

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.14.027

便携式离子色谱仪的研制及高氯酸盐测定

赵宏, 陈诚, 陈丽芬

(广州市自来水有限公司, 广东 广州 510600)

摘要: 随着城市供水水质安全保障需求的日益提升,实时监测与应急响应能力成为关键。基于离子色谱分析技术,研发了一款便携式水质分析仪,旨在解决城市供水水质快速检测难题。全面评估了该分析仪在实验室环境及45℃高温、-15℃低温等极端条件下的性能,结果表明,其在高低温环境下关键性能稳定,检测准确性与现场适用性优异,可满足多样化检测需求。实际水样测定进一步验证了其对水质离子成分的精准检测能力。同时,针对饮用水中高氯酸盐的快速检测需求,建立了便携式离子色谱检测方法。经系统优化色谱柱类型、淋洗液配方及流速等参数,确定采用2 mm AS19色谱柱、50 mmol/L KOH淋洗液、0.25 mL/min流速作为测定水中高氯酸盐含量的最佳条件。方法学验证表明,该方法线性相关系数>0.999,检出限1.00 μg/L,定量限3.50 μg/L,加标回收率91.5%~109.0%,具有灵敏度高、准确性好的特点,为饮用水安全应急监测提供了有力的技术保障。

关键词: 离子色谱仪; 高氯酸盐; 饮用水; 便携; 水样检测

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2026)14-0179-06

Development of Portable Ion Chromatography and Determination of Perchlorate

Zhao Hong, Chen Cheng, Chen Lifen

(Guangzhou Water Supply Co. Ltd., Guangzhou 510600, China)

Abstract: With the growing demand for ensuring the safety of urban water supply quality, real-time monitoring and emergency response capabilities have become crucial. In this study, a portable water quality analyzer was developed based on ion chromatography technology, aiming to solve the problem of rapid detection of water quality in urban water supply. Comprehensive performance tests were carried out in laboratory environments and under extreme conditions, such as a high temperature of 45 °C and a low temperature of -15 °C. The results indicated that the analyzer's key performance remains stable in high and low temperature environments, with excellent detection accuracy and on-site applicability, thus being able to meet various detection requirements. Tests on actual water samples further verified its precise detection capability for ionic components in water. Meanwhile, in response to the need for rapid detection of perchlorate in drinking water, a portable ion chromatography detection method was established. Through systematic optimization of parameters such as column type, eluent formula, and flow rate, it was determined that the optimal conditions for determining perchlorate concentration in water were: a 2 mm AS19 chromatographic column, a KOH eluent concentration of 50 mmol/L, and a flow rate of 0.25 mL/min. Method validation showed that this method had a linear correlation coefficient greater than 0.999, a

detection limit of 1.00 $\mu\text{g/L}$, a quantification limit of 3.50 $\mu\text{g/L}$, and spike recovery rates ranging from 91.5% to 109.0%, demonstrating high sensitivity and good accuracy. It could provide a strong technical guarantee for emergency monitoring of drinking water safety.

Keywords: ion chromatograph; perchlorate; drinking water; portable; water sample detection

在科学研究与工业生产等众多领域,离子成分的精确分析始终是至关重要的环节。从环境监测中追踪水体、土壤和大气的污染物离子,到食品行业把控添加剂及微量元素的含量,再到制药过程中确保药品纯度与杂质控制,离子分析技术的精准度和便捷性深刻影响着研究进展与产品质量^[1]。

传统的离子检测方法,如分光光度法、滴定法等,在常规分析任务中发挥了一定作用^[2]。然而,面对复杂样品基体、痕量离子检测及现场快速分析的需求时,其灵敏度低、选择性差、操作烦琐等弊端逐渐凸显。离子色谱技术的出现为离子分析带来了重大突破,其基于离子交换原理,通过选择适配的分离柱和检测器,能够高效分离并精准检测多种离子,在多个领域得到广泛应用^[3-5]。然而,现有离子色谱仪也存在一定局限,如对环境要求较高;无法在现场进行快速检测并获得数据,难以满足现场比对需求;受检测时限影响,样品在保存和运输过程中可能发生离子损失,导致检测结果产生偏差;离线检测还需投入更多人力成本等。这些因素在很大程度上限制了其在现场应急监测、野外科研考察及工业生产现场快速检测等场景中的应用^[6]。为适应不同情况,满足突发性、广域性和机动性检测需求,离子色谱技术亟须向现场化、快速化方向发展。在小型化的基础上,研发能够减少淋洗液用量、缩短基线稳定时长和做样时长、操作稳定且使用方便的便携式离子色谱仪,是目前应对应急检测需求的发展目标。

