

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.18.025

# 在线发生离子色谱法检测水中碘化物等9种指标

曾丽兰<sup>1</sup>, 雷萍<sup>1</sup>, 王维康<sup>2</sup>

(1. 深圳市水文水质中心, 广东 深圳 518055; 2. 深圳市利源水务设计咨询有限公司, 广东 深圳 518030)

**摘要:** 针对供水行业高氯酸盐、碘化物等指标检测需求,开发了可在20 min内检测碘化物、草甘膦、高氯酸盐、溴化物、氟化物、氯化物、硝酸盐氮、硫酸盐和磷酸盐等9种化合物的淋洗液在线发生离子色谱方法。碘化物、草甘膦、高氯酸盐、溴化物检出限分别达到0.002、0.005、0.001、0.004 mg/L,其余5种化合物检出限均满足相关标准要求。在各指标定量限水平的平均加标回收率达到96.3%~104%,相对标准偏差为0.68%~3.79%。该方法简单、灵敏度高,可实现对饮用水和水源水多指标的高效分析。应用该方法对南方某市水源水相关指标进行检测的结果表明,碘化物和溴化物在水源水中普遍检出,平均含量分别为0.028 mg/L和0.037 mg/L,个别水库达到高碘水平;高氯酸盐和草甘膦均未检出;氟化物、氯化物、硝酸盐氮、硫酸盐等指标均满足地表水Ⅱ类标准。对50个水厂出厂水水样进行检测,碘化物、高氯酸盐、草甘膦、溴化物和磷酸盐均未检出,其他指标符合生活饮用水水质要求。建议关注水厂供水工艺的碘代和溴代消毒副产物风险。

**关键词:** 饮用水源; 饮用水; 离子色谱法; 碘化物; 草甘膦; 高氯酸盐

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)18-0134-05

## Online Generation Ion Chromatography for Determination of Nine Indicators Such as Iodide in Water

ZENG Li-lan<sup>1</sup>, LEI Ping<sup>1</sup>, WANG Wei-kang<sup>2</sup>

(1. Shenzhen Hydrology and Water Quality Center, Shenzhen 518055, China; 2. Shenzhen Liyuan Water Design & Consulting Co. Ltd., Shenzhen 518030, China)

**Abstract:** To meet the requirements of perchlorate and iodide detection in water supply industry, an online generation ion chromatography method was developed for the detection of nine compounds such as iodide, glyphosate, perchlorate, bromide, fluoride, chloride, nitrate nitrogen, sulfate and phosphate in 20 min. The detection limits of iodide, glyphosate, perchlorate, bromide were 0.002 mg/L, 0.005 mg/L, 0.001 mg/L and 0.004 mg/L, respectively, and those of other five compounds met the requirements of relevant standards. At the quantitative limit level, the average recoveries were 96.3%~104% and the relative standard deviations were 0.68%~3.79%. The method is simple and sensitive, and can be applied to analyze drinking water and source water efficiently. The method was applied to detect the relevant indexes of source water in a city in south China. Iodide and bromide were widely detected in the source water with average concentrations of 0.028 mg/L and 0.037 mg/L, respectively, and high iodine

基金项目: 深圳市可持续发展专项(KCXFZ20201221173602008)

通信作者: 雷萍 E-mail: leiping83071705@163.com

concentration was detected in particular reservoir. Perchlorate and glyphosate were not detected. Fluoride, chloride, nitrate nitrogen, sulfate and other indicators met the limitations specified in surface water class II standard. Water samples from 50 waterworks were tested. Iodide, perchlorate, glyphosate, bromide and phosphate were not detected, and other indicators met the requirements specified in drinking water quality standard. It is suggested to pay attention to the risk of iodine and bromine disinfection byproducts in water supply process.

