A分离柱（ $4\times 250\text{mm}$ ）与 IonPac CG 12A保护柱（ $4\times 50\text{mm}$ ）
- 淋洗液：梯度淋洗
0-10 min 16 mN H_2SO_4
10.1-20 min 40 mN H_2SO_4
- 流速：1.0 mL/min
- 抑制器：CSRS 300（4-mm）
- 进样体积：25 μL
- 检测器：电导检测器

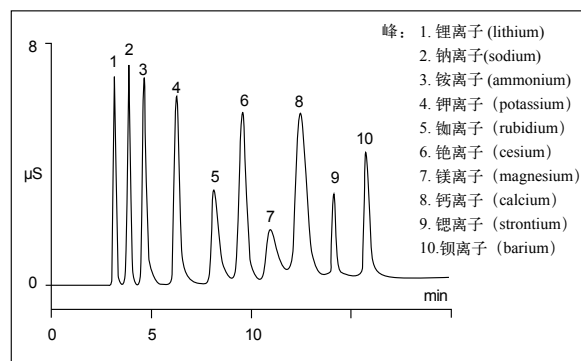


图3-18. 水中十种阳离子的色谱图

在此试验条件下，部分样品分离检测谱图如图3-18所示：

1.2.2 高钠样品中的铵

铵根离子的检测一直以来是检测的难点，离子色谱对阳离子分析的突出贡献之一是对铵离子 (NH_4^+) 的灵敏分析，随着高容量阳离子分析的出现，对于高钠盐溶液中的铵离子 (NH_4^+) 已经得到了很好的解决。样品经 $0.45\mu\text{m}$ 水性滤膜过滤后，进样测定。

推荐色谱条件如下：

- 色谱柱：IonPac CS 16分离柱 ($5 \times 250\text{mm}$) 与 IonPac CG 16保护柱 ($5 \times 50\text{mm}$)
- 淋洗液：25mM MSA
- 流速：1.0mL/min
- 抑制器：CSRS 300 (4-mm)
- 进样体积：25 μL
- 检测器：电导检测器

在此试验条件下，部分样品分离检测谱图如图3-19所示：

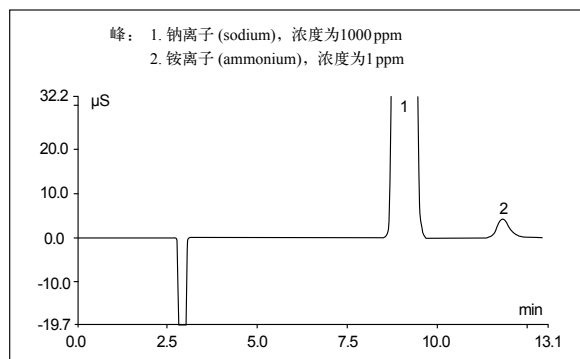


图3-19. 高钠盐溶液中铵离子 (NH_4^+) 的测定

1.2.3 炼油厂废水中二甘醇胺的检测

废水样品依次经 $0.45\mu\text{m}$ 水性滤膜、RP柱后，进样测定。

推荐色谱条件如下：

- 色谱柱：IonPac CS 16分离柱 ($5 \times 250\text{mm}$) 与 IonPac CG 16保护柱 ($5 \times 50\text{mm}$)
- 淋洗液：22mM MSA
- 流速：1.0mL/min
- 抑制器：CSRS 300 (4-mm)
- 进样体积：25 μL
- 检测器：电导检测器

在此试验条件下，部分样品分离检测谱图如图3-20所示：

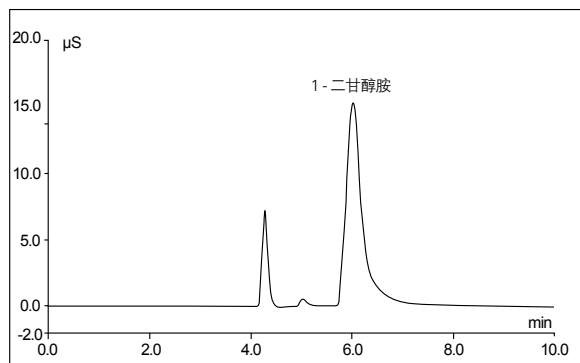


图3-20. 废水中二甘醇胺的测定

2. 油田水分析

油田水是油田区域内与石油、天然气伴生在一起的水体，其矿化度较高，化学组成较饮用水更加复杂，且各化学组分的含量相差悬殊并含有大量不溶性颗粒物、有机物。油田水中各物质的组成含量关系，可以反映出当地油田水的地质特征，对石油开采及地质生态保护具有重要意义。离子色谱法作为现代仪器分析手段之一，可实现试样中多种组分同时分离检测，尤其在元素价态方面的分析研究，为其他仪器分析手段所不能望其项背。SY/T 5523-2006 油田水分析方法中推荐用离子色谱法检测油田水样品中的铵、氟化物、溴化物、氯化物、碘化物、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐等物质。

油田水样品中往往含有一定浓度水平的油脂，这类物质在水溶液中溶解度较低，且与色谱柱固定相之间亲合作用较强，不容易被淋洗液淋洗下来，如果试样不经过合适的预处理就直接进样，将使得色谱柱柱效降低较快。采用离子色谱法分析油田水样品，需根据待测组分的浓度，选择合适的稀释倍数，再将稀释液以 $0.22\mu\text{m}$ 尼龙过滤膜、OnGuard II RP 柱处理后，方可上机测定。若样品中含有重金属、过渡金属离子，在阴离子分析过程中，还需将样品以 OnGuard II Na 进行处理。

2.1 油田水中的阴离子

油田水中的酸根离子（阴离子），尤其是卤素阴离子对采油设备管路具有较强的腐蚀性，通过监控其含量可以掌握管道被腐蚀的情况，以助于及时消除安全隐患。图3-21显示了离子色谱对无机阴离子及有机酸根离子的分离检测。

色谱条件：

- 色谱柱：IonPac AS15 + IonPac AG15；
- 淋洗液：KOH溶液梯度淋洗；
- 流速：1.0ml/min；
- 抑制器：ASRS ULTRA II；
- 进样体积：25 μ L。

此外，为减缓采油设备管路中的结垢现象，需要添加一定量的阻垢剂，如多聚磷酸盐。但阻垢剂添加过量可能导致水体污染，因此，其含量必须得到有效监控。图3-22显示了离子色谱对磷酸盐及多聚磷酸盐（P1~P60）的分离检测。

色谱条件：

- 色谱柱：IonPac AS16 (2 \times 250 mm) + IonPac AG16 (2 \times 50 mm)
- 淋洗液：NaOH溶液梯度淋洗
- 流速：0.25 ml/min
- 抑制器：ASRS300，外接水模式抑制
- 进样体积：10 μ L

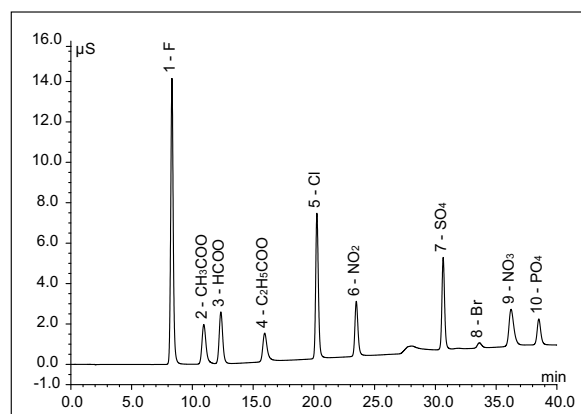


图3-21. 常见无机阴离子及有机酸的分离检测谱图

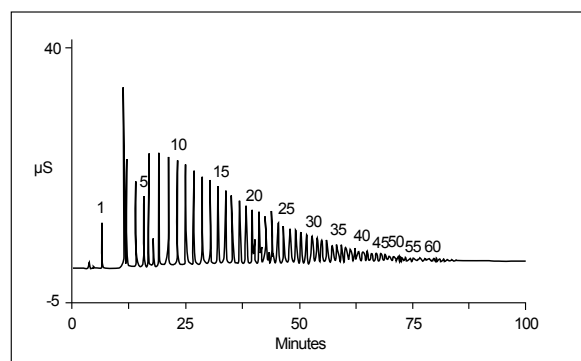


图3-22. 磷酸盐及多聚磷酸盐的分离谱图

2.2 油田水中的阳离子

碱土金属（如：钙离子、镁离子等）在水质中占有相当大的比重，其含量是水质硬度的重要指标。在油田水管路系统中，碱土金属因其含量非常高，在结垢作用中起主导作用。分析检测碱土金属的含量，有利于选择适宜的阻垢剂并控制其添加量。此外，油田水中钠离子和铵根离子的浓度差相当大时，高浓度的钠离子往往会掩盖铵根离子的色谱峰，必须选用高容量阳离子交换柱（如IonPac CS16）才能将其分离。图3-23为某油田水样中碱金属、碱土金属及铵根离子的分离检测谱图。

色谱条件：

- 色谱柱：IonPac CS12A (4 \times 250 mm) + IonPac CG12A (4 \times 50 mm)
- 淋洗液：18mmol/L MSA等度淋洗
- 流速：1.0ml/min
- 抑制器：CSRS300 (4 mm)
- 进样体积：50 μ L。

