

【实验研究】

离子色谱法测定生活饮用水中的阴离子

张瑛, 曹若明, 孙洁, 刘素萍

(山东省济南市疾病预防控制中心, 山东 济南 250013)

中图分类号: R123.1

文献标识码: C

文章编号: 1006-9879(2004)03-0315-02

摘要: [目的] 建立一种能够同时测定生活饮用水中四种阴离子的方法。[方法] 应用 DX-80 型离子色谱仪测定生活饮用水中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} , 淋洗液为 $8.0 \text{ mmol/L NaCO}_3$ - $1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 溶液, 再生液为 $72 \text{ mmol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 进样量 $10 \mu\text{L}$ 。[结果] 四种阴离子在上述条件下分离良好, 定量测定的线性相关系数 >0.9997 , 回收率范围为 $96.0\% \sim 103.1\%$, 相对标准偏差为 $0.42\% \sim 4.63\%$ 。[结论] 生活饮用水中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 四种阴离子可用离子色谱法同时测定。

关键词: 生活饮用水; 阴离子; 离子色谱法

生活饮用水中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 通常采用分光光度法、容量法等, 这些方法操作步骤冗长费时, 需要多种化学试剂, 灵敏度低且有干扰。离子色谱法具有操作简便, 多组分可同时测定、线性范围宽、灵敏度高, 准确度好等优点, 大大提高工作效率。2003 年 5~11 月探讨了利用离子色谱法测定生活饮用水中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} , 获得了满意的结果。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂 离子色谱仪 (DX-80 型, 附带 AG14A 阴离子保护柱, AS14A 阴离子分离柱), AMMS-III 化学抑制器, DS5 型检测稳定器和 Chromeleon 色谱软件, 美国 Dionex 公司; 标准储备液 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 均为 $1000 \mu\text{g/ml}$ (国家标准物质中心), 碳酸钠 (分

析纯), 碳酸氢钠 (分析纯), 硫酸 (优级纯)。

1.2 离子色谱条件 淋洗液 $8.0 \text{ mmol/L NaCO}_3$ - $1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 混合溶液; 再生液 $72 \text{ mmol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液; 运行时间 12 min ; 流速 0.5 ml/min ; 进样量 $10 \mu\text{L}$ 。

1.3 统计数据处理 率的比较用 t 检验。

2 结果

2.1 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 4 种阴离子的色谱图。 见图 1。

2.2 检出限 待基线稳定后测定离子色谱仪最大噪声, 用 3 倍噪声计算出阴离子检出限, 得 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 的检出限分别为 0.012 、 0.025 、 0.014 、 0.025 mg/L 。

2.3 线性范围 根据生活饮用水中阴离子浓度含量,

变窄; 还有的标本肾间质细胞坏死灶, 灶内间质细胞正常结构破坏、消失, 相应区域有炎细胞浸润。但这些病理改变程度较轻且无组间特异性分布, 考虑与动物质量有关。心、肺、脑、胃、肠、脾、卵巢、睾丸、肾上腺等脏器未见明显异常。与对照组相比, 不认为实验组出现有意义的病理改变。

表 5 某碘伏消毒液亚急性毒性试验大鼠脏器系数结果 ($\bar{x} \pm s$)

性别	剂量 (mg/kg·bw)	肝/体 (%)	脾/体 (%)	肾/体 (%)	辜/体 (%)
♂	对照	3.32 ± 0.22	0.27 ± 0.04	0.81 ± 0.07	0.92 ± 0.13
	100	3.31 ± 0.18	0.26 ± 0.03	0.84 ± 0.08	0.90 ± 0.05
	333	3.27 ± 0.22	0.25 ± 0.02	0.83 ± 0.05	0.86 ± 0.05
	1000	3.24 ± 0.23	0.24 ± 0.03	0.82 ± 0.10	0.89 ± 0.07
♀	对照	3.19 ± 0.14	0.25 ± 0.04	0.83 ± 0.08	-
	100	3.23 ± 0.28	0.27 ± 0.03	0.85 ± 0.07	-
	333	3.17 ± 0.26	0.25 ± 0.02	0.82 ± 0.05	-
	1000	3.14 ± 0.26	0.23 ± 0.04	0.84 ± 0.05	-