**Key words:** drinking water sources; drinking water; ion chromatography; iodide; glyphosate; perchlorate

目前碘化物、高氯酸盐尚未列入《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中的常规和非常规指标,但已受到供水行业和水质监管部门、水质安全研究机构的广泛关注。水源水中碘化物在氯化消毒过程中生成碘代消毒副产物,主要包括碘代酸和碘代甲烷,其细胞毒性远高于其他三卤甲烷,因此被列为新型消毒副产物;高氯酸盐用作火箭燃料、烟火中氧化剂、安全气囊中的爆炸物等,容易在环境中迁移,造成水源和饮用水的污染,可干扰人体甲状腺素的合成与分泌,影响人体正常的新陈代谢。而草甘膦作为除草剂,是《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中的毒理指标之一,污染水源后形成的残留蓄积可危害人类健康<sup>[1]</sup>。

深圳市2020年发布并实施了《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020),率先纳入碘化物和高氯酸盐检测指标,规定碘化物和高氯酸盐的限值分别为0.1 mg/L和0.07 mg/L。目前高氯酸盐在国内外均无标准检测方法,碘化物仅有《水质 碘化物的测定 离子色谱法》(HJ 778—2015);目前碘化物检测主要采用离子色谱法、气相色谱法<sup>[2]</sup>和催化分光光度法<sup>[3]</sup>,前者需前处理萃取导致碘损耗,后者操作复杂、条件苛刻。高氯酸盐检测主要有离子色谱/串联质谱联用<sup>[4]</sup>、液相色谱/串联质谱联用法<sup>[5]</sup>,前处理均较复杂,并且检测成本高。因此,亟需建立准确、高效的碘化物和高氯酸盐检测方法。而草甘膦的标准检测方法主要为高效液相色谱法和气相色谱法<sup>[6]</sup>,均需进行柱前或柱后衍生,前处理繁琐,且影响检测人员健康,需要寻找替代方法。

离子色谱作为一种分析阴、阳离子的高效仪器,已在水质分析中得到了广泛应用,可直接进样分离,前处理简单,不需使用有害化学试剂。在地表水和饮用水分析中,离子色谱法常用于检测氟化

物等常规阴离子。笔者通过参数优化,利用KOH淋洗液在线发生器和抑制性电导检测器,建立了利用离子色谱同时检测碘化物、高氯酸盐、草甘膦、氟化物、氯化物、溴化物、硝酸盐氮、磷酸盐、硫酸盐的方法,并对某市水源水和水厂出厂水进行了检测。

## 1 材料和方法

### 1.1 设备和材料

#### 1.1.1 仪器设备

DIONEX Aquion ICS-1100型离子色谱仪(美国DIONEX),ASRS\_4 mm阴离子抑制器,电导检测器;AS-DV自动进样器(美国DIONEX);RFC 30淋洗液自动发生器(美国DIONEX);Milli-Q超纯水装置(美国Millipore公司);0.22 μm微孔滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司)。

色谱柱:IonPac AS19分析柱(4 mm×250 mm);IonPac AG19保护柱(4 mm×50 mm)。

#### 1.1.2 试剂和标准物质

碘化物标准溶液(100 mg/L,中国计量科学研究院);草甘膦标准溶液(1 000 mg/L,坛墨质检科技股份有限公司);高氯酸盐标准溶液(1 000 mg/L,美国O2Si);氟化物标准溶液(500 mg/L,北京中标物科技有限公司);氯化物标准溶液(500 mg/L,北京中标物科技有限公司);硝酸盐氮标准溶液(500 mg/L,北京中标物科技有限公司);硫酸盐标准溶液(500 mg/L,北京中标物科技有限公司);磷酸盐标准溶液(500 mg/L,北京中标物科技有限公司);溴化物标准溶液(100 mg/L,上海安谱实验科技股份有限公司)。以上标准溶液用超纯水(Milli-Q净化系统过滤,电阻率为18.2 MΩ·cm)配制稀释成混合标准工作液。

## 1.2 研究方法

### 1.2.1 色谱条件

淋洗液浓度是影响待测物的保留时间、峰宽和

峰面积的主要因素<sup>[7]</sup>。在柱温 30℃、KOH 淋洗液、1.00 mL/min 流速、500  $\mu$ L 进样体积条件下,研究了混合标准溶液(包含 1.00 mg/L 碘化物、1.00 mg/L 草甘膦、1.00 mg/L 高氯酸盐、1.00 mg/L 氟化物、5.00 mg/L 氯化物、1.50 mg/L 硝酸盐氮、5.00 mg/L 硫酸盐、1.00 mg/L 溴化物和 2.50 mg/L 磷酸盐 9 种化合物)在 30、35、40、45 mmol/L KOH 淋洗液浓度时的分离情况。