本文对所研发的便携式离子色谱仪的性能展开深入研究与验证,剖析其在实际应用中的优势与潜力,探究其在测定饮用水中高氯酸盐含量的可行性,评估其在饮用水安全监测中的应用价值,可为保障城市饮用水安全提供有力的技术支持,也为便携式离子色谱仪在饮用水检测领域的进一步应用提供参考依据。

1 便携式离子色谱仪系统

1.1 硬件系统

集成式单系统 GZZLS 6850 离子色谱分析仪的基本原理为:高压输液泵将流动相以稳定流速输送至分析体系,在色谱柱前通过进样器将样品导入,流动相携带样品进入色谱柱。在离子色谱柱(通常为离子交换色谱柱)中,各组分离子被分离,并依次随流动相流至检测器进行分析。抑制型离子色谱仪需在电导检测器前增加1个抑制器,抑制器主要由电极室、流路通道及离子交换膜组成。以阴离子抑制器为例,阳极室中水电解产生的 H^+ 在直流电场作用下,穿过阳离子交换膜,取代溶液中的 K^+ ,使淋洗液(KOH 溶液)转换为水,从而降低背景电导率;同时,样品如 KF 转化为 HF ,信号强度增大(H^+ 的相对摩尔电导率高于 K^+), K^+ 则透过阳离子交换膜进入废液;随后,流出物被导入电导池,检测到的信号输送至数据处理系统进行记录、处理或保存。GZZLS 6850 系统的组成见图1。

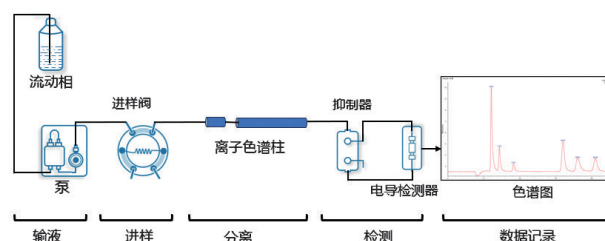


图1 GZZLS 6850 系统组成

图2为GZZLS 6850系统实物。在核心部件构成上,泵、柱温箱、色谱柱、抑制器及电导检测器等紧密配合。其中,泵作为输送流动相的关键设备,采用串联双柱塞杆恒流泵,材质为高精度全塑聚醚醚酮(PEEK),流速范围在0~10 mL/min,具备灌注功能与压力监控能力,能够稳定、精准地将淋洗液输送至分析体系。柱温箱可实现30~60 $^{\circ}\text{C}$ 的温控调节,为色谱柱提供适宜的工作温度环境,确保离子分离过程的稳定性与准确性。色谱柱是实现各组

分离离子分离的核心部件,样品在此依据离子交换原理实现有效分离。本系统选用 2 mm 规格色谱柱,可减少淋洗液消耗,提高检测灵敏度。抑制器采用连续再生电解技术,仅需加水即可维持工作。电导检测器采用双极式设计,具备自温控功能,温控范围为 30~60 ℃,且能自动调节量程,可处理宽范围的信号,对流出物进行高灵敏度检测,确保微弱离子信号也能被精准捕获。除常规的色谱柱和检测器自身温控外,分析仪独特的内置恒温检测室设计(含制冷与加热功能),使仪器工作温度范围扩大至 -15~45 ℃,极大拓宽了仪器的应用范围,使其在不同环境条件下均能稳定运行,为离子分析工作提供了可靠的硬件基础。



