

离子色谱法测定碳酸盐及磷酸盐中四种无机阴离子

韩婷婷^{1,2}, 崔鹤^{2,*}, 段小娟³, 宋田⁴, 姬泓巍¹, 李慧新², 蔡峰², 朱倩林¹

(1.中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2.山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东 青岛 266002;

3.青岛出入境检验检疫局, 山东 青岛 266001; 4.燕山大学理学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要:建立离子色谱等度分离测定碳酸盐及磷酸盐中 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 4种无机阴离子的方法, 碳酸盐试样用20 mmol/L氢氧化钠溶液溶解, 加磷酸中和至pH 4.5~5.5; 磷酸盐试样直接用20 mmol/L氢氧化钠溶液溶解。色谱柱采用AS11-HC分离柱, 流动相20 mmol/L氢氧化钠溶液, 流速1.0 mL/min。结果表明: F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 4种阴离子质量浓度与峰面积呈良好线性关系 ($r = 0.999\ 2 \sim 0.999\ 9$), 检出限分别为2.0、2.0、2.5、2.5 mg/kg, 在低、中、高3个加标水平下的平均回收率为80%~109.88%, 相对标准偏差为0.85%~4.67% ($n=6$)。该方法准确、简便、灵敏、通用、重复性好, 可用于碳酸盐及磷酸盐中4种阴离子的实际检测。

关键词:离子色谱法; 碳酸盐; 磷酸盐; 无机阴离子

Determination of Four Inorganic Anions in Carbonates and Phosphates by Ion Chromatography

HAN Tingting^{1,2}, CUI He^{2,*}, DUAN Xiaojuan³, SONG Tian⁴, JI Hongwei¹, LI Huixin², CAI Feng², ZHU Qianlin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Technology Center, Qingdao 266002, China;

3. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China;

4. College of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: An analytical method using ion chromatography with isocratic elution was developed for the determination of four inorganic anions (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^-) in carbonates and phosphates. Carbonate samples were dissolved in 20 mmol/L sodium hydroxide solution and then neutralized to pH between 4.5 and 5.5 with phosphoric acid. Phosphate samples were dissolved with 20 mmol/L sodium hydroxide solution directly and then separated on an AS11-HC column with 20 mmol/L sodium hydroxide solution as the mobile phase at 1.0 mL/min flow rate. The results indicated that the calibration curves showed good linear relationship for 4 inorganic anions ($r = 0.999\ 2 \sim 0.999\ 9$). The limits of detection (LODs) for F^- , Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- were 2.0, 2.0, 2.5 and 2.5 mg/kg respectively. The mean recoveries at three spiked concentration levels (low, middle, and high) were 80%~109.88%, and the relative standard derivations (RSDs) were 0.85%~4.67% ($n = 6$). The proposed method is reliable, simple, convenient, sensitive, universal and reproducible, and can be applied in the rapid determination of 4 anions in carbonates and phosphates.

Key words: ion chromatography; carbonate; phosphate; inorganic anion

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614030

中图分类号: O657.75

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 14-0169-05

引文格式:

韩婷婷, 崔鹤, 段小娟, 等. 离子色谱法测定碳酸盐及磷酸盐中四种无机阴离子[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 169-173.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614030. <http://www.spkx.net.cn>

HAN Tingting, CUI He, DUAN Xiaojuan, et al. Determination of four inorganic anions in carbonates and phosphates by ion chromatography[J]. Food Science, 2016, 37(14): 169-173. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614030. <http://www.spkx.net.cn>

碳酸盐、磷酸盐作为食品添加剂被广泛应用于食品和饮料加工业, 有平衡酸碱度、调节口味、改善口

感的作用, 所含的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子对其应用有重要的影响, 且国家标准对其所含的 F^- 、 Cl^- 、

收稿日期: 2015-11-13

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项 (2012YQ090229)

作者简介: 韩婷婷 (1992—), 女, 硕士, 研究方向为仪器分析。E-mail: hantingtingouc@163.com

*通信作者: 崔鹤 (1962—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为离子色谱开发。E-mail: cuihe88@aliyun.com

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子含量也有严格的限量要求。氟是人类生命活动所必需的微量元素之一,适量的氟化物可以预防龋齿,但摄入过多会造成氟斑牙、氟关节病等,GB 22214—2008《食品添加剂氯化钙》中规定食品添加剂氯化钙中氟的质量分数不大于0.004%^[1]。 Cl^- 的限量要求,GB 1887—2007《食品添加剂碳酸氢钠》中规定食品添加剂碳酸氢钠中氯化物(以氯计)质量分数不大于0.40%^[2],GB 1886—2008《食品添加剂碳酸钠》中规定食品添加剂碳酸钠中氯化物(以氯化钠计)质量分数不大于0.70%。硝酸盐作为一种食品添加剂,由于其对保持腌肉制品在色、香、味有特殊作用,至今仍在使用,但其可还原为具有强致癌性的亚硝酸盐^[3-7]。 SO_4^{2-} 在啤酒酿酒用水中可消除 CO_3^{2-} 引起的碱度问题并起到增酸的作用等^[8]。