### 1.2.2 标准曲线制作

对混合标准系列进行测定,以各物质的峰面积为纵坐标,对应的浓度为横坐标绘制标准曲线,得到对应的回归方程和相关系数  $r$ 。根据保留时间定性,峰面积外标法定量。

### 1.2.3 方法性能研究

根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020),在纯水空白中加入预估检出限 2~5 倍浓度的各化合物(空白未检出),测定 7 次,计算检出限,并取 4 倍检出限作为定量限。

分别以纯水、水源水、自来水为基质,以各化合物定量限作为加标浓度,每种基质平行测定 6 次,分析计算平均加标回收率和相对标准偏差(RSD)。

### 1.3 样品采集

2020 年 11 月—2021 年 1 月,分别在 16 个水源水库采取 48 份样品,在 50 座水厂采取出厂水 50 样次。水样采集于 500 mL 清洗干净的聚丙烯瓶内。水源水均采自水库中心区域水面下 0.5 m 处。出厂水样品每 100 mL 水样中加 5 mg 的硫代硫酸钠以消除氯的影响。采集的样品 4℃ 避光保存,24 h 内测定。水样经 0.22  $\mu$ m 滤膜过滤后,进行色谱检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 淋洗液及色谱柱的选择

离子色谱常用的淋洗液有氢氧根淋洗液和碳酸盐淋洗液。碳酸盐淋洗液抑制后产物为碳酸,背景电导较高,约 20  $\mu$ S(4 mmol/L),淋洗强度大,难纯化;氢氧根淋洗液抑制后产物为水,背景电导约 1  $\mu$ S(50 mmol/L),淋洗强度适中,易纯化,并且氢氧根淋洗液无水负峰,可以大体积直接进样,可大大提高分析的灵敏度。为提高本方法的灵敏度,本实验选择 500  $\mu$ L 进样体积。同时氢氧根淋洗液可以通过淋洗液自动发生器在线产生,其 KOH 浓度精准,避免了手工配制淋洗液导致的误差影响方法的重

现性。故本方法选用氢氧根淋洗液,KOH 淋洗液通过 RFC 30 淋洗液自动发生器在线发生。

碘化物、草甘膦和高氯酸盐在碱性条件下均以阴离子的形式存在,均具有较强亲水性,在利用离子色谱测定时,需选择烷醇季铵基亲水性色谱柱,以保证其峰型对称性及能够在合理的时间内从色谱柱上洗脱。在水质分析中,常见阴离子氟化物、氯化物、硫酸盐浓度较高,将它们与其他含量低的待测离子有效分离,需选择高容量色谱柱。IonPac AS19 分析柱是一种具有强亲水性和高容量(350 ueq/column)特性的阴离子交换柱,特别适合常规阴离子及消毒副产物的检测。因此本方法选择烷醇季铵基的高容量阴离子交换分离柱 IonPac AS19。

### 2.2 KOH 淋洗液浓度的选择

在不同淋洗液浓度下,测定混合标准溶液中氟化物、氯化物、硝酸盐氮、溴化物、硫酸盐、磷酸盐、草甘膦、碘化物和高氯酸盐的离子色谱。在 30 mmol/L KOH 下,9 种化合物的保留时间延长,峰宽大,溴化物和硝酸盐氮峰、磷酸盐和草甘膦峰重叠,不能完全分离;35 mmol/L KOH 下,碘化物和草甘膦不能完全分离;45 mmol/L KOH 下,草甘膦、碘化物和高氯酸盐的保留时间提前,其他 6 种化合物不能完全分离,相互之间存在干扰。而 KOH 淋洗液浓度为 40 mmol/L 时,20 min 内可将 9 种化合物完全洗脱,碘化物、草甘膦和高氯酸盐与其他 6 种化合物可完全出峰且峰型理想,无其他杂质峰的干扰,因此选择 40 mmol/L KOH 淋洗液。9 种化合物的保留时间分别为 3.684、4.421、4.871、5.404、5.701、6.381、7.594、9.434 和 13.751 min。