图2 GZZLS 6850 系统实物

1.2 软件系统

GZZLS 6850 离子色谱分析仪的软件系统以触摸屏软件为核心,为用户提供直观、便捷且功能强大的操作平台(见图3)。



图3 GZZLS 6850 离子色谱分析仪的软件系统示意

软件主界面布局合理,状态栏醒目地展示仪器连接状态、运行进程、报警指示及剩余电量等关键信息,使用户能够全面掌握仪器的整体运行态势。菜单栏位于界面左侧,整合了 7 个功能各异的子菜单,覆盖分析工作的各个环节。其中,“实时运行”子菜单可动态显示当前采用的分析方法、采集的谱图(支持自定义峰窗口信息)与对应的分析结果,为用户提供即时的分析反馈。通过该触摸屏软件,用户可轻松实现谱图数据采集、仪器状态实时查看、分析方法编辑等核心操作。无论是仪器状态的全面监测,还是单个样品的快速检测分析,均可在简洁高效的操作系统中完成,从而显著提升便携离子色谱分析工作的便捷性与准确性。

2 仪器性能测试

2.1 实验室环境测试

以阴离子测定为例,氟离子和氯离子的浓度范围为 0.025~0.400 mg/L,亚硝酸根、硝酸根和硫酸根为 0.625~1.000 mg/L。在实验室内(环境温度 25 ℃)完成仪器基线噪声、基线漂移与检出限的测定,同时考察 5 种阴离子的线性相关系数,并开展定性、定量重复性验证试验。其中,检出限取 3 倍信噪比($S/N=3$)所对应的氯离子浓度。实验室性能测试结果见表 1。可知,实测参数已达到国际同类产品的指标要求。

表1 实验室性能测试结果

测试项目	测试结果	测试项目	测试结果
相关系数	≥ 0.999	基线噪声/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	≤ 0.002
定性重复性/%	≤ 0.1	基线漂移/($\mu\text{S}/30\text{ min}$)	≤ 0.04
定量重复性/%	≤ 0.5	检出限/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	≤ 0.001

图4为阴离子混合标准溶液测得的典型色谱。

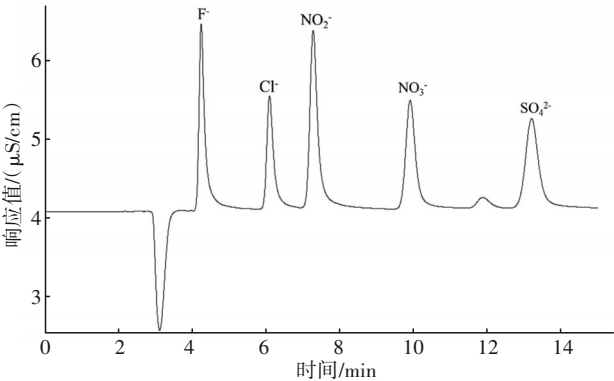


图4 阴离子混合标准溶液测试所得典型色谱

由图 4 可知,色谱基线平整,各离子峰之间分离度良好,峰形对称且无拖尾或前沿现象。

综上,所使用的离子色谱方法如下:色谱柱 AS19(2 mm×250 mm);进样量 25 μL;分析时间 15 min;切阀时间 3 min;柱箱温度 35 ℃;电导池温度 35 ℃;泵流量 0.25 mL/min;淋洗液 20 mmol/L KOH;抑制器型号 ADRS-100;抑制器电流 15 mA。

2.2 极限环境测试

2.2.1 试验设备

本试验采用步入式高低温交变湿热试验箱,该设备具有精确控温功能,可满足升温速率与降温速率不大于 1 ℃/min 的要求,并能按照设定的测试参数及试验曲线稳定运行。

试验依据《电工电子产品环境试验 高温低温试验导则》(GB/T 2424.1—2005)开展,旨在探究高温和低温条件对所研制仪器性能的影响。根据仪器使用工况的标称要求(−15~45 ℃),确定高温工作参数为 45 ℃,低温工作参数为 −15 ℃。测试持续时间设定为 8 h,将仪器置于步入式高低温交变湿热试验箱内进行高低温工作测试。

因在试验箱外不便直接观察箱内仪器状态,故通过网线将仪器连接至笔记本电脑,利用工作站软件进行监控。在整个试验过程中,每隔一定时间严格检查并详细记录试验箱的运行状况,同时按照 2.1 节实验室环境的测试内容,完整执行全部性能测试,准确记录测试数据,以全面监测仪器在高低温工作环境下的性能表现。

