# 离子色谱法测定海水中氯离子和硫酸根离子

王丕波[1], 曾艳敏[1], 闫　晶[1], 殷丽娜[1], 任登龙[2]

(1. 自然资源部北海局, 山东 青岛 266100; 2. 中国石油化工股份有限公司, 山东 东营 257237)

**摘要**: 氯离子和硫酸根离子是海水中重要的无机阴离子, 在研究海洋生态变化、海洋循环作用过程与海洋全球气候变化等领域具有重要的指示意义。其测定方法较多, 但缺少相应的测试方法。本文对测定海水中 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$的离子色谱方法进行了优化, 选用 IonPacAS14 碳酸盐选择性离子色谱柱, 以 3.5 mmol/L $Na_2CO_3$+1 mmol/L $NaHCO_3$ 为流动相, 可消除海水样品中碳酸盐及其他阴离子的干扰。该方法对 $Cl^-$检出限为 0.29 mg/L, 线性相关系数 $r^2$=0.999 2, 对 $SO_4^{2-}$检出限为 0.42 mg/L, 线性相关系数 $r^2$=0.997 9。样品的加标回收率在 95%~102%, $Cl^-$和 $SO_4^{2-}$的相对标准偏差分别为 1.92%和 4.18%。该方法简便、迅速、灵敏、准确度高, 可满足批量海水样品中 $Cl^-$与 $SO_4^{2-}$的准确测试。

**关键词**: 离子色谱法; 海水; 氯离子; 硫酸根离子

**中图分类号**: X832　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2020)11-0052-05

DOI: 10.11759/hykx20191119001

海水是一种非常复杂的多组分溶液, 主要成分为 $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$等, 各离子之间的浓度差异比较大, 因此对离子浓度的准确分析测定有很大的影响[1]。传统的无机阴离子分析方法较多, 如比色法、湿化学法、重量分析法、浊度分析法和滴定分析法[2], 而电化学法如离子选择电极和安培滴定等方法因缺乏选择性、受干扰大、灵敏度低、耗费人力且难以实现自动化测定等缺点被逐渐淘汰[3]。离子色谱法是近年来发展起来的专用于离子检测的测试方法, 因其具有降低人为失误, 提高自动化程度, 实现数据实时采集和存储, 并且测试流程标准等优势而成为国家、行业中离子测试项目的标准分析方法[4]。

目前, 水质中无机阴离子测定方法较为成熟, 刘建勇等[5]采用大体积直接进样离子色谱法测定了饮用水中 9 种卤代乙酸和 6 种阴离子。Jackson 等[6]采用阴离子交换-化学抑制型电导法检测饮用水消毒副产物及痕量溴酸盐, 进样量 200 μL, 检出限为 1.73 μg/L。谢静等发现等度淋洗方式结合抑制电导检测法能够满足常见水质检测要求[7], 但海水中阴离子测定方法较少, 其主要原因为海水组分复杂, 具有高盐、高基体效应影响, 检测方法繁琐且易受干扰[8]。海水中阴离子在海洋生态、海洋腐蚀以及海洋环境监测等领域具有重要的指示意义, 其影响海洋生物体的阴离子含量与生理功能。然而, 尚无海水中阴离子测定的标准方法, 且相关研究报道匮乏, 测试数据的标准性与规范性不足。近年来, 海洋监测已成为热点, 亟需一套准确、可靠、科学规范的测定方法, 本文基于海洋研究、环境监测调查等方面的需求, 研究采用离子色谱-抑制电导检测法测定海水中 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$含量, 该方法具有检出限低、灵敏度高、测量数值准确等优点。

## 1　材料与方法

### 1.1　实验材料与试剂

$Cl^-$标准溶液(10 000 mg/L), $SO_4^{2-}$标准溶液(5 000 mg/L)均购于国家标准物质研究中心, 标准溶液 ST($Cl^-$浓度为 5 000 mg/L, $SO_4^{2-}$浓度为 1 000 mg/L)由 $Cl^-$标准溶液(10 000 mg/L)和 $SO_4^{2-}$标准溶液(5 000 mg/L)混合配置而成; $Na_2CO_3$(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); $NaHCO_3$(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 所用试剂溶液均由电阻率 18.25 MΩ·cm 超纯水配制。