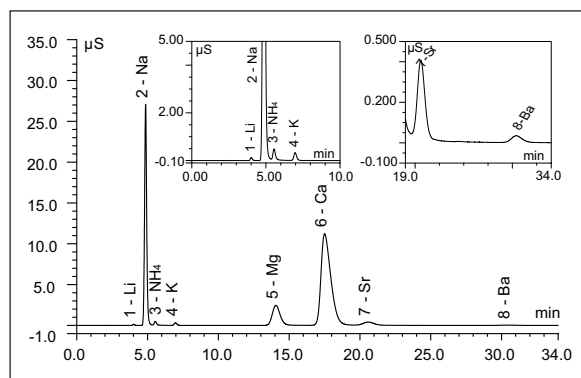


图3-23. 稀释10000倍后的油田水样品中碱金属、碱土金属及铵根离子的分离检测谱图

四、离子色谱在公安系统的应用

1. 爆炸物分析

近年来，国内多次发生硝铵炸药自燃自爆的重大事故。一些不法分子，为提高硝铵炸药的爆轰感度，在硝铵炸药中加入氯酸盐，而此种炸药受热或受震就可能起爆，甚至于散热不良都可能自爆。此类炸药爆炸以后，爆炸残留物的检验中可检出氯酸根离子，这是区别于其它种类硝铵炸药爆炸的一个显著特征。因此，能否对准确测定氯酸根，对事件原因的调查起着至关重要的作用，而离子色谱法应该是氯酸根检测的最佳手段。土壤样品经水振荡浸提后，离心取上清液过滤膜和OnGuard II RP柱后可直接进样，前处理步骤非常简单。硝铵炸药爆炸后的尘土中含有很高浓度的硝酸根，但由于氯酸根和硝酸根分离性能相似，这就给低含量氯酸根测定造成了一定困难。选择使用IonPac AS19柱进行分离，则可解决这个问题，实验发现即使高达3000 mg/L的硝酸根亦不影响低浓度氯酸根的测定，如图3-24所示。

- 分析柱：IonPac AS 19 分离柱(4 × 250 mm)与 IonPac AG 19保护柱(4 × 50 mm)
- 淋洗液（EG产生）：0~15 min，9~55 mmol/L；
15.1~20 min，9 mmol/L
- 流速：1.00 mL/min
- 柱箱温度：30 ℃
- 进样体积：25 μL
- 检测方式：抑制型电导，ASRS ULTRA II 4mm，自循环模式

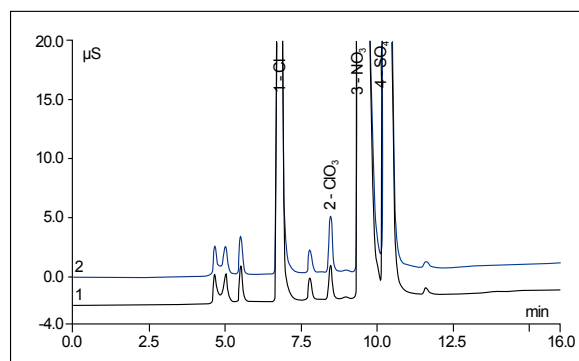


图3-24. 爆炸案尘土样品色谱图

- 样品：1. 尘土样；
2. 样品加入氯酸根标准2 mg/L

2. 有毒物质分析

2.1 水中氰根的检测

水中无机氰化物通常包括简单氰化物和络合氰化物两类。简单氰化物易溶于水、毒性大；络合氰化物毒性虽然比简单氰化物小，但其在水体中受pH值、水温和光照影响，离解为毒性强的简单氰化物。氰化物进入人体后，主要与高铁细胞色素氧化酶结合，生成氰化高铁细胞色素氧化酶而失去传递氧的作用，引起组织缺氧窒息。其代谢产物硫氰酸盐还会干扰甲状腺碘的摄取。水中的氰化物主要来源于工业污染，如炼钢厂、金属加工厂、塑料厂及化肥厂等排放的废物。特别是在一些发展中国家，饮用水里有时也含氰化物，我国《生活饮用水卫生标准》规定的总氰化物限量为0.05 mg/L。

我们采用一次性铂工作电极和新优化波形PAD方法测定了饮用水和废水中的总氰化物。样品在分析前经过酸蒸馏，再用1 mol/L NaOH溶液吸收后再稀释至250 mmol/L。相比较于传统的银电极检测方案，离子排斥-脉冲安培检测具有比较明显的两个优势：一可保证硫化物在氰化物后出峰，从而高浓度硫化物也不影响电极稳定性；二来样品中含有高浓度氯化物和硫酸盐属于强酸型阴离子在排斥柱上没有保留，从而不会干扰氰根的测定。氰化物在一些怀疑投毒案件中最常使用，因而准确测定水、食品等案件现场提取物中氰化物含量对于案件定性等有至关重要的作用（戴安资料AN227）。图3-25为中性和碱性条件下水样及标准溶液的色谱图。

表3-1. 氰根测定（铂电极）的电位波形

时间	电位	积分
0.00	+ 0.30	
0.31	+ 0.30	
0.32	+ 1.15	
0.64	+ 1.15	开始
0.66	+ 1.15	结束
0.67	- 0.30	
1.06	- 0.30	
1.07	+ 0.30	

- 分析柱：IonPac ICE-AG1 (4mm)；
IonPac ICE-AS1 (4mm)；
- 淋洗液：50mM甲基磺酸
- 流速：0.20mL/min；
- 柱箱温度：30℃；
- 进样体积：50μL；
- 检测方式：一次性铂电极，AgCl参比模式，脉冲安培检测，电位波形见表。

峰表：1,3,4, 未知峰；2, 氰根；

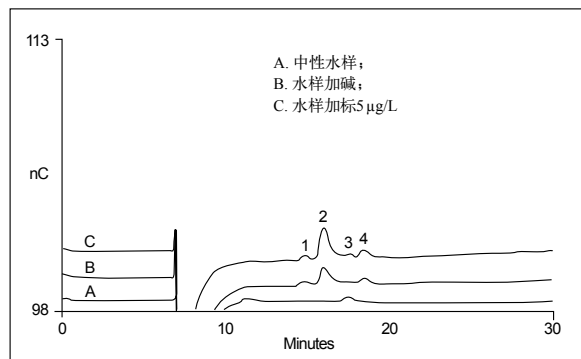


图3-25. 样品及样品加碱和加标对比谱图

五、其它

1. 混凝土外加剂中的氯离子

外加剂中氯离子的含量影响混凝土的耐久性和钢筋的抗锈蚀能力，离子色谱能有效检测外加剂中的氯离子含量。将样品稀释适当倍数，经RP柱过滤，除去其中的有机物对分析柱的影响，再经0.45μm滤膜过滤后进样分析。图3-26为IonPac AS 23色谱柱分析外加剂中氯离子的谱图。

色谱条件：

- 分析柱：IonPac AS23分析柱，250×4mm，及其保护柱
- 流动相：4.5 mM Na_2CO_3 /0.8 mM NaHCO_3 ，等度淋洗，
- 流速：1.0mL/min
- 抑制器：AMMS 300 4mm，外接酸抑制
- 进样体积：25μL

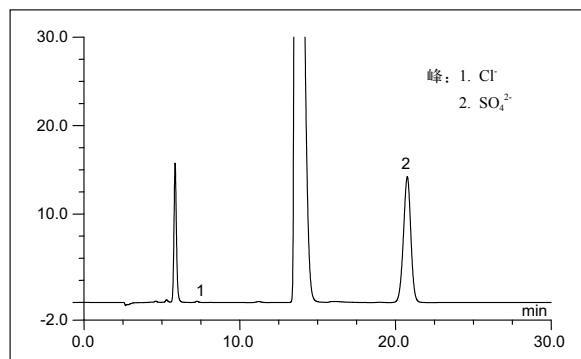


图3-26. IonPac AS 23色谱柱分析外加剂中氯离子的谱图

2. 工业循环冷却水中的氟氯磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根

GBT 14642-2009新版的工业循环冷却水及锅炉水中氟氯磷酸根亚硝酸根硝酸根和硫酸根的测定与1993版一样使用离子色谱法。只是随着离子色谱技术的发展数据采集系统的更新，新版的标准使用分离度更好的色谱柱（AS14图3-27或者AS17-C图3-28），连续自再生的膜抑制器（ASRS），数字信号的数据采集系统。

氢氧根系统分析条件

- 分析柱：AG 17-C + AS 17-C
- 流动相：1.5 mL/min
0-3 min 1 mM KOH,
3-10 min 1-10 mM KOH,
10-14 min 10-35 mM KOH
14-16 min 35 mM KOH
16.1-20 min 1 mM KOH