3 小结

在本次实验中, 对某碘伏消毒剂进行了 2 个阶段的毒性试验。在第一阶段急性经口毒性试验中, 雌雄小鼠 LD_{50} 均大于 $5000 \text{ mg/kg} \cdot \text{bw}$; 多次皮肤刺激试验结果为无刺激性。在第二阶段试验中, 微核试验和亚急性试验结果为阴性。结果表明, 该碘伏消毒剂属实际无毒物质, 对皮肤无刺激性, 无遗传毒性, 对大鼠各项指标无明显亚急性毒作用, 无明显的靶器官。可以初步判断, 该碘伏作为皮肤消毒剂是安全的, 可以放心使用。

参考文献:

- [1] 杨华明, 易滨. 现代医院消毒学 [M]. 北京: 人民军医出版社, 2002. 112.
- [2] 卫生部卫生法制与监督司. 消毒技术规范 [S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2002. 126-151.

(收稿日期: 2003-12-08 本文编辑: 褚遵华)

配制标准系列, F 浓度在 0.1~10.0 mg/L、Cl⁻ 浓度在 1.0~100.0 mg/L、NO₃⁻-N 浓度在 0.1~10.0 mg/L、SO₄²⁻ 浓度在 1.0~100.0 mg/L 范围, 阴离子浓度含量分别与峰面积呈良好的线性关系。4 种阴离子的保留时间、标准曲线见表 1。

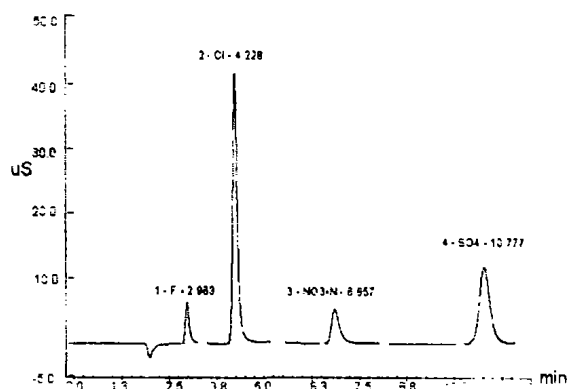


图 1 4 种阴离子的色谱图

表 1 阴离子的保留时间与标准曲线

阴离子	保留时间(min)	工作曲线方程	相关系数
F ⁻	2.95	$\hat{Y}=3.169 X-0.017$	1.000 0
Cl ⁻	4.24	$\hat{Y}=2.441 X-4.498$	0.999 7
NO ₃ ⁻ -N	6.78	$\hat{Y}=3.100 X-0.457$	0.999 7
SO ₄ ²⁻	10.71	$\hat{Y}=0.691 X-1.094$	0.999 7

2.4 精密度试验 配制低、中、高三种浓度的 F、Cl⁻、NO₃⁻-N、SO₄²⁻ 混合溶液按操作方法进行 6 次平行测定, 取平均值, 计算 RSD。结果见表 2。

表 2 精密度试验结果

阴离子	浓度测定值(mg/L)	\bar{x} (mg/L)	RSD (%)
F ⁻	0.50, 0.48, 0.52, 0.49, 0.47, 0.53	0.50	4.63
	1.00, 0.94, 0.96, 1.02, 0.98, 1.04	0.99	3.78
	5.05, 5.01, 4.93, 4.95, 5.06, 4.94	4.99	1.15
Cl ⁻	2.03, 2.07, 1.92, 1.95, 2.06, 1.96	2.00	3.15
	5.01, 4.86, 4.97, 5.19, 4.92, 5.11	5.01	2.44
	9.43, 9.40, 9.38, 9.45, 9.36, 9.35	9.40	0.42
NO ₃ ⁻ -N	0.92, 0.87, 0.94, 0.86, 0.95, 0.89	0.90	4.14
	2.12, 2.08, 1.90, 2.01, 1.98, 2.07	2.03	3.94
	5.18, 5.06, 4.92, 4.97, 5.07, 4.96	5.03	1.90
SO ₄ ²⁻	2.13, 2.05, 2.03, 1.98, 2.04, 1.88	2.02	4.12
	5.21, 5.08, 5.02, 4.87, 4.92, 5.03	5.02	2.68
	11.90, 11.88, 12.05, 12.09, 11.83, 12.01	11.96	0.87