### 1.2　仪器与设备

Dionex 600 型离子色谱仪(美国戴安公司), 配有 ADRS 600 4 mm 阴离子抑制器; AS50 自动进样器, AS50 柱温箱, GS50 四元可变速串联活塞泵, EG50 淋洗液自动发生器, ED50 电导检测器; AUW220 电子天平(日本岛津公司, 读数精度 0.01 mg); CSR-1-20

收稿日期: 2019-11-19; 修回日期: 2020-01-19

作者简介: 王丕波(1979-), 男, 山东即墨人, 硕士, 高级工程师, 主要从事海洋化学研究, E-mail: wpbapple@163.com

(II)型实验室超纯水系统。

色谱条件: 色谱柱为IonPac AG14(4 mm×50 mm)阴离子保护柱, IonPac AS14(4 mm×250 mm)阴离子分析柱。

淋洗液: 3.5 mmol/L $Na_2CO_3$+1 mmol/L $NaHCO_3$, 流速为 1.2 mL/min; 进样体积: 25 μL; 检测器: 抑制型电导, 自循环模式, 50 mA 电流; 运行时间: 10 min; 系统反压: 1600 psi; 背景电导: 17 μS。

### 1.3 方法

所有样品均取自近岸海水, 样品取出水面后, 采用抽滤装置, 经过 0.45 μm 滤膜过滤, 置于聚乙烯样品瓶内, 移液枪准确量取 0.1 mL 样品于聚乙烯离心管内, 制备 8 个平行样, 加纯水准确定容到 10 mL, 先取 5 mL 样品, 上机测试; 剩余 5 mL 样品, 准确加取 0.1 mL 标准溶液 ST, 摇匀, 上机测试加标回收率。

### 1.4 无机阴离子定性与定量

海水样品在淋洗液的作用下, $Cl^-$与 $SO_4^{2-}$离子淋洗出峰的时间固定, 根据标准溶液来确定 $Cl^-$与 $SO_4^{2-}$的淋洗峰, 在一定浓度范围内, 峰面积又与组分浓度成正比, 建立峰面积与组分浓度的线性关系, 根据阴离子峰的保留时间进行定性, 以峰面积法进行准确定量分析。本文采用戴安公司 Chromeleon6.80 软件对所得数据进行分析和定量计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件选择

#### 2.1.1 色谱柱和淋洗液的选择

海水 pH 偏碱性, 含有高浓度的 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, 分析时选用高容量分析柱和稳定淋洗介质[9], IonPac AS14 阴离子交换柱柱容量高, 介质稳定, 基线平滑, 检出限低, 该分析柱的固定相是由新型超多接枝阴离子交换缩聚物组成, 同时用高容量树脂优化了柱子的选择性, 亲水性也更高, 适合分离高离子强度的样品和复杂基体样品, 因此是海水分析中最佳的阴离子分离柱。离子色谱分析阴离子中常用淋洗液为碳酸盐型和 $OH^-$型。$OH^-$型淋洗液易吸收空气中的 $CO_2$, 改变淋洗强度, 引起基线漂移[10]。碳酸盐型淋洗液基线稳定, 并且背景值低, 适合海水中 $Cl^-$与 $SO_4^{2-}$淋洗, 本实验经过优化选取 3.5 mmol/L $Na_2CO_3$+1 mmol/L $NaHCO_3$ 混合淋洗液作为海水中 $Cl^-$与 $SO_4^{2-}$分离淋洗液。

#### 2.1.2 抑制器再生模式选择

ADRS 600 抑制器是一种自动再生连续工作的抑制器, 抑制器有自循环电抑制再生模式、外加水电抑制再生模式和化学再生模式。再生模式的选择不仅取决于淋洗液的组成, 还与待分析物质所需灵敏度有关。本文选用自循环电抑制再生模式以获得稳定的基线和低噪音。设置 50 mA 电抑制模式, 流速 1.2 mL/min, 基线噪音值 5 nS 左右, 显著降低了 $Cl^-$与 $SO_4^{2-}$的检出限。

### 2.2 检出限, 线性范围和精密度

在选定的色谱条件下对方法的检出限, 精密度和线性范围进行了计算。

图 1 和表 1 为 $Cl^-$标准曲线图和相关系数, 由图表可以看出 $Cl^-$在 1~500 mg/L 的范围内具有良好的线性关系, 线性相关系数 $r^2$=0.999 2, 检出限为 0.29 mg/L; $SO_4^{2-}$在 1~50 mg/L 的范围内线性相关系数 $r^2$=0.997 9, 检出限为 0.42 mg/L。标准样品连续进样 7 次, 按峰面积计算, 相对标准偏差 RSD 为 5.74%。