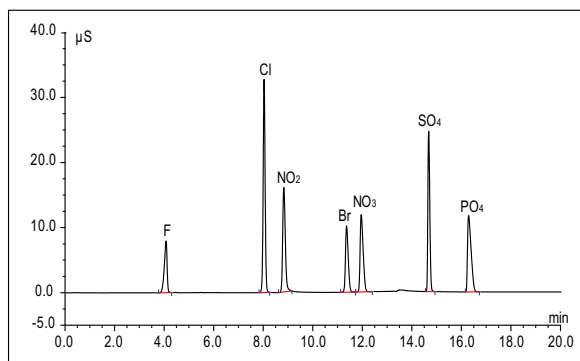


图3-27. 使用AS17-C检测工业循环冷却水中的氟氯磷酸根亚硝酸根硝酸根和硫酸根

碳酸盐系统分析条件

- 分析柱：AG14 + AS14
- 流动相：1.2 mL/min, 3.5 mM Na_2CO_3 + 1.0 mM NaHCO_3

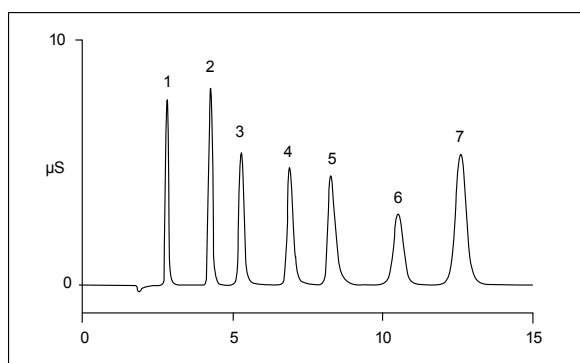


图3-28. 使用AS14 检测工业循环冷却水中的氟氯磷酸根亚硝酸根硝酸根和硫酸根

3. 偶氮染料中的氯离子

无机盐的含量直接影响着染料的品质，测定染料中的氯离子和硫酸盐是两项重要的指标。图3-29为采用戴安的谱睿（PRE）技术在线基体消除后，经AS23色谱柱分离偶氮染料中氯离子的色谱图。

色谱条件：

- 色谱柱：IonPac AS23分离柱（4 × 250mm）
IonPac AG23保护柱（4 × 50mm）
- 淋洗液：4.5 mmol/L Na_2CO_3 + 0.8 mmol/L NaHCO_3
- 流速：1.2 mL/min
- 进样体积：25 μL
- 柱温：30 $^{\circ}\text{C}$
- 抑制器：ASRS 300连续自动再生膜阴离子抑制器

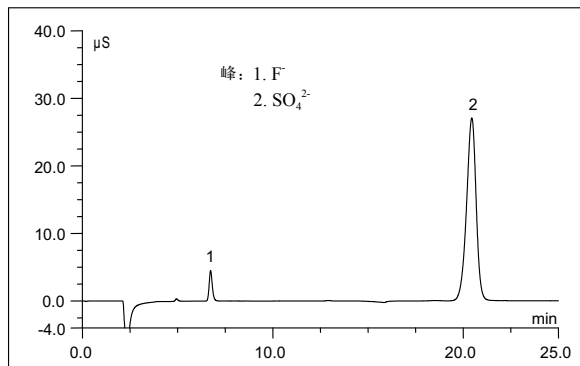


图3-29. 染料样品色谱图

4. 离子液体中的阴离子

离子液体，又称室温熔融盐，是完全由有机正离子（含氮有机杂环阳离子，如咪唑离子或吡啶离子等）和无机或有机负离子（如 PF_6^- 、 Cl^- 、 AlCl_4^- 和 BF_4^- 等）所组成的，在室温或接近室温下呈液体状态的盐类，与常规的有机溶剂相比，离子液体拥有其独特的、不可比拟的优点。作为一种对环境友好的绿色溶剂，离子液体以其熔点低、蒸汽压小、酸性可调节以及良好溶解性等特点在电化学、有机合成、催化、分离等领域得到了广泛应用。在离子液体中存在的少量杂阴离子对其理化性质、催化活性等的影响非常明显。因此，测定离子液体中的主成份和常见阴离子的含量在研究及生产离子液体时具有重要的意义。图3-30为采用AS22色谱柱分离 PF_6^- 离子液体中阴离子的色谱图。

色谱条件

- 色谱柱：IonPac AS22分离柱（ $4 \times 250 \text{ mm}$ ）
IonPac AG22保护柱（ $4 \times 50 \text{ mm}$ ）
- 淋洗液： $4.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 1.4 \text{ mmol/L NaHCO}_3$
（含30%乙腈）
- 流速： 1.0 mL/min
- 进样体积： $25 \mu\text{L}$
- 柱温： 30°C
- 抑制器：ASRS 300连续自动再生膜阴离子抑制器，外加水抑制模式

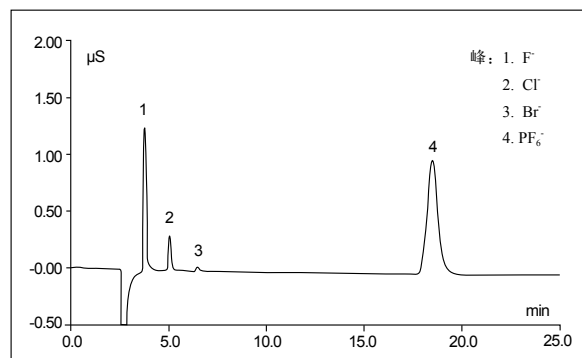


图3-30 离子液体样品色谱图

第四部分 谱睿技术

随着离子色谱应用领域的不断拓展，样品基体种类越发纷繁复杂。戴安在以往三十多年样品前处理的经验基础上，以阀切换和在线固相萃取两大关键技术为依托，推出了全套谱睿“Pre”在线样品前处理解决方案。

谱睿技术的诞生，不仅有助于简化操作步骤，提高实验效率；而且可以进一步减小离子色谱分析的操作误差，节约劳动力和耗材成本。

谱睿技术包含在线技术和离线技术两个方面。离线技术包括一系列的离线前处理小柱和滤膜，主要针对样品中所含的颗粒物，有机大分子，重金属，高浓度氯离子，色素等的去除。在线技术包含在线过滤，在线浓缩，在线中和，在线除氯等十余项应用，可针对不同样品干扰基体进行样品在线前处理，或满足超痕量分析等特殊检测的需求。

目前，谱睿技术已形成了完整的一套技术体系，可很好的满足实验室常规离子色谱样品前处理的要求。随着该体系的日趋完善，谱睿技术必将在离子色谱检测中发挥更为重要的作用。

1、在线过滤去除样品中的固体颗粒物

当离子色谱样品中含有大于 $0.45\mu\text{m}$ 颗粒物时，直接进入仪器易造成进样阀磨损，导致阀泄漏。如果颗粒物进一步进入色谱柱会导致色谱柱堵塞，影响使用寿命。

针对配备自动进样器的用户，使用带有滤垫的自动进样瓶是阻隔样品中颗粒物的有效方法之一。每次进样时，样品都会自动在引入过程中进行过滤，保证颗粒杂质不会进入色谱系统。

如果采取手动进样或不选用带有滤垫的自动进样器，可在进样阀前加装在线低压过滤器，同样达到去除颗粒物的效果。

谱睿技术推荐在进样阀后加装高压在线过滤器，用于对样品进行二次过滤，同时也可将淋洗液中的潜在颗粒物去除，保护色谱柱，延长其使用寿命。

使用谱睿技术可以分别为手动进样和自动进样提供在线解决方案，让在线过滤技术彻底摆脱自动进样器的束缚。

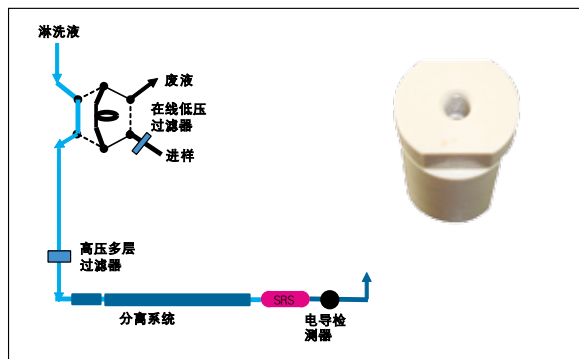


图4-1. 在线过滤去除样品中固体颗粒物示意图

2、在线检测样品中的超痕量组分

在样品测定过程中，常会出现由于待测物质浓度太低，导致方法检出限达不到要求而无法检测的情况。这时需要将待测物质进行浓缩后再分析。戴安的超痕量组分在线浓缩技术就是为解决简单基体下超痕量组分分析这一问题而研发的。

样品加入十通阀的大定量环之后，由超纯水推入到六通阀位置的浓缩柱上。该浓缩过程完成后，软件可自动切换六通阀，随后浓缩柱上的阴离子由淋洗液带入到分离系统，进一步完成整个离子色谱分析过程。

当前，制约痕量分析的一大瓶颈问题，是很难手工配

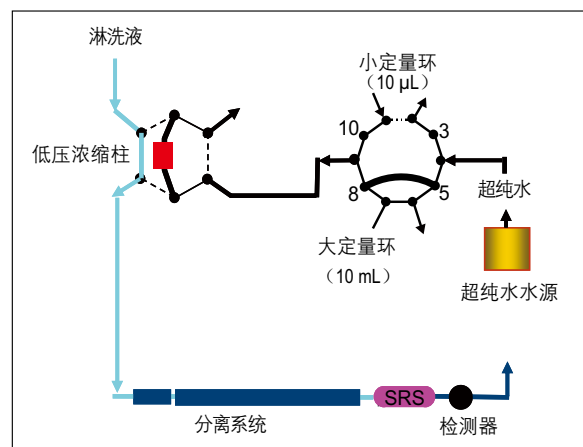


图4-2. 在线检测样品中超痕量组分示意图

制低至ng/L级的阴阳离子标准溶液。如果使用高浓度标准曲线进行校准定量的话，会严重影响实验结果。谱睿技术提供如下解决方案：在额外增加的十通阀上，平行放置固定体积比的大、小定量环。小定量环用于进样标准溶液，而大定量环用于进样待测样品，利用两个定量环之间的体积比，譬如1000:1，来完成超低浓度离子标准曲线的制作工作。根据 $10\text{ mL} \times 10\text{ }\mu\text{g/L} = 10\text{ }\mu\text{L} \times 10\text{ mg/L}$ 公式的比例关系，即可在不配置 $\mu\text{g/L}$ 级别标液的情况下，实现 $\mu\text{g/L}$ 级样品的准确定量。