现行的测定食品添加剂中的杂质阴离子大都采用电极法^[8]、重量法^[9]、比浊法^[10]等,这些方法操作繁琐,基体干扰大,准确度低。对于碳酸盐、磷酸盐中这4种无机阴离子的测定尚没有简单系统的方法,离子色谱法测定阴离子具有快速、准确、选择性好可多组分同时测定的优点^[11-15],已被广泛用于饮用水、饮料、工业废水、食品、医药、环境、化工等领域^[16-19],但是对于某些高浓度基体中痕量组分的测定尚有一定的难度,需要一定的前处理去除基体干扰^[20-22],并且对于 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的测定都采用梯度淋洗,目前国内离子色谱不能满足此条件。本研究建立了一种采用等度淋洗的离子色谱法同时测定碳酸盐、磷酸盐中多种无机阴离子的方法^[23-25],方法准确、灵敏、基体干扰小、前处理方法简单、重复性好,可为碳酸盐、磷酸盐生产加工过程中无机阴离子含量控制提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试剂

碳酸钠 天津市科密欧化学试剂有限公司;碳酸氢钠、碳酸钾(均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司;磷酸、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠(均为分析纯) 天津市风船化学试剂科技有限公司;氢氧化钠 天津鹏坤化工有限公司; F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 标准溶液(质量浓度均为1 000 mg/L) 中国计量研究院;水为重蒸水(Millipore装置纯化后使用);0.22 μm 微孔滤膜 天津科技发展有限公司。

1.2 仪器与设备

ICS-5000⁺离子色谱、AS11-HC分离柱、AG11-HC保护柱、AS15-HC分离柱、AG15-HC保护柱 赛默飞世尔科技公司;ASRS-300自循环抑制器 美国戴安公司;电导检测器、SK52000LHC超声仪 上海科导超声仪器有限公司;恒温水浴振荡器 上海安亭科学仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的制备

分别准确移取 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 标准贮备液(质量浓度为1 000 mg/L) 10~100 mL容量瓶中,用水定容,摇匀,配制成100 mg/L的混合标准溶液,放置于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。使用时根据需要配制适宜质量浓度的系列混合标准工作液。

1.3.2 样品检测

称取1.000 g(精确至0.001 g)磷酸盐试样,用20 mmol/L氢氧化钠溶液定容至100 mL容量瓶中,振荡10 min,使其溶解,静置60 min稳定后,经滤膜过滤(0.22 μm),待上机测定,根据保留时间定性,以峰面积定量测定 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 4种离子。

称取1.000 g(精确至0.001 g)碳酸盐试样于100 mL容量瓶中,用80 mL 20 mmol/L氢氧化钠溶液,加入磷酸调pH值至4.5~5.5,用20 mmol/L氢氧化钠溶液定容至刻度线。放入恒温水浴振荡器(温度(30 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$,振荡频率为60次/min),振荡10 min,使 CO_3^{2-} 与磷酸完全反应,静置60 min稳定后,经滤膜(0.22 μm)过滤,即为待测液。将待测液注入离子色谱仪,根据保留时间定性,以峰面积定量测定 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 4种离子。

1.3.3 离子色谱条件

色谱柱为AS11-HC分离柱;流动相为20 mmol/L氢氧化钠溶液;流速为1.0 mL/min;柱温为30 $^{\circ}\text{C}$;电导检测器;抑制器电流为50 mA;进样量为25 μL ,用外标峰面积法定量。标准色谱图见图1。

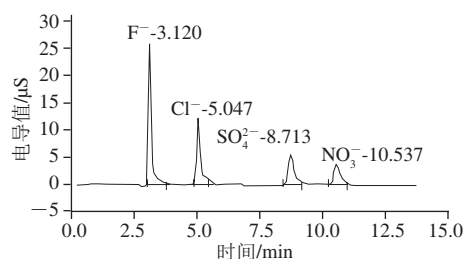


图1 4种阴离子标准色谱图

Fig. 1 Typical chromatogram of four anions

2 结果与分析

2.1 离子色谱条件的选择

2.1.1 色谱柱的选择

AS11-HC和AS15-HC都是新型高容量阴离子色谱柱,对高浓度基体中的杂质阴离子分析效果比较好,常不必进行复杂的前处理去除基体,稀释到合适浓度即可直接测定。在实验过程中发现AS11-HC和AS15-HC各有

优缺点, AS11-HC色谱柱出峰时间较快, 用20 mmol/L的流动相4种阴离子在12 min内可全部出峰, 但水负峰出峰时间距离 F^- 较近(图2A)。使用AS15-HC离子色谱柱, 水负峰和 F^- 虽然保留时间可相差1 min, 但流动相浓度要求较高, 在40 mmol/L的流动相条件下4种阴离子出峰结束要到25 min, 此条件对于一些国产抑制器的使用寿命影响较大(图2B)。故最终选择AS11-HC离子色谱柱。