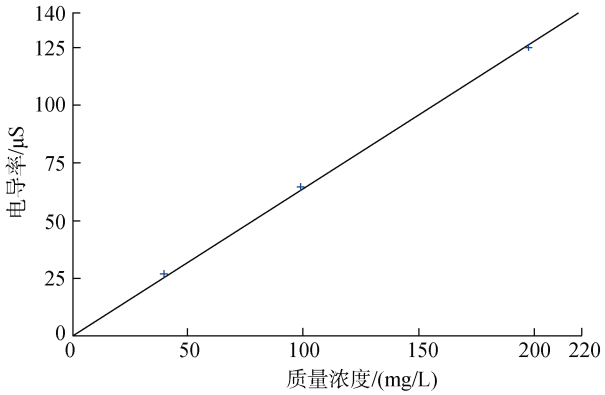



图 1 $Cl^-$标准曲线图

Fig. 1 $Cl^-$ standard curve

**表 1 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$标准曲线线性相关系数**

**Tab. 1 Linear correlation coefficient of $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ standard curve**

| 序号 | 出峰时间/min | 峰名 | 拟合类型 | 标准点数 | 线性系数/% | 偏移量 | 斜率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.99 | $Cl^-$ | Lin | 3 | 99.920 4 | 0.000 0 | 0.006 4 |
| 2 | 5.92 | $SO_4^{2-}$ | Lin | 3 | 99.796 3 | 0.000 0 | 0.000 4 |

### 2.3 方法与讨论

$Cl^-$与 $SO_4^{2-}$为海水中含量最高的两种阴离子, 远高于海水中其他阴离子浓度, 因此采用直接稀释进样

测试方法测定其浓度, 其他离子浓度的干扰可忽略不计。实验结果表明, 海水稀释 100 倍后直接进样测试, 峰型完整、清晰, 出峰时间稳定, 可以准确定量 $Cl^-$ 和 $SO_4^{2-}$浓度。本实验采用该方法对青岛近海海域的海水样品进行了检测, 图2为样品稀释100倍后的离子色谱图, 背景基线稳定, 谱图清晰, 谱峰完整, 分离效果好。表 2 为 8 个稀释海水平行样的 $Cl^-$测试值与稀释海水加 100 mg/L 标准品后 $Cl^-$加标测试结果, 从表2可看出, 稀释后 $Cl^-$质量浓度在 197~209 mg/L 之间, 加标回收率为 95%~100%, 相对标准偏差为 1.92%, 测试准确度在 95%以上; 表 3 为同一批样品中 $SO_4^{2-}$测试值与样品加 20 mg/L 标准品后 $SO_4^{2-}$加标测试结果, 结果显示稀释后 $SO_4^{2-}$质量浓度在 26~29 mg/L 之间, 加标回收率为 95%~102%, 相对标准偏差为 4.18%, 测试准确度在95%以上。$SO_4^{2-}$与 $Cl^-$测试数据相比, 测试精度偏低, 主要是由于其较低的含量对测试效果产生了影响。

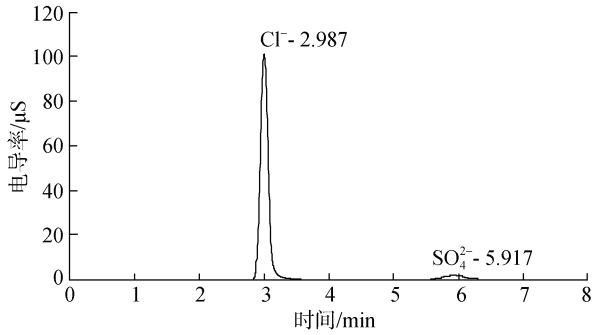



图 2 稀释海水样品中 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ in diluted seawater sample