3、在线加标及在线标准曲线的制作

谱睿技术的在线浓缩系统，同时具有在线加标和在线标准曲线制作的功能。

需制作标准曲线时，在十通阀标准溶液定量环中连续注入一至十次相同浓度的标准溶液并随之切换十通阀一至十次。而六通阀的浓缩柱则一直处于装载上样状态。这样即可实现1-10倍比例标准溶液的分析，软件会自动生成标准曲线，并对实验结果进行校准。该进样过程可连接自动进样器或蠕动泵等方式来自动完成，也可通过手工进样来实现。

若需实现样品标准加入，需在同一或不同定量环中分别注入样品和标准溶液，并保持六通阀的浓缩柱始终处于装载上样状态，从而实现样品标准加入。

以上过程均由软件控制完成，无需人为操作。

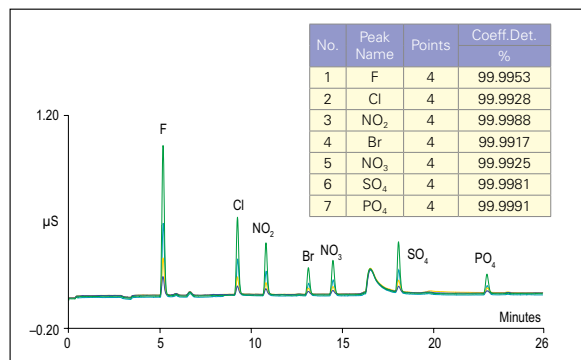


图4-3. 使用在线标准制作针对痕量阴离子标准阴离子色谱叠加图

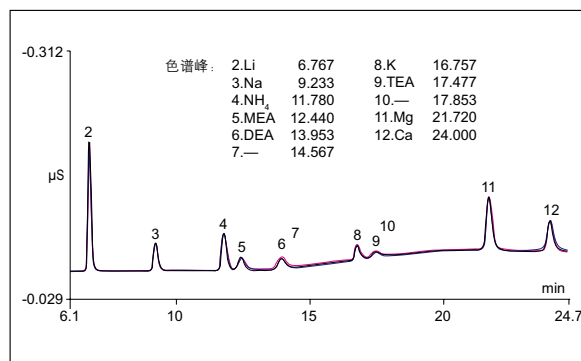


图4-4. 样品中的痕量阳离子重复进样20针叠加色谱图

4、在线去除样品中的碳酸根

在离子色谱分析过程中，若样品基体中碳酸根含量过高，会造成基线漂移，影响相邻其它峰的峰型和保留时间重现性，甚至影响定量结果。目前采用的柱后去除碳酸根方法虽然可将谱图中的碳酸盐去除，但在经过分离柱过程中，基体已经对样品分析的保留时间等造成了影响，包括自淋洗和离子抑制作用。

因此，我们提供一种柱前在线去除样品中碳酸根离子的方法。使用高纯水将小定量环中的含高浓度碳酸根样品，推过在线氢型阳离子捕获柱，将样品中的阳离子全部

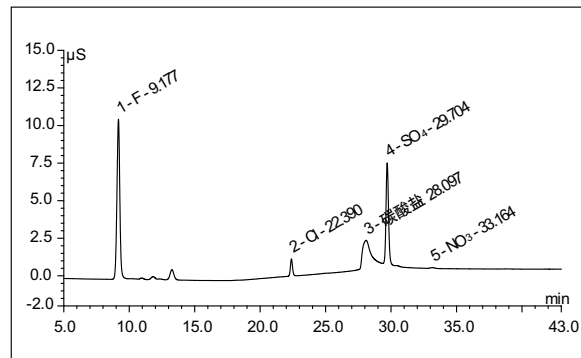


图4-5. 5 g/L碳酸钠溶液样品直接进样谱图
(进样体积25 μL)

替换为H离子，使碳酸盐转化为碳酸。随后，样品进入二氧化碳去除装置，利用气体选择性透过膜和酸碱中和的原理，可去除样品中95%以上的二氧化碳。最后，去除基体后的样品到达大定量环，根据切换时间点的确定，保证样品全部进入色谱系统。

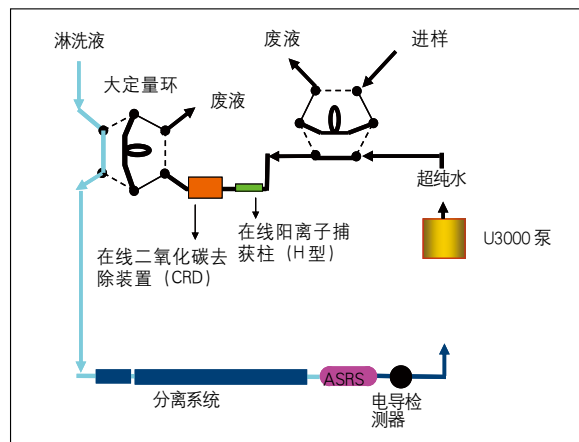


图4-6. 在线去除碳酸根示意图

5、在线去除样品中的氯离子

在常规离子色谱分析过程中，特别是针对海水，食盐，面制品等高氯基体样品，往往存在氯离子含量过高的问题。体现在谱图上，会对常规阴离子检测带来很大干扰。易导致色谱峰变形，保留时间偏移以及部分峰无法分离等。然而，目前的解决方法仅限于离线过Ag柱，存在成本高、操作繁琐等问题。针对海水等基体过高的样品，为保证Ag柱不过载，还需要对样品进行稀释，势必影响检出限。

在本方法中，我们使用高纯水将小定量环中的高氯样品推过InGuard Ag柱，该柱填料中包含有强酸型阳离子交换树脂的银盐 Ag^+ 形式，可利用生成银盐沉淀的原理除去样品溶液中的 Cl^- , Br^- , I^- 等。为防止微量Ag进入离子色谱系统，我们在Ag柱后加装InGuard Na柱。在线Na柱填料为Na型聚苯乙烯基强酸树脂，该树脂对于多价阳离子和过渡金属离子具有良好的选择性。实验证明该系统除氯效率可达99%以上。随后，去除基体的样品到达大定量环，根据切换时间点的确定，保证样品全部进入色谱系统。

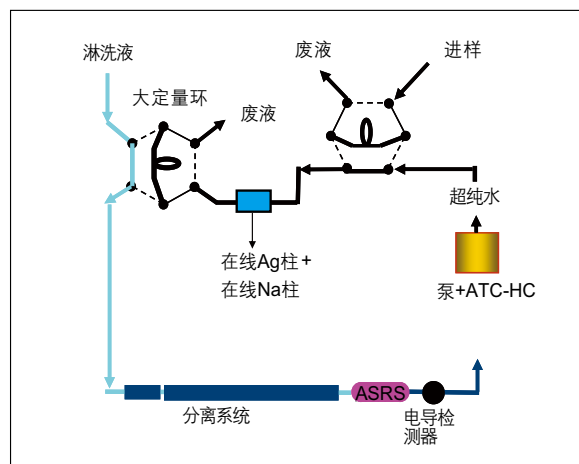


图4-7. 在线去除样品中氯离子示意图

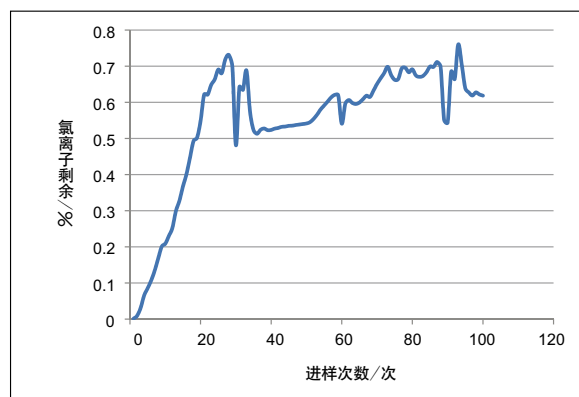


图4-8. 连续进样10000ppm氯离子100针所得氯离子剩余百分比变化趋势，进样体积25微升

6、在线中和检测浓碱中的阴离子

强碱样品中阴离子的分析一直是离子色谱的难点之一。高pH值样品会对组分保留时间产生较大影响，并影响色谱峰峰型和分离度。因此，针对本类样品最好的方法是在上样分析前进行中和。然而，离线中和往往需要外加酸，无论加入的是何种酸，均会引入大量阴离子。同时，使用试剂的纯度也会导致痕量杂质的引入，这在痕量分析过程中会产生严重影响。谱睿技术中的在线中和技术，可用于在线中和强碱性样品检测痕量阴离子。

该法使用在线H型前处理小柱，高纯水将小定量环中的碱性样品带入在线中和柱（In-Guard H柱），将样品中的阳离子全部替换为H离子，同时与磺酸基相连的氢离子会与碱性样品中的氢氧根离子发生反应，从而起到中和样品的作用。该法避免了中和过程中，常规阴离子及杂质的引入。且前处理柱可再生后重复使用，重现性好。