2.2.2 高温工况下性能

首先接通离子色谱仪电源,启动设备。经全面

检测确认其处于正常工作状态后,将检测室温控设置为 30 ℃,为后续测试提供基准环境条件。随后,依据标准设定试验箱参数,使其以不大于 1 ℃/min 的速率缓慢升温至 45 ℃,达到设定温度后进行测试,结果如表 2 所示。可知,该便携式离子色谱仪在 45 ℃高温环境下仍能保持稳定可靠的分析性能。

表 2 高温工况下性能测试结果

测试项目	测试结果	测试项目	测试结果
相关系数	≥0.999	基线噪声/(μS/cm)	≤0.002
定性重复性/%	≤0.1	基线漂移/(μS/30 min)	≤0.05
定量重复性/%	≤0.9	检出限/(μg/mL)	≤0.001

2.2.3 低温工况下性能

除将检测室温控设置为 10 ℃,以及使试验箱以不大于 1 ℃/min 的速率缓慢降温至 −15 ℃外,其他步骤与高温工况下性能测试一致。测试结果如表 3 所示。可知,该便携式离子色谱仪在 −15 ℃极端低温环境下仍能保持稳定可靠的分析性能,满足现场应急监测需求。

表 3 低温工况下性能测试结果

测试项目	测试结果	测试项目	测试结果
相关系数	≥0.999	基线噪声/(μS/cm)	≤0.002
定性重复性/%	≤0.1	基线漂移/(μS/30 min)	≤0.03
定量重复性/%	≤0.8	检出限/(μg/mL)	≤0.001

2.3 实际水样测试

5 种阴离子混合标准溶液的线性范围、线性方程、相关系数及检出限如表 4 所示,其中检出限以 3 倍信噪比(S/N=3)所对应的目标物浓度计算。

表 4 5 种阴离子的线性范围、线性方程、相关系数及检出限

项目	浓度范围/(mg/L)	回归方程	相关系数	检出限/(μg/L)
氟离子	0.1~2.0	$y=144.802\ 0x-5.205\ 6$	0.999 5	0.534
氯离子	1.5~40.0	$y=100.226\ 7x-21.242\ 2$	0.999 7	0.960
亚硝酸根	0.1~2.0	$y=45.670\ 5x-2.068\ 3$	0.999 5	0.160
硝酸根	1.5~20.0	$y=55.610\ 4x-17.883\ 9$	0.999 8	0.484
硫酸根	1.5~40.0	$y=74.322\ 3x-45.446\ 8$	0.999 6	0.024

由表 4 可知,氟离子和亚硝酸根在 0.1~2.0 mg/L 范围内、氯离子和硫酸根在 1.5~40.0 mg/L 范围内、硝酸根在 1.5~20.0 mg/L 范围内,均具有良好的线性关系,相关系数>0.999。选取中间浓度的混合标准溶液,连续进样 6 次,5 种阴离子保留时间的相对标准偏差均小于 0.09%,峰面积相对标准偏差均小

于 0.93%,表明该仪器方法稳定性良好。

使用便携式离子色谱仪对当地选取的水源水和末梢水进行检测。采集后的水样经 0.22 μm 滤膜过滤后,每个样品重复测定 3 次,记录各离子组分浓度(见表 5)。结果表明,末梢水中各离子浓度相较于水源水均显著降低,说明当地自来水厂的水处理

工艺对各污染物具有良好的去除效果,其中亚硝酸盐可实现完全去除,水质得到有效提升。

表5 实际水样测试结果 mg/L

项目	水源水	末梢水
氟化物	0.26	0.10
氯化物	33.30	4.35
亚硝酸盐	0.07	0
硝酸盐	9.54	4.43
硫酸盐	42.10	4.26

3 测定饮用水中高氯酸盐的方法研究

3.1 材料与方法

3.1.1 仪器及试剂

本试验采用GZZLS 6850便携式离子色谱仪,配备柱温箱、电导检测器及ADRS-100抑制器(2 mm规格)。纯水由Milli-Q纯水系统制备。水样经0.22 μm 滤膜过滤后进样测定。

标准品制备方法:取1 000 mg/L高氯酸盐的标准储备溶液,配制为1 mg/L的标准中间溶液,再逐级稀释,得到浓度分别为1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