**表 2 实际样品 $Cl^-$测定值及加标回收结果**

**Tab. 2 Results of $Cl^-$ determination and recovery of actual samples**

| 样品名称 | $Cl^-$质量浓度/(mg/L) | | | 回收率/% |
|---|---|---|---|---|
| | 测定值 | 加标值 | 加标测定值 | |
| C1 | 200.01 | 100.00 | 298.85 | 98.84 |
| C2 | 198.79 | 100.00 | 297.37 | 98.58 |
| C3 | 197.86 | 100.00 | 297.95 | 100.09 |
| C4 | 204.29 | 100.00 | 300.24 | 95.95 |
| C5 | 207.37 | 100.00 | 303.52 | 96.15 |
| C6 | 203.50 | 100.00 | 303.41 | 99.91 |
| C7 | 202.68 | 100.00 | 302.56 | 99.88 |
| C8 | 208.68 | 100.00 | 306.98 | 98.30 |

**表 3 实际样品 $SO_4^{2-}$测定值及加标回收结果**

**Tab. 3 Results of $SO_4^{2-}$ determination and recovery of actual samples**

| 样品名称 | $SO_4^{2-}$质量浓度/(mg/L) | | | 回收率/% |
|---|---|---|---|---|
| | 测定值 | 加标值 | 加标测定值 | |
| C1 | 26.01 | 20.00 | 46.21 | 101.00 |
| C2 | 26.42 | 20.00 | 45.88 | 97.30 |
| C3 | 26.17 | 20.00 | 45.92 | 98.75 |
| C4 | 27.20 | 20.00 | 46.53 | 96.65 |
| C5 | 28.84 | 20.00 | 47.99 | 95.75 |
| C6 | 28.22 | 20.00 | 48.16 | 99.70 |
| C7 | 27.97 | 20.00 | 48.28 | 101.55 |
| C8 | 28.71 | 20.00 | 48.31 | 98.00 |

## 3 结论

本文建立了以 IonPacAS14 离子交换柱作为分析柱, 采用抑制电导检测技术直接稀释进样分析海水中 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$浓度的离子色谱方法。本实验对海水样品中 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$含量进行分析测定, 表 2、表 3 显示 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$浓度的加标回收率为 95%~102%, 其中 $Cl^-$的相对标准偏差为 1.92%, $SO_4^{2-}$的相对标准偏差为 4.18%, 由于 $SO_4^{2-}$含量较低, 导致其相对标准偏差稍大于 $Cl^-$, 但都满足海水阴离子含量测试要求, 这表明本实验采取的离子色谱法具有良好的准确度和方法可靠性。该方法样品消耗少, 测试过程中不会对仪器造成堵塞与损伤, 分析效果好、灵敏度高、操作简单方便, 与原液相色谱法中以弱电解质作为流动相的非抑制型电导检测离子色谱技术相比[11-13], 抑制电导检测技术既可降低淋洗液的背景电导, 又可以增加被测离子的电导值, 改善信噪比。本实验采用的电化学自身再生抑制器具有最佳的先进性, 是由连续电解水产生抑制淋洗液所需要的 $H^+$和 $OH^-$, 抑制容量高, 平衡时间快, 且不需要化学再生液。在抑制电导检测条件下, 背景电导趋近于 0[14]。通过对海水样品分析验证, 本文建立的方法对海水中 $Cl^-$, $SO_4^{2-}$测定具有低的检出限, 良好的线性关系和可重复性, 适合批量海水样品的快速分析以及日常检测, 对海洋监测样品分析具有重要意义。

**参考文献**:

[1] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 2011.
Yin Ming, Li Jiaxi. Rock Mineral Analysis[M]. Beijing: Geological Press, 2011.

[2] 王莉. 离子色谱的原理及应用[J]. 天津科技, 2006, 31(3): 48-49.
Wang Li. Principle and application of ion chromatography[J]. Tianjin Science and Technology, 2006, 31(3):

48-49.

[3] 王峰, 王冲, 方文宏. 离子色谱(IC)在分析测试中应注意的问题[J]. 广州化工, 2010, 38(2): 137-138.
Wang Feng, Wang Chong, Fang Wenhong. Problems in analysis and test of ion chromatography (IC)[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(2): 137-138.

[4] 牟世芳, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2005: 3-4.
Mou Shifang, Liu Kena, Ding Xiaojing. Ion Chromatography and its Application[M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2005: 3-4.

[5] 刘建勇, 牟世芳, 林爱武, 等. 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中 9 重卤代乙酸和 6 种阴离子[J]. 色谱, 2003, 21(2): 181-183.
Liu Jianyong, Mou Shifang, Lin Aiwu, et al. Determination of nine haloacetic acids and six anions in drinking water by ion chromatography with large volume direct injection[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2003, 21(2): 181-183.