与离线方法相比，在线方法操作简便，使用成本更低：每针进样，只有几十微升样品经过在线H柱，大大延长了耗材使用寿命，延长活化周期。经测验，将NaOH（2%）溶液进行在线中和后，Na离子的去除率大于99%，而由于钠离子与氢离子的交换速度，远远小于氢离子与氢氧根离子的中和反应速度，钠离子99%的去除效率，已充分证明氢氧根已经被完全除掉，实现了在线中和。

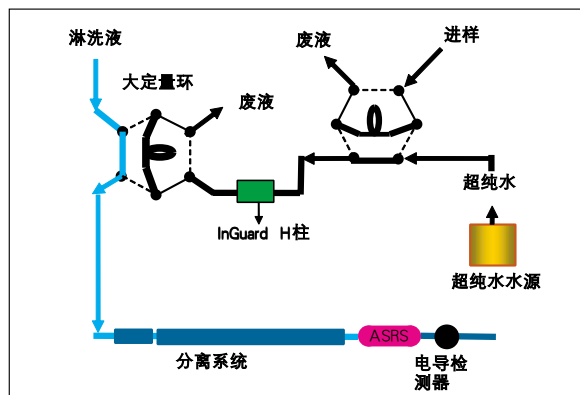


图4-9. 在线中和检测浓碱中的阴离子示意图

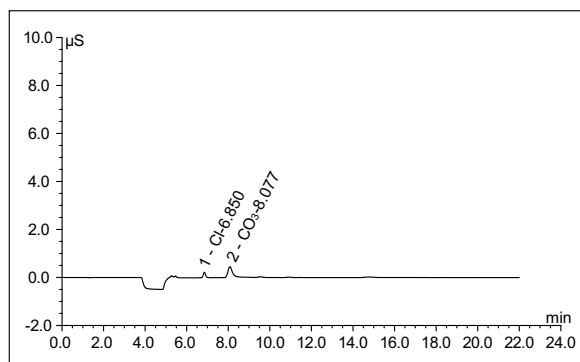


图4-10. 2%氢氧化钠谱图

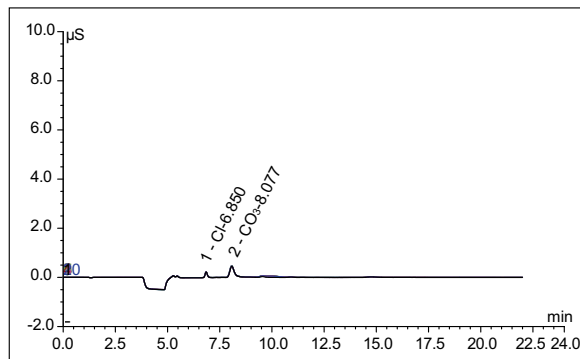


图4-11. 2%氢氧化钠10针重现性谱图

7、在线二维色谱测定浓酸中的阴离子

在使用离子色谱检测浓酸样品的过程中，由于主成分含量过高，会造成主峰拖尾，其它组分峰型差，保留时间偏移。因此，我们开发了在线使用排斥柱进行浓酸基体消除的检测方法。

浓酸样品（以浓磷酸为例）进样后，高纯水将样品带入到排斥柱上，由于排斥柱对于离子态组分保留很弱，对分子态组分保留相对较强，主要以分子形式存在的浓弱酸或中强酸都会被排斥柱所保留；在选择合适的时间段后，将从排斥柱上洗脱下来的离子部分定向保留在高压浓缩柱上，通过切换阀将被洗脱的浓酸基体排入到废液中。淋洗液将浓缩柱上的阴离子洗入至色谱分离系统，从而完成基体消除工作。

关于浓氢氟酸、浓磷酸和浓乙酸中阴离子检测技术，可参照戴安技术手册TN44，TN45和TN46。

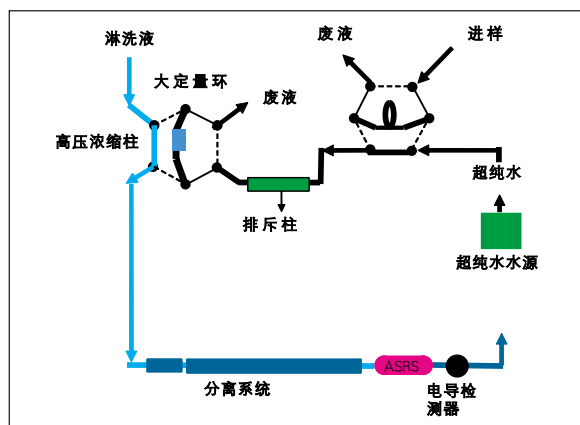


图4-12. 在线检测浓酸中的阴离子示意图

8、在线去除样品中的疏水性组分

牛奶，奶粉或者肉类等样品在分析过程中，若不经必要的前处理，所含的大量疏水性组分会进入色谱柱，导致柱压升高，柱效降低。随着进样次数的增加，同种物检测组分会出现峰形拖尾，保留时间提前等现象。长期使用会导致色谱柱损毁。以往通常采用手动离线过RP小柱或C18柱的方法，较为繁琐。我们成功实现了使用在线HRP柱，在线去除样品中的疏水性组分。

针对牛奶或奶粉等样品，我们在样品中按合适比例加入乙腈等蛋白沉淀剂，将样品中蛋白初步沉淀后，取上清液经稀释过滤后直接进样。进样结束后，超纯水将样品推过在线HRP柱，样品中的少量脂肪和其它疏水性组分被捕获，保证离子色谱体系不受污染。

其它类型含有疏水性组分的样品，可根据实际情况选择直接或稀释后进样分析。本法相对于离线方法，操作简便，HRP柱可在使用一段时间后活化以重新使用。只需每50个样品更换一次在线SPE小柱即可，使用过的小柱可用90%乙腈进行再生，并重复使用。（针对不同样品，进样体积和有机容积不同。具体活化频率可咨询应用中心。）

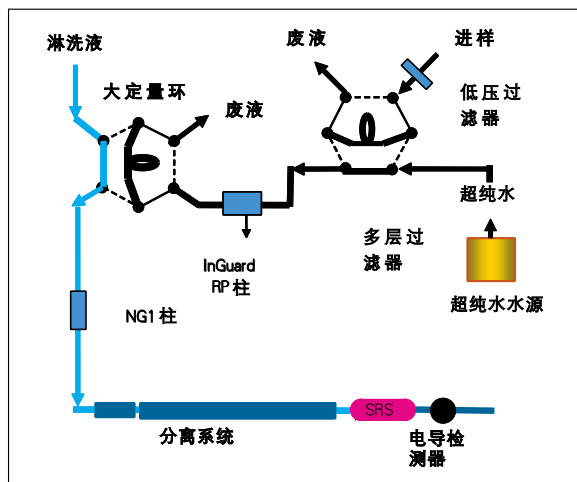


图4-13. 在线去除样品中的疏水性组分示意图

9、检测反相试剂中的常规阴离子

反相有机溶剂样品，如异丙醇、甲醇、乙腈等，进样后被在线水纯化器产生的纯水推入到低压浓缩柱中，有机溶剂在小柱上没有保留，被纯水冲入到废液中，而被测的阴离子或阳离子则被定向保留在浓缩柱上；进样阀切换后，淋洗液将浓缩柱中的样品洗脱至分离系统，从而完成反相有机溶剂中阴阳离子的检测。

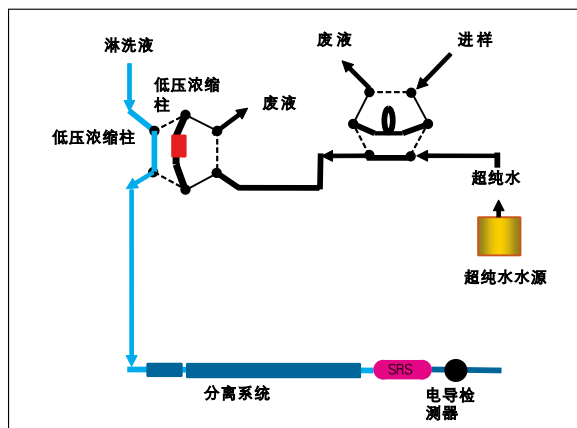


图4-14. 检测反相试剂中的常规阴离子示意图

10、在线去除样品中的重金属

当样品中含有重金属离子时，直接进样会导致色谱柱污染，直接引起柱效下降和峰型变差。所以，当样品中含有重金属离子时，必须通过H柱或Na柱进行去除。

本法中，我们利用高纯水将小定量环中的样品推入过在线阳离子捕获柱（Na型）后进入到大定量环，在程序文件中通过控制阀切换时间保证样品全部进入到大定量环中。经过Na型阳离子捕获柱时，样品中的阳离子，如过渡金属会与捕获柱中Na型的磺酸树脂发生离子交换作用，所有金属离子均被Na离子所取代，样品的pH不会改变，弱酸和中强酸的回收率均在95%以上。