2.5 回收率试验 向生活饮用水中分别加入低、中、高三种浓度的 F、Cl⁻、NO₃⁻-N、SO₄²⁻ 混合标准溶液, 依操作方法进行 6 次平行测定, 取平均值, 计算回收率。结果见表 3。

2.6 比较试验 对 20 份样品同时用本法与国标法(F-

离子选择电极法、Cl⁻ 硝酸银滴定法、NO₃⁻-N 紫外分光光度法、SO₄²⁻ 铬酸钡分光光度法) 进行测定, 两种方法所得结果进行配对 t 检验, 二者之间差异无统计学意义 ($t=0.146, 0.110, 0.082, 0.007, P>0.05$)。结果见表 4。

表 3 回收率测定结果 (mg/L)

阴离子	本底值	加入量	测定值	\bar{x}	回收率(%)
F ⁻	0.50	1.00	1.52, 1.51, 1.53, 1.49, 1.50, 1.52	1.51	101.0
	0.50	2.00	2.47, 2.50, 2.52, 2.48, 2.51, 2.46	2.49	99.5
	0.50	5.00	5.60, 5.58, 5.48, 5.53, 5.46, 5.61	5.54	100.8
Cl ⁻	9.40	10.00	19.20, 19.17, 19.38, 19.30, 19.12, 19.25	19.24	98.4
	9.40	20.00	29.30, 29.16, 29.21, 29.00, 29.06, 29.10	29.14	98.7
	9.40	50.00	60.16, 60.25, 60.12, 60.19, 60.21, 60.18	60.18	101.6
NO ₃ ⁻ -N	0.90	1.00	1.85, 1.79, 1.98, 1.87, 1.89, 1.80	1.86	96.0
	0.90	2.00	2.86, 2.91, 2.93, 2.89, 2.84, 2.92	2.89	99.5
	0.90	5.00	6.01, 5.98, 6.04, 6.08, 6.10, 6.09	6.05	103.0
SO ₄ ²⁻	12.00	10.00	22.42, 22.09, 22.10, 22.48, 22.32, 22.45	22.31	103.1
	12.00	20.00	32.08, 32.15, 31.87, 32.20, 31.82, 32.17	32.05	100.2
	12.00	50.00	61.72, 62.08, 62.11, 61.86, 61.92, 61.62	61.88	99.8

表 4 比较试验结果 (mg/L)

样品	国标法				本法			
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻
1	0.70	15.80	0.89	88.56	0.68	15.50	0.83	87.66
2	0.42	24.32	0.72	76.50	0.45	23.82	0.79	78.20
3	1.02	86.60	0.56	23.53	0.98	87.30	0.60	23.13
4	0.48	98.23	0.98	42.50	0.50	99.83	1.02	12.90
5	1.12	32.68	0.59	32.57	1.18	32.28	0.55	31.97
6	0.89	45.60	0.73	68.90	0.85	45.30	0.70	69.70
7	0.75	65.32	0.69	25.43	0.77	64.92	0.73	24.93
8	1.20	22.35	1.20	12.80	1.15	22.85	1.25	12.10
9	0.65	82.50	0.79	53.42	0.69	82.80	0.75	53.82
10	0.55	62.56	1.11	76.50	0.50	61.96	1.13	77.30
11	0.43	55.80	1.36	36.89	0.46	56.20	1.32	36.19
12	1.50	41.94	1.59	64.80	1.48	41.24	1.51	65.00
13	1.86	33.80	0.63	35.88	1.90	34.10	0.60	35.08
14	0.98	89.61	0.76	89.50	0.92	88.21	0.80	90.80
15	0.77	64.30	1.02	76.21	0.79	65.10	1.01	75.31
16	0.89	22.47	0.86	55.60	0.82	22.97	0.85	56.10
17	0.82	35.12	0.93	35.65	0.86	34.82	0.97	35.05
18	0.63	16.80	1.23	45.20	0.59	16.10	1.28	45.00
19	0.39	98.43	1.56	38.17	0.42	97.83	1.60	37.67
20	0.89	52.30	0.78	83.50	0.82	52.90	0.76	84.30

3 讨论

本方法操作快速、简便, 能同时测定生活饮用水中的 F、Cl⁻、NO₃⁻-N、SO₄²⁻, 具有较高的准确度和灵敏度, 适用于大批量的生活饮用水的分析测定。

(收稿日期: 2003-12-18 本文编辑: 褚遵华)