### 2.3 方法性能

该方法标准曲线信息和检出限、平均回收率等性能参数见表 1。在本方法条件下,9 种待测化合物测定结果的相关系数  $r$  均大于 0.999。

碘化物和 high 氯酸盐的检出限和定量限均满足《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020)的要求;其他指标也满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020)的要求。

在定量限水平的 9 种待测化合物的平均加标回收率为 96.3%~104%,相对标准偏差为 0.68%~3.79%,表明方法的精密度和准确性优良,完全符合质量控制要求。

表1 方法信息和性能参数  
Tab.1 Method information and performance parameters

化合物	标准曲线							检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	定量限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
	系列浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )						相关系数 <i>r</i>				
	1	2	3	4	5	6					
碘化物	0.010	0.020	0.050	0.100	0.500	1.00	0.999 8	0.002	0.008	104	2.54
高氯酸盐	0.005	0.010	0.020	0.030	0.050	0.100	0.999 6	0.001	0.004	98.6	3.67
草甘膦	0.010	0.020	0.050	0.100	0.500	1.00	0.999 9	0.005	0.020	99.8	3.79
溴化物	0.010	0.020	0.050	0.100	0.500	1.00	0.999 7	0.004	0.016	97.5	3.09
磷酸盐	0.250	1.00	2.50	5.00	10.0	15.0	0.999 4	0.010	0.040	99.5	1.00
氟化物	0.100	0.400	1.00	2.00	4.00	6.00	0.999 8	0.010	0.040	96.3	2.92
氯化物	0.500	2.00	5.00	10.0	20.0	30.0	0.999 7	0.010	0.040	100	0.78
硝酸盐氮	0.150	0.600	1.50	3.00	6.00	9.00	0.999 5	0.015	0.060	97.3	2.02
硫酸盐	0.500	2.00	5.00	10.0	20.0	30.0	0.999 8	0.015	0.060	98.9	0.68

2.4 实际水样分析结果

水源水和出厂水中9种化合物的检测频次、检出率、最低浓度、最高浓度及平均浓度见表2。

根据相关研究,碘含量低于0.010 mg/L的水源可归为低碘水源,0.010~0.150 mg/L之间为适碘水源,高于0.150 mg/L为高碘水源<sup>[8-9]</sup>。由表2可见,

水源水碘化物检出率为100%,平均浓度为0.028 mg/L。某水库3次检测结果为0.173~0.184 mg/L,达到高碘水平;其余15个水库碘化物浓度为0.013~0.026 mg/L,属于适碘水源。虽然50个出厂水水样均未检出碘化物,但使用高碘水源的水厂,应关注碘代消毒副产物风险。

表2 水源水和出厂水检测结果  
Tab.2 Detecting results of source water and effluent

化合物	水源水					出厂水				
	频次	检出率/%	最低浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	最高浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	平均浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	频次	检出率/%	最低浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	最高浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	平均浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )
碘化物	48	100	0.013	0.184	0.028	50	0	ND	ND	ND
草甘膦	48	0	ND	ND	ND	50	0	ND	ND	ND
溴化物	48	100	0.019	0.165	0.037	50	0	ND	ND	ND
氟化物	48	100	0.090	0.694	0.222	50	98	ND	0.260	0.142
氯化物	48	100	3.26	24.1	7.70	50	100	0.920	11.5	3.35
硝酸盐氮	48	100	0.040	1.72	0.601	50	100	0.029	1.03	0.262
硫酸盐	48	100	2.41	67.4	11.4	50	100	1.49	12.6	6.82
磷酸盐	48	12.5	ND	0.012	0.001	50	0	ND	ND	ND
高氯酸盐	48	0	ND	ND	ND	50	0	ND	ND	ND

注: ND为未检出。

与碘化物不同,高氯酸盐在本地水源水和出厂水中均未检出;溴化物在检测水源中普遍存在,浓度为0.019~0.165 mg/L,平均为0.037 mg/L。出厂水中均未检出溴化物,但水厂消毒工艺以溴化物为前体物有可能生成溴代消毒副产物,仍需关注;草甘膦作为有机磷除草剂,未在水源水和出厂水中检出;磷酸盐检出率为12.5%,平均浓度为0.001 mg/L。

对水库水的检测结果表明,氟化物符合《地表

水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅰ类水质标准,氯化物、硝酸盐氮、硫酸盐符合Ⅱ类水质标准。出厂水中这4个指标含量均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020)限值。