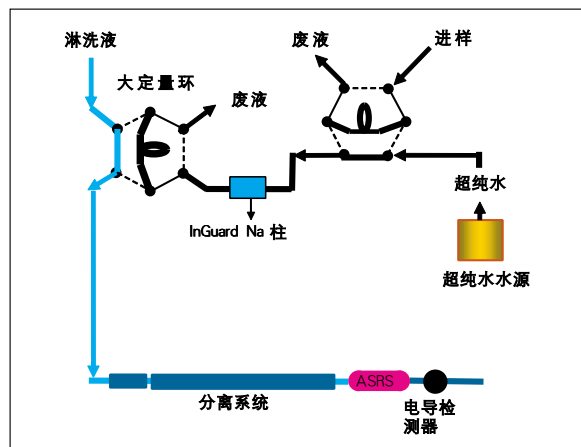


图4-15. 在线去除样品中重金属示意图

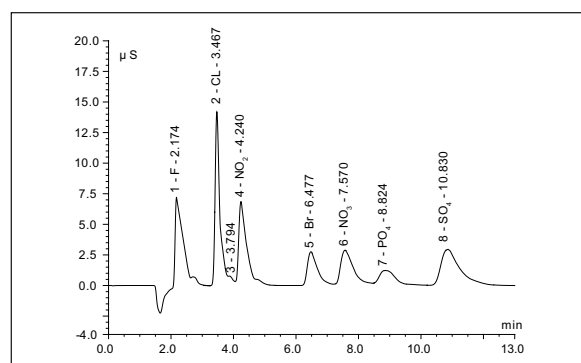


图4-16. 色谱柱被重金属离子污染后分析标准样品色谱图

附录1、 饮用水、环境、食品和药品分析应用资料

1、Dionex在饮用水和环境分析领域中的应用资料注解

- AN2 空气中（滤膜采样）硝酸根（ NO_3^- ）和硫酸根 SO_4^{2-} 的测定
- AN24 以甲醛的形式测甲酸
- AN31 酸雨中阴离子的测定
- AN53 盐水中检测痕量硫酸盐的方法
- AN55 金属氰化物的测定
- AN80 离子色谱法测定饮用水、地表水和工业废水中可溶性六价铬
- AN81 直接进样－离子色谱法测定饮用水中卤氧化物和溴离子（ Br^- ）
- AN101 臭氧消毒的饮用水中痕量溴酸根（ BrO_3^- ）的离子色谱法测定
- AN121 离子色谱法测定饮用水和地面水中低浓度的高氯酸根（ ClO_4^- ）
- AN133 离子色谱法测定饮用水中的无机阴离子
- AN134 离子色谱法测定饮用水和地表水中低浓度的高氯酸盐
- AN135 离子色谱法测定废水中的无机阴离子
- AN136 饮用水消毒副产物中的无机卤素含氧酸，阴离子和溴化物的离子色谱法测定，溴酸盐的柱后衍生离子色谱法测定
- AN138 炼油厂废水和其它废水中硫代硫酸盐的测定
- AN140 离子色谱法快速分析饮用水中的阴离子
- AN141 用IonPacCS16分析柱的离子色谱法测定环境水样中的阳离子和铵
- AN149 带有检测低ppb溴酸盐的在线产生柱后试剂装置，离子色谱法测定饮用水中亚氯酸根、溴酸盐、溴化物和氯酸盐
- AN151 离子色谱与电喷雾质谱联用测定环境水样中的高氯酸盐
- AN154 氢氧根选择性分析柱测定环境水样中的无机阴离子
- AN168 柱后联茴香胺衍生，RFIC检测饮用水中痕量消毒副产物和溴离子（ Br^- ）
- AN171 柱后加入酸化试剂，RFIC检测饮用水中消毒副产物和溴离子（ Br^- ）
- AN173 离子色谱脉冲积分安培直接检测饮用水中的氰根
- AN176 U.S.EPA方法中使用预浓缩基体消除，抑制电导检测饮用水中低ppb级高氯酸盐
- AN178 2-D离子色谱预浓缩，抑制电导检测饮用水中的痕量高氯酸盐
- AN184 瓶装天然矿泉水中痕量亚氯酸根（ ClO_2^- ），溴酸根（ BrO_3^- ），氯酸根（ ClO_3^- ）的检测
- AU106 测定海水中痕量钙离子（ Ca^{2+} ）、镁离子（ Mg^{2+} ）
- AU107 强碱性溶液中氰化物（ CN^- ）的直接测定
- AU118 氯化钾（KCl）土壤提取液中硝酸根（ NO_3^- ），亚硝酸根（ NO_2^- ）和胺的测定
- AU119 酚的测定
- AU122 海水中碘离子（ I^- ）的测定
- AU131 化学抑制型离子色谱测定饮用水中亚硝酸根（ NO_2^- ）和硝酸根（ NO_3^- ）
- AU132 饮用水中亚硝酸根（ NO_2^- ）/硝酸根（ NO_3^- ）的直接UV测定
- AU144 离子色谱法测定饮用水中的六价铬

- AU145 离子色谱法测定饮用水中的高氯酸盐
- AU146 离子色谱法测定酸雨中的阴离子
- AU148 RFIC检测饮用水中的高氯酸根
- AU149 阴离子交换色谱分离，紫外检测固体废弃物中的金属氰化物
- AU154 OH等度淋洗检测饮用水和矿泉水中的溴酸盐
- TN24 离子色谱测定铬
- TN26 水、废水及固体废物提取液中Cr(VI)的测定
- TN27 螯合离子色谱法测定消解的岩石样品中的镧系金属
- TN29 用电感耦合光谱法进行饮用水中金属离子样品的自动预浓缩

2、Dionex在食品分析领域中的应用资料注解

- AN21 葡萄酒中的有机酸
- AN25 非酒精类碳酸饮料中无机阴离子和有机酸的测定
- AN37 奶制品中碘离子的测定
- AN46 离子色谱：一种分析啤酒的通用技术
- AN54 离子排斥色谱法，脉冲安培检测器测定食品和饮料中的亚硫酸根
- AN82 果汁中掺杂的甜菜转化糖的测定
- AN87 高效阴离子交换色谱－脉冲安培检测器测定糖果和果汁中的糖醇
- AN92 高效阴离子交换色谱－脉冲安培检测器测定糖浆中的糖
- AN112 用高效离子交换色谱检测肉中的硝酸盐和亚硝酸盐
- AN122 肉汤发酵液中的糖、乙醇和乙二醇的测定
- AN123 发酵肉汤中无机阴离子和有机酸的测定
- AN124 干乳和婴儿配方奶粉中胆碱的测定
- AN143 果汁中有机酸的测定
- AN147 AOAC方法2000.11－测定食品中的葡萄糖
- AN155 AOAC方法2001.02－测定食品中的反式半乳低聚糖
- AN159 高效阴离子交换-脉冲安培检测（HPAE-PDA）法测定三氯蔗糖
- AN165 免试剂（RFIC）离子色谱法测定液体食品中的安息香酸盐
- AU150 用CarboPac PA 200测定植物衍生的中性低聚糖和多糖
- AU151 高效阴离子交换色谱脉冲安培检测测定还原糖沥青乳浊液中的三氯蔗糖
- AU153 CRD+RFIC快速检测碳酸饮料中的磷酸根（ PO_4^{3-} ）和柠檬酸

3、Dionex在医药卫生领域中的应用资料注解

- AN61 配方药中的托普霉素
- AN66 洗涤剂中新霉素
- AN104 离子色谱法在生活用品检测中的应用
- AN106 离子色谱在制药工业中的应用

- AN107 生理液中的离子
- AN109 柱后衍生－阳离子交换法测定镇草宁
- AN115 多肽中三氟乙酸的测定
- AN116 药物中阴离子的定量分析
- AN117 药物中糖和乙二醇的测定
- AN148 离子色谱法测定乌拉胆碱
- AN156 离子色谱法检测牙膏中的阴离子
- AN164 离子色谱法检测药方中的柠檬酸盐和磷酸盐
- AU141 用四电位波形（波形A）提高N-乙酰神经氨酸和N-羟乙酰神经氨酸峰面积响应的长期稳定性
- TN20 高效阴离子交换色谱——脉冲安培检测器分析碳水化合物

4、Dionex在生命科学领域中的应用资料注解

- AN36 离子色谱法测定尿液中的草酸盐
- AN65 肌醇磷酸盐的检测
- AN67 多糖的分析：麦芽糖糊精、葡萄糖、菊糖和其他低聚糖
- AN70 胆碱和乙酰胆碱
- AN105 薄层阴离子交换离子色谱分析人血清中的糖
- AN108 血清和全血中的过渡金属的测定
- AN129 色氨酸和甲硫氨酸氧化态和非氧化态的分离
- AN130 用AAA直接分析仪识别含有羟赖氨酸的肽
- AN132 积分脉冲安培法（IPAD）测定含硫抗体
- AN142 AAA直接氨基酸分析法测定色氨酸
- AN150 细胞培养液和发酵液中的氨基酸测定
- AN160 免试剂（RFIC）离子色谱法测定蛋白质纯化缓冲液和肽准备液中的残留三氟乙酸
- AN162 离子色谱分离紫外检测器测定核苷
- AN163 氨基酸直接分析技术测定蛋白的浓度
- AU125 血清中单糖的分析
- AU140 尿液中I-的测定
- TN30 电子传递到聚偏氟乙烯膜上糖蛋白中单糖和寡糖的分析
- TN36 用高效阴离子交换-脉冲安培检测（HPAE-PDA）对连接的低聚糖的外切糖苷酸的消化作用的分析
- TN40 用高效阴离子交换-脉冲安培检测（HPAE-PDA）分析糖蛋白中的单糖
- TN41 高效阴离子色谱法分析唾液糖
- TN42 高效阴离子色谱法分析寡糖
- TN50 AAA氨基酸直接分析仪直接测定蛋白质中氨基酸的含量
- TN53 用配置淋洗液在线发生器的高效阴离子交换-脉冲安培检测（HPAE-PDA）测定糖蛋白中单糖的组成