3.1.2 色谱条件

本试验使用的离子色谱条件:色谱柱AS19(2 mm $\times$ 250 mm);进样量100 μL ;分析时间15 min;切阀时间3 min;柱箱温度30 $^{\circ}\text{C}$;电导池温度35 $^{\circ}\text{C}$;泵流速0.25 mL/min;淋洗液50 mmol/L KOH;抑制器型号ADRS-100;抑制器电流37.5 mA。

3.1.3 标准样品谱图

在本试验设定的色谱条件下,高氯酸盐标准溶液的色谱如图5所示。

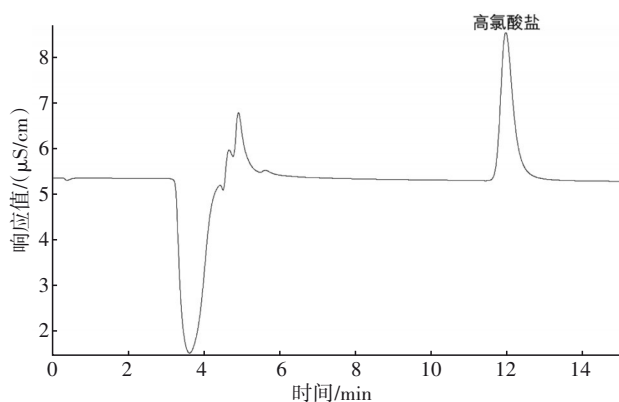


图5 高氯酸盐标准溶液色谱

由图5可知,1 mg/L高氯酸盐的保留时间为11.97 min,样品可在15 min内完成检测。

3.2 结果与讨论

3.2.1 色谱柱的选择

IonPac AS19阴离子色谱交换柱是一种以KOH溶液作为流动相的新型高容量阴离子交换柱^[7],OH⁻具有较强的亲水性,不仅对难分离的羟基酸具有高选择性,而且可以通过抑制器将其转化为水,在进入电导检测器前降低系统的背景电导率^[7]。该色谱柱具有高容量和良好的选择性,有助于测定饮用水中低浓度水平的高氯酸盐,因此选用IonPac AS19作为分离柱。

常用的色谱柱规格是4 mm^[8-9],本试验则选用2 mm规格,以减少淋洗液消耗,满足便携式离子色谱仪1 d的用量需求,同时提高检测灵敏度。

3.2.2 淋洗液的选择

高氯酸根本身疏水性较强,因此色谱分离柱需具备良好的亲水性,同时对淋洗液浓度的要求也较为苛刻。本试验采用KOH作为淋洗液。当使用25 mmol/L的KOH进行等度洗脱时,各待测离子分离效果良好,但高氯酸盐出峰时间较晚,完成1个样品检测需40 min,且峰形呈现馒头峰。当逐步提高淋洗液浓度至50 mmol/L时,高氯酸根离子的出峰时间提前至11.97 min,检测效率显著提高。此时,氯离子、亚氯酸盐及氯酸盐等潜在干扰离子在AS19色谱柱中的保留强度低于高氯酸盐,因此不存在干扰。进一步增大KOH淋洗液浓度,高氯酸盐的峰形得到改善,但淋洗液浓度升高会导致抑制器所需电流增加,背景电导率升高,基线不稳定性增强。综合考虑后将KOH淋洗液浓度确定为50 mmol/L,此时基线高度5 $\mu\text{S/cm}$,基线噪声0.001 $\mu\text{S/cm}$ 。

3.2.3 淋洗液流速的选择

较低的淋洗液流速会延长各离子在色谱柱中的停留时间,导致出峰时间延迟、峰形变宽;提高淋洗液流速则使出峰时间大幅提前,峰形变窄。然而,长期使用较高流速会缩短色谱柱的使用寿命。综合考虑分析方法灵敏度、分析时间和系统压力等关键因素,最终选定淋洗液流速为0.25 mL/min。在该优化流速下,高氯酸盐的保留时间为11.97 min,系统压力为12.27 MPa,灵敏度满足分析要求。