3 结论

本研究采用高柱容量的IonPac AS19分析柱、AG19保护柱,兼顾分析方法的灵敏度和试剂损耗及分析时间,选择1.00 mL/min流速、40 mmol/L

KOH淋洗液浓度等度洗脱,在20 min内有效分离测定9种化合物,灵敏度、精密度、准确度均满足要求。方法简便、高效、快捷,不使用有毒有害试剂,适用于大批量、多指标样品的检测及水质分析。

利用该方法对水源水进行检测,发现待测水源水中碘化物和溴化物普遍存在,且存在高碘水源;未发现高氯酸盐、草甘膦和其他指标风险。出厂水中均未检出碘化物、高氯酸盐、草甘膦等,其余指标也满足相关水质标准限值,但应对水厂消毒工艺的碘代、溴代消毒副产物风险进行研究。

### 参考文献:

- [1] 何漪,常通,王钟,等. 离子色谱法测定PM<sub>2.5</sub>中草甘膦、硫氰酸盐和高氯酸盐[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(5): 550-552.  
HE Yi, CHANG Tong, WANG Zhong, *et al.* IC determination of glyphosate, thiocyanate and perchlorate in PM<sub>2.5</sub> [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(5): 550-552 (in Chinese).
- [2] 杨瑞丰. 离子色谱法和气相色谱法测定水质中碘化物对比研究[J]. 水资源开发与管理, 2019(9): 16-20.  
YANG Ruifeng. Comparative study on determination of iodide in water by ion chromatography and gas chromatography [J]. Water Resources Development and Management, 2019(9): 16-20(in Chinese).
- [3] 张会娟,谢雅兰,王朝亚. 测定饮用水中碘化物的含量——离子色谱法和化学法的比较[J]. 城镇供水, 2017(6): 35-38.  
ZHANG Huijuan, XIE Yalan, WANG Chaoya. Determination of iodide content in drinking water—comparison between ion chromatography and chemical method [J]. City and Town Water Supply, 2017(6): 35-38(in Chinese).
- [4] 孙文闪,诸骏杰,董叶菁,等. 离子色谱-串联质谱法测定生活饮用水中的高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(7): 2150-2154.  
SUN Wenshan, ZHU Junjie, DONG Yeqing, *et al.* Determination of perchlorate, chlorate and bromate in drinking water by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(7): 2150-2154(in Chinese).
- [5] MAVROUDAKIS L, MAVRAKIS E, KOUVARAKIS A, *et al.* Determination of chlorate, perchlorate and bromate anions in water samples by microbore reversed-phase liquid chromatography coupled to sonic-spray ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2017, 31(11): 911-918.
- [6] 李婷,寇向龙,李金娟,等. 草甘膦污染现状及检测技术研究进展[J]. 江西农业, 2019(22): 27-29.  
LI Ting, KOU Xianglong, LI Jinjuan, *et al.* Research progress of glyphosate pollution status and detection technology [J]. Jiangxi Agriculture, 2019(22): 27-29 (in Chinese).
- [7] 闫旭,王瑜,陈永艳,等. 离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐[J]. 环境卫生学杂志, 2020, 10(2): 191-195.  
YAN Xu, WANG Yu, CHEN Yongyan, *et al.* Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2020, 10(2): 191-195(in Chinese).
- [8] 卫生部. 碘缺乏病病区划分: GB 16005—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.  
Ministry of Health. Delimitation for the Endemic Areas of Iodine Deficiency Disorders (IDD): GB 16005-2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009 (in Chinese).
- [9] 国家卫生和计划生育委员会. 水源性高碘地区和高碘病区的划定: GB/T 19380—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
National Health and Family Planning Commission. Definition and Demarcation of Water-borne Iodine-excess Areas and Iodine-excess Endemic Areas: GB/T 19380-2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017 (in Chinese).

**作者简介:**曾丽兰(1994—),女,广东梅州人,本科,助理工程师,从事水质检测工作,研究方向为水环境污染与监测技术,曾参加多项水质监测方法研发和水质在线监测设备管理工作。

**E-mail:**realan1001@163.com

**收稿日期:**2021-04-16

**修回日期:**2021-05-24

(编辑:孔红春)