5、Dionex在化工与电子领域中的应用资料注解

- AN39 炼油水中乙醇胺的测定
- AN56 测定火电厂的高纯、氨化、硼酸化循环水中的痕量阴离子
- AN71 抑制型离子色谱法测定多聚磷酸盐
- AN72 离子色谱/氩等离子体电感耦合光谱 (ICAP) 测定水溶性的有机溶液中痕量金属离子
- AN73 离子色谱/氩等离子体电感耦合光谱 (ICAP) 测定试剂纯的酸、碱、盐中的痕量过渡金属离子
- AN75 螯合离子色谱法测定试剂纯的酸、碱、盐中的痕量过渡金属离子
- AN78 高浓度氢氟酸中痕量阴离子的测定
- AN85 有机溶剂中痕量阴离子的检测
- AN86 含吗啉电厂水中痕量阳离子的测定
- AN93 使用自动中和A预处理/离子色谱法测定浓碱中的痕量阴离子
- AN94 使用自动中和A预处理/离子色谱法测定浓酸中的痕量阳离子
- AN113 大体积/直接进样离子色谱法测定高纯水中的痕量阴离子
- AN119 半导体腐蚀槽中离子化的含氟表面活性剂的测定
- AN120 盐水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定
- AN131 高纯水和SC2 (D-CLEAN) 槽中PPT级过渡金属的测定
- AN137 离子色谱法测定高浓度硝酸盐基体中的痕量阴离子
- AN144 离子色谱法测定高离子强度肥料萃取液中的高氯酸盐
- AN145 酸性铜电镀液中添加抑制剂s的测定
- AN146 EG40淋洗液在线发生器, AS17大容量柱, 离子色谱法直接大体积进样分析高纯水中的痕量阴离子
- AN152 含高浓度乙醇胺的电厂水中ppt级钠离子的测定
- AN153 电子元件萃取液中痕量杂质阴离子的监测
- AN158 离子色谱非抑制型电导法测定电厂水中的痕量钠离子和过渡金属离子
- AN166 淋洗液发生器在硼酸化水中痕量阴离子分析中的应用
- AU102 电厂高纯水和硼酸化水中的痕量阴离子
- AU103 电厂高纯水中痕量阴离子的测定
- AU109 离子色谱对吡咯腐蚀抑制剂的测定
- AU111 电镀铜使用的LeaRonol酸中微量PCM和PC的检测
- AU113 二氧化硅的测定
- AU121R 炸药中的单价阳离子
- AU126 离子色谱对表面抛光液,废水和洗塔液中的二乙醇胺和三乙醇胺的测定
- AU133 镀镍的硫酸电镀槽中邻磺酰苯甲酰亚胺的测定
- AU137 工业过程水中痕量锂的测定
- AU138 阳离子交换色谱法测定工业用水中乙醇胺
- AU139 钢槽中离子化表面活性剂 (FC-95) 的测定
- AU142 用EG40通过加大进样体积提高高纯水中痕量阴离子的测定
- AU143 酸性铜电镀槽中氯化物的测定
- TN44 高浓度磷酸中痕量阴离子的测定

- TN45 高浓度氢氟酸中痕量阴离子的测定
- TN46 高浓度乙醇酸中痕量阴离子的测定
- TN48 配置有EG40的大体积直接进样方法测定高纯水中的痕量阴离子

6、Dionex在其他领域中的应用资料注解

- AN45 脂肪酸的分析
- AN51 测定氢氧化钠溶液中阴离子的方法
- AN69 螯合离子色谱法测定复杂基体中的铝
- AN76 离子色谱/氩等离子体电感耦合光谱（ICAP）消除样品基体中的铁和铝
- AN77 螯合离子色谱法测定过渡金属时基体干扰因素铁和铝的消除
- AN79 螯合离子色谱法测定复杂基体中的铀和钍
- AN157 抑制型电导和非抑制型电导法测定常见无机阳离子的比较
- AU147 离子色谱法紫外检测直接测定金属氰化物
- TN8 离子色谱中浓缩柱的使用
- TN9 电导检测、电导率定律和电离平衡
- TN10 离子色谱法测定过渡金属
- TN12 抑制电导检测——离子对色谱测定方法的发展
- TN16 第一代Dionex色谱柱淋洗液的配制
- TN19 阴离子交换，电导检测，离子色谱中的梯度淋洗
- TN21 Dionex 脉冲安培检测器测定糖时脉冲安培检测器的优化设置
- TN23 铜系金属的离子色谱测定
- TN25 螯合离子色谱法测定复杂基体中的过渡金属
- TN28 离子色谱/电感耦合等离子体光谱（ICAP）：测定痕量金属离子的新技术
- TN43 采用平滑算法减少基线噪音
- TN47 抑制电导检测器测定阴离子时使用碳酸盐做淋洗液可以获得低的基线噪音
- TN54 Chromeleon(变色龙)色谱管理软件符合21 CFR Part11规定
- TN55 用AAA直接分析仪进行样品基体的筛选和单个基体中有效成分的筛选
- TN56 可调容量阴离子交换柱Cryptand A1的方法开发
- TN512 液相色谱、离子色谱与采用大气压电离技术的AQA质谱联用检测

附录2、 国际官方公布的离子色谱标准分析方法

一、与饮用水和环境有关部分

1、美国国家环保局（EPA）

方法编号	方法名称	测定对象	样品基体
218.6	离子色谱法测定饮用水、地下水、工业废水中的可溶性六价铬	Cr (VI)	饮用水、地下水、工业废水
300.0 300.1	离子色谱法测定水中的无机阴离子	F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	饮用水、地下水、工业废水及纯净水、地表水、生活废水
	方法 A 常见无机阴离子	F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	
	方法 B 饮用水消毒副产物	ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , Br^-	
300.6	化学抑制型离子色谱法测定湿沉降中的氯离子、磷酸根、硝酸根和硫酸根	NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	雨水、露水、雪水、冰雹、冻雨
300.7	化学抑制型离子色谱法测定湿沉降中钠、铵、钾、镁和钙	Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	雨水、露水、雪水、冰雹、冻雨
302.2	二维离子色谱电导检测器测定饮用水中的溴酸盐	溴酸根	饮用水
314.0	离子色谱法测定饮用水中的高氯酸根（修订本 1.0）	ClO_4^-	试剂用水、地表水、地下水、饮用水
314.2	二维离子色谱电导检测器测定饮用水中的高氯酸盐	ClO_4^-	饮用水
314.1	在线柱浓缩基体消除离子色谱电导检测器测定饮用水中的高氯酸盐	ClO_4^-	饮用水
317.0	柱后衍生离子色谱法测定饮用水中无机卤氧消毒副产物—痕量溴酸根	ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , Br^-	试剂用水、地表水、地下水、饮用水
7199	离子色谱法测定饮用水、地下水、工业废水中的六价铬	Cr (VI)	饮用水、地下水、工业废水
331.0	LC-EIMS检测饮用水中的高氯酸根	ClO_4^-	饮用水
332.0	IC-EIMS检测饮用水中的高氯酸根	ClO_4^-	饮用水
9056A	离子色谱法检测阴离子	F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	氧瓶燃烧的固体样品及水样
302.0	二维离子色谱法检测消毒副产物（DBP）	阴离子, BrO_3^-	环境样品
321.8	溴酸盐	BrO_3^-	环境样品
SW-846	高氯酸盐	ClO_4^-	环境样品
1636	IC-UV检测六价铬	Cr (VI)	环境样品
9058	高氯酸盐	ClO_4^-	环境样品

2、职业安全与健康国家研究所（NIOSH）

方法编号	方法名称	测定对象	样品基体
5173	甲酸	甲酸	空气样品
2008	氯乙酸	氯乙酸	空气样品
3509	氨基乙醇化合物	乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺	空气样品
5022	有机砷	甲肿酸、二甲肿酸、氨基苯肿酸	空气样品
6004	二氧化硫	SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}	空气样品
6005	碘	I^-	空气样品
6011	溴、氯	Br^- 、 Cl^-	空气样品
6701	氨	NH_4^+	空气样品
7604	六价铬	Cr (VI)	空气样品
7903	无机酸	F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	空气样品

3、美国材料与试验协会（ASTM）

方法编号	方法名称	测定对象	样品基体
D4327-91	化学抑制型离子色谱法测定水中的阴离子	F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	饮用水、废水
D4856-88	离子色谱法测定车间空气中的硫酸雾	SO_4^{2-}	空气样品
D5085-90	化学抑制型离子色谱法测定大气湿沉降物中的氯离子、硝酸根和硫酸根	Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}	湿沉积物、雨水、雪水、冻雨
D5281-92	室外环境、工作场所和室内空气中六价铬的采集与分析	Cr (VI)	空气样品
D5542-92	离子色谱法测定高纯水中的阴离子	F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}	高纯水
D5257-93	水中六价铬的采集与分析	Cr (VI)	饮用水、地表水、废水
D2036-9	水中氰化物	CN^-	饮用水、废水
D 19.05.03.21	消毒副产物阴离子	DBP阴离子	环境样品

4、职业安全与健康署 (OSHA)