**[6]** Jackson L K, Joyce R J, Laikhtman M, et al. Determination of trace level bromate in drinking water by direct injection ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 829: 187-192.

[7] 谢静, 杨树科, 戴建辉. 离子色谱法测定瓶装水中阴离子[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 7(47): 808-810.
Xie Jing, Yang Shuke, Dai Jianhui. Determination of anions in bottled water by ion chromatography[J]. Physical and Chemical Test (Chemical Volume), 2011, 7(47): 808-810.

[8] 殷学博, 王晓媛, 李三忠, 等. 电感耦合等离子体质谱测定海水中的锂、铷、硼、锶[J]. 海洋科学, 2013, 37(10): 86-89.
Yin Xuebo, Wang Xiaoyuan, Li Sanzhong, et al. Determination of lithium, rubidium, boron and strontium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Marine Sciences, 2013, 37(10): 86-89.

[9] 李云燕. 离子色谱分析中的几个问题探讨[J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 44-48.
Li Yunyan. Discussion on several problems in ion chromatography[J]. China Environmental Monitoring, 2005, 21(2): 44-48.

[10] 陈晓青, 钟付金, 张树朝. 离子色谱法测定拜尔法铝酸钠溶液中有机酸和无机阴离子[J]. 冶金分析, 2007, 26(6): 1-5.
Chen Xiaoqing, Zhong Fujin, Zhang Shuchao. Determination of organic acids and inorganic anions in sodium aluminate solution by ion chromatography[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 26(6): 1-5.

[11] 牟世芳. 离子色谱新进展[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 95-97.
Mou Shifang. New progress in ion chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(1): 95-97.

[12] 牟世芳, 梁立娜. 离子色谱的最新进展和几个热点应用[J]. 现代科学仪器, 2006(1), 35-39.
Mou Shifang, Liang Lina. Recent progress and several hot applications of ion chromatography[J]. Modern Scientific Instruments, 2006(1), 35-39.

[13] 张明星, 李华昌, 于力. 离子色谱抑制电导法测定铜氨浸出液中氯离子[J]. 冶金分析, 2010, 30(12): 49-52.
Zhang Mingxing, Li Huachang, Yu Li. Determination of chloride ion in copper ammonia leaching solution by ion chromatography with suppressed conductivity method[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(12): 49-52.

[14] 陈晓青, 钟付金, 张树朝. 离子色谱法测定拜尔法铝酸钠溶液中有机酸和无机阴离子[J]. 冶金分析, 2007, 26(6): 1-5.
Chen Xiaoqing, Zhong Fujin, Zhang Shuchao. Determination of organic acids and inorganic anions in sodium aluminate solution by ion chromatography[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 26(6): 1-5.

# Determination of chloride and sulfate ion in seawater by ion chromatograph

WANG Pi-bo[1], ZENG Yan-min[1], YAN Jing[1], YIN Li-na[1], REN Deng-long[2]
(1. North China Sea Bureau of Ministry of Natural Resources, Qingdao 266100, China; 2. China Petroleum and Chemical Corporation, Dongying 257237, China)

**Received:** Nov. 19, 2019
**Key words:** ion chromatograph; seawater; chloride ion; sulfate ion

**Abstract:** Chloride ions and sulfate ions are important inorganic anions in seawater, and are of great significance for studying changes in marine ecology, processes of ocean circulation and changes in global ocean climate. There are many measurement methods, but the lack of corresponding test methods. In this paper, the ion chromatography method for the determination of $Cl^-$ and $SO_4^{2-}$ in seawater was optimized. IonPacAS14 carbonate selective ion chromatographic column was selected, with 3.5 mmol/L $Na_2CO_3$+1 mmol/L $NaHCO_3$ as the mobile phase, which can eliminate the interference of carbonate and other anions in seawater samples. The detection limit of $Cl^-$ was 0.29 mg/L with good linearity $r^2$=0.999 2, and the detection limit of $SO_4^{2-}$ was 0.42 mg/L with linearity $r^2$=0.997 9. The recovery of the samples was between 95% and 102%. The relative standard deviations (RSD) of $Cl^-$ and $SO_4^{2-}$ were 1.92% and 4.18%, respectively. This method is simple, rapid, sensitive, and highly accurate, and it can meet the accurate test of $Cl^-$ and $SO_4^{2-}$ in batches of seawater samples.

(本文编辑：刘珊珊)