3.2.4 方法检出限及定量限

在最优色谱条件下,对标准系列溶液进行分析。以目标物的峰面积 $[y, (\mu\text{S/cm}) \cdot \text{min}]$ 为纵坐标,标准溶液浓度 $(x, \mu\text{g/L})$ 为横坐标,绘制标准曲

线,其线性方程为 $y=0.0642x-0.0108$,相关系数为 0.999 2。结果表明,在 1.00~20.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,响应值与浓度呈良好的线性关系。进样体积为 100 μL 时,以 3 倍信噪比计算检出限为 1.00 $\mu\text{g/L}$;以 10 倍信噪比计算定量限为 3.50 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2.5 方法精密度

在最优条件下,对浓度为 2.0、5.0 及 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐标准溶液进行测定,各浓度平行测定 6 次,计算相对标准偏差。

方法精密度测试结果如表 6 所示。

表 6 方法精密度测试结果

标准溶液浓度/($\mu\text{g/L}$)	测定值/($\mu\text{g/L}$)						相对标准偏差/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	
2.0	1.92	1.92	2.02	1.93	1.93	2.04	2.82
5.0	4.92	4.92	5.01	4.85	4.91	4.74	1.86
10.0	10.20	10.00	9.92	10.10	10.20	9.95	1.02

3.2.6 方法准确度

以管网水样为本底,对高氯酸盐进行加标回收试验,每个加标水平取 6 个平行样,结果见表 7。可知,高氯酸盐的加标回收率在 91.5%~109.0% 之间,证明该方法准确度较高;检测结果的相对标准偏差均在 2.98% 以内,表明该方法稳定性良好。

表 7 水样加标回收率测试结果($n=6$)

样品	本底值/ ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	测定均值/ ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率/%
管网水	0.645	1.000	1.510	91.5
	0.645	2.000	2.550	96.2
	0.645	5.000	5.850	104.0
	0.645	10.000	10.850	102.0
	0.645	15.000	17.000	109.0

4 结 语

本研究研发的 GZZLS 6850 便携式离子色谱仪具有性能稳定、环境适应性好等优点,能够充分满足现场应急监测及实地水样检测的需求。实际水样测定结果表明,该仪器可精准检测水质中离子浓度的变化,有望成为现场离子分析的重要工具。针对《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中新增的高氯酸盐项目,该方法对其分析条件进行优化,采用等度淋洗方式实现 $\mu\text{g/L}$ 级别高氯酸盐的检测,总分析时间仅需 15 min,可满足检测方法的要求。与国标方法相比,该方法在操作便利性及总分析时长方面均有显著改善。

参考文献:

[1] 李蒙,李文锋,孙潇. 现代仪器分析技术在环境监测中的应用探讨[J]. 环境与发展,2020,32(10):83-84.

[2] 张敏,袁东星,冯思超,等. 反相流动注射-紫外光还原-分光光度法测定饮用水中的硝酸盐[J]. 分析化学,2011,39(6):943-944.

[3] 于泓,牟世芬. 离子色谱中的安培检测方法及其应用[J]. 化学通报(印刷版),2007,70(7):483-488.

[4] 王红伟,刘俊妮,路凯,等. 离子色谱法同时测定水中的五种阴离子的研究[J]. 现代科学仪器,2007(2):103-105.

[5] 李永新,刘森,吴丹,等. 离子色谱法在饮用水氨氮检测中的应用专家共识[J]. 预防医学情报杂志,2024,40(8):899-904.

[6] 廖玉海,吴盼. 新国标背景条件下供水行业水质检测实验室建设[J]. 供水技术,2024,18(3):58-64.

[7] 李婷婷,任兴权,周丽,等. 离子色谱法同时测定饮用水中的溴酸盐和高氯酸盐[J]. 食品工业,2020,41(9):325-328.

[8] 游咏妍. 抑制型电导检测离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐[J]. 化学分析计量,2023,32(5):47-50.

[9] 郭震宇,王莹,孔繁颖. 生活饮用水中高氯酸盐的离子色谱法测定[J]. 天津科技,2023,50(7):105-107.

作者简介:赵宏(1992—),女,湖南湘潭人,硕士,工程师,主要研究方向为水质检测。

E-mail:xtuzhaohong@163.com

收稿日期:2025-04-03

修回日期:2025-05-13

(编辑:沈靖怡)