方法编号	方法名称	测定对象	样品基体
ID-104	车间空气中的二氧化硫	SO_4^{2-}	空气样品
ID-108	车间空气中的溴	Br^- 、 BrO_3^-	空气样品
ID-177	车间空气中的碘 (固体吸附剂)	I^-	空气样品
ID-180	车间空气中的磷化氢	PO_3^-	空气样品
ID-182	车间空气中的二氧化氮	NO_2^-	空气样品
ID-188	车间空气中的氨 (固体吸附剂)	NH_4^+	空气样品
ID-190	车间空气中的氧化氮	NO_2^-	空气样品
ID-202	车间空气中的二氧化氯	ClO_2^-	空气样品

5、美国水和废水标准分析方法 (SMEWW)

方法编号	方法名称	测定对象	样品基体
4410	离子色谱法测定阴离子	F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	饮用水、地下水、废水、地表水
4110	消毒副产物阴离子	无机阴离子	环境样品

6、国际标准组织 (ISO)

方法编号	方法名称	测定对象
14911: 1998 (E)	消毒副产物中的阳离子和铵离子	无机阳离子、 NH_4^+

7、美国官方分析化学家协会方法 (AOAC)

方法编号	方法名称	测定对象	样品基体
993.23	饮用水、地下水及工业废水中水溶性 Cr-VI 的测定	Cr-VI	饮用水、地下水和工业废水
993.30	水中无机阴离子的测定	无机阴离子	水

二、与食品饮料有关部分

1、美国官方分析化学家协会方法（AOAC）

方法编号	方法名称	测定对象	样品基体
990.31	食品和饮料中的亚硫酸盐－离子排斥色谱	亚硫酸盐	食品、饮料
996.04	甘蔗和甜菜根中糖的测定	糖	甘蔗、甜菜根
2000.17	原蔗糖中痕量葡萄糖和果糖的测定	葡萄糖、果糖	原蔗糖
2000.11	食品中葡萄糖的测定	葡萄糖	食品
2001.02	食品中反式-低聚半乳糖的测定	反式-低聚半乳糖	食品

三、与药物有关部分

- 1、欧州药典方法－妥布霉素的检测
- 2、欧州药典方法－庆大霉素的检测
- 3、欧州药典方法－奈替米星的检测
- 4、美国药典方法－卡那霉素的检测
- 5、美国药典方法－新霉素的检测
- 6、美国药典方法－阿米卡星的检测
- 7、美国药典方法－链霉素的检测

附录3、 国内与离子色谱有关的标准方法

一、与环境有关部分

方法编号	标准类型	方法名称
GB 13580.5-92	中华人民共和国国家标准	大气降水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的测定—IC法
DZ/T 0064.51-93	中华人民共和国地质矿产行业标准	地下水水质检验方法 离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根
DZ/T 0064.28-93	中华人民共和国地质矿产行业标准	地下水水质检验方法 离子色谱法测定钾、钠、锂和铵
SL SL 86-88-94	中华人民共和国水利行业标准	水质分析方法 水中无机阴离子的测定—IC法（适用于地面水、地下水、饮用水、降水和工业废水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的测定）
GB/T 11446.7-1997	中华人民共和国国家标准	电子级水中痕量氯离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子的离子色谱测试方法
CJ/T 143-2001	中华人民共和国城镇建设行业标准	城市供水 钠、镁、钙的测定 离子色谱法
HJ/T 83-2001	中华人民共和国环境行业标准	水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 离子色谱法
HJ/T 84-2001	中华人民共和国环境行业标准	水质 无机阴离子的测定 离子色谱法
GBZ/T160.36-2004	中华人民共和国国家职业卫生标准	工业场所空气有毒物质测定 氟化物
GBZ/T160.37-2004	中华人民共和国国家职业卫生标准	工业场所空气有毒物质测定 氯化物
DL/T 954-2005	中华人民共和国电力行业标准	火力发电厂水汽试验方法 痕量氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、氯离子、亚硝酸根、硝酸根、磷酸根离子和硫酸根离子的测定-离子色谱法
SY/T 5523-2006	中华人民共和国石油天然气行业标准	油田水分析方法
GB/T 5750.5-2006	中华人民共和国国家标准	生活饮用水标准检验方法 饮用水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的测定—IC法(抑制型电导)
GB/T 5750.6-2006	中华人民共和国国家标准	生活饮用水标准检验方法 饮用水中 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的测定—IC法(抑制型电导)

GB/T 5750.10-2006	中华人民共和国国家标准	生活饮用水标准检验方法 饮用水中 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 和 BrO_3^- 的测定—IC法
GB/T 5750.10-2006	中华人民共和国国家标准	生活饮用水标准检验方法 饮用水中溴酸盐的测定—IC法
GBZ/T 160.85-2007	中华人民共和国国家职业卫生标准	工业场所空气有毒物质测定 碘及其化合物
GB 5085.3-2007	中华人民共和国国家标准	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 附录F 固体废物 氟离子、溴酸根、氯离子、亚硝酸根、氰酸根、溴离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定 离子色谱法
GB 5085.3-2007	中华人民共和国国家标准	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 附录G 固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法
NY/T 1375-2007	中华人民共和国农业行业标准	植物产品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定 离子色谱法
NY/T 1374-2007	中华人民共和国农业行业标准	植物产品中氟的测定 离子色谱法
GB 8076-2008	中华人民共和国国家标准	混凝土外加剂中氯离子含量的测定方法 (离子色谱法)
GB/T 8538-2008	中华人民共和国国家标准	饮用天然矿泉水检验方法
GB/T 14642-2009	中华人民共和国国家标准	工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法
GB/T 15454-2009	中华人民共和国国家标准	工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法
HG 544-2009	中华人民共和国环境行业标准	固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法 (暂行)
HG 549-2009	中华人民共和国环境行业标准	环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法 (暂行)

二、与食品饮料及烟草有关部分

方法编号	标准类型	方法名称
DB 37/T 343-2003	山东省地方标准	鳕鱼等水产品中多聚磷酸盐含量的测定方法-离子色谱法
HG/T 2941-2004	中华人民共和国化工行业标准	饲料级 氯化胆碱（仲裁法为离子色谱法）
GB/T 20188-2006	中华人民共和国国家标准	小麦粉中溴酸盐的测定 离子色谱法
NY/T 1619-2008	中华人民共和国行业标准	饲料中甜菜碱的测定 离子色谱法
GB/T 17481-2008	中华人民共和国国家标准	预混料中氯化胆碱的测定（仲裁法为离子色谱法）
GB/T 21515-2008	中华人民共和国国家标准	饲料添加剂 天然甜菜碱
GB/T 21533-2008	中华人民共和国国家标准	蜂蜜中淀粉糖浆的测定 离子色谱法
GB/T 5009.33-2008	中华人民共和国国家标准	食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定
SN/T 2210-2008	中华人民共和国出入境检验检疫行业标准	保健食品中六价铬的测定 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法
GB/T 23710-2009	中华人民共和国国家标准	饲料中甜菜碱的测定 离子色谱法
GB/T 23780-2009	中华人民共和国国家标准	糕点中总糖的测定 离子色谱法
GB 5413.20-2009	中华人民共和国国家标准	婴幼儿食品和乳品中胆碱的测定 3 离子色谱法
YC/T 283-2009	中华人民共和国烟草行业标准	烟草及烟草制品 淀粉的测定 酶水解—离子色谱法
YC/T 248-2008	中华人民共和国烟草行业标准	烟草及烟草制品 无机阴离子的测定 离子色谱法
YC/T 251-2008	中华人民共和国烟草行业标准	烟草及烟草制品 葡萄糖、果糖、蔗糖的测定 离子色谱法
YC/T 252-2008	中华人民共和国烟草行业标准	烟用料液 葡萄糖、果糖、蔗糖的测定 离子色谱法
YC/T 275-2008	中华人民共和国烟草行业标准	卷烟纸中柠檬酸根离子、磷酸根离子和醋酸根离子的测定 离子色谱法
YC/T 346—2010	中华人民共和国烟草行业标准	烟草及烟草制品果胶的测定离子色谱法
YC/T 348-2010	中华人民共和国烟草行业标准	卷烟主流烟气中氮氧化物的测定离子色谱法
YC/T 375—2010	中华人民共和国烟草行业标准	烟用添加剂环己氨基磺酸钠的测定离子色谱法

三、与化妆品有关部分

方法编号	标准类型	方法名称
2007化妆品卫生规范		巯基乙酸的离子色谱法测定
2007化妆品卫生规范		锶的离子色谱法测定
2007化妆品卫生规范		羟基酸的离子色谱法测定
GBT 24800.13-2009	中华人民共和国国家标准	化妆品中亚硝酸盐的测定 离子色谱法

四、其他

方法编号	标准类型	方法名称
JJG 828-93		中华人民共和国国家计量检定规程—离子色谱仪
JY/T 020-1996		离子色谱分析方法通则
GB/T 23978-2009	中华人民共和国国家标准	液状染料 氯离子含量的测定 离子色谱法
GB 1610-2009	中华人民共和国国家标准	工业铬酸酐 硫酸盐含量测定 离子色谱法
GB 24533-2009	中华人民共和国国家标准	锂离子电池石墨类负极材料 附录I 阴离子的测试方法
GB 24533-2009	中华人民共和国国家标准	锂离子电池石墨类负极材料 附录J 全硫的测试方法

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：021-6445 7830

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：010-8419 3588
传真：010-8419 3589

销售热线

北京

电话：010-6443 6740/1
传真：010-6443 2350

上海

电话：021-6373 5493/5348
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

欲知更多信息，请浏览我们的网站：www.thermo.com.cn