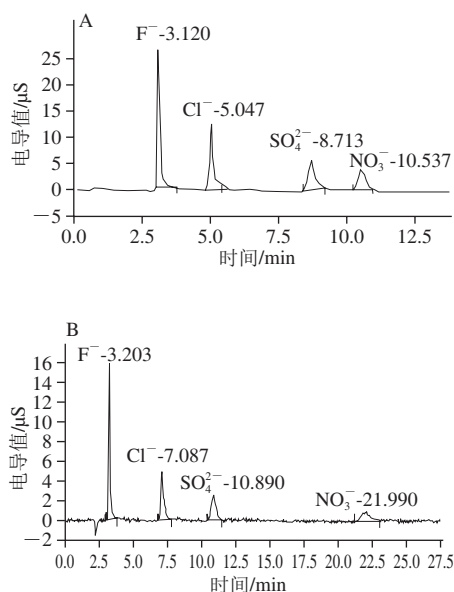


图2 AS11-HC色谱柱(A)和AS15-HC色谱柱(B)测定4种阴离子色谱图

Fig. 2 Ion chromatogram of four anions on AS11-HC column (A) and AS15-HC column (B)

2.1.2 淋洗液浓度的选择

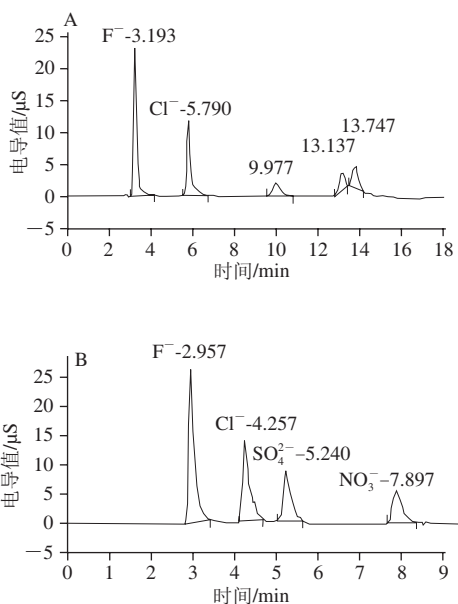


图3 15 mmol/L (A) 和30 mmol/L (B) 淋洗液4种阴离子色谱图

Fig. 3 Ion chromatogram of four anions with different eluents

淋洗液浓度的变化对不同电荷离子保留时间的影响是不同的, 一价淋洗离子浓度的增加可使二价溶质离子保留时间的减少两倍于一价溶质离子保留时间的减少^[6]。淋洗液浓度的大小将会影响 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的淋出顺序, 淋洗液为10 mmol/L氢氧化钠溶液时, NO_3^- 先于 SO_4^{2-} 流出分离柱, 且出峰时间较长; 淋洗液为15 mmol/L氢氧化钠溶液时, NO_3^- 与 SO_4^{2-} 未完全分离(图3A); 淋洗液为30 mmol/L氢氧化钠溶液时, NO_3^- 在 SO_4^{2-} 后被淋出, 各个阴离子之间保留时间太近(图3B)。淋洗液为20 mmol/L氢氧化钠溶液时, 4种阴离子均可以得到很好的分离效果。

2.1.3 介质的选择

用水做介质直接溶解时, 由于水负峰的保留时间距离 F^- 的保留时间太近, 水负峰出峰结束后会直接出 F^- , 故会影响 F^- 的测定。为排除此干扰选用相应浓度流动相做介质进行溶解。

2.2 前处理条件的选择

2.2.1 流动相直接溶解

用20 mmol/L氢氧化钠溶液溶解碳酸盐直接进样测定4种阴离子时^[7], 由于高含量 CO_3^{2-} 的电导响应在紧邻 SO_4^{2-} 色谱峰前出一个较宽大的峰, 其下降后不能回到基线, 影响 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的准确测定。

2.2.2 流动相溶解后过氢柱

用20 mmol/L氢氧化钠溶液溶解碳酸盐后, 过氢柱试图除掉 CO_3^{2-} , 但 CO_3^{2-} 不能保证每次都被完全清除, 残留的 CO_3^{2-} 的电导响应在 SO_4^{2-} 色谱峰前仍出一个较宽的峰, 影响 SO_4^{2-} 的测定。

2.2.3 流动相溶解后用盐酸、硝酸或磷酸中和

用20 mmol/L氢氧化钠溶液溶解碳酸盐后, 用盐酸或硝酸将碳酸盐完全中和测定4种阴离子, 盐酸带入的高含量 Cl^- 以及硝酸带入的高含量 NO_3^- 都在谱图上出现了一个宽平头峰, 且其下降沿不能回基线, 影响 Cl^- 或 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的测定。而用磷酸将碳酸盐完全中和后测定4种阴离子, PO_4^{3-} 和 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 这4种阴离子能很好分离, 不影响它们的测定。

2.2.4 磷酸加入量的选择

对磷酸中和碳酸盐的pH值进行了探索, 当pH 7.67时, 碳酸盐没有被完全中和, 会将 Cl^- 覆盖一部分。经不断摸索, pH 4.5~5.5之间, 磷酸能完全中和碳酸盐, 且各峰的分离度比较好, 互不干扰。

2.3 方法的线性范围和检出限

取100 mg/L标准混合工作溶液配制成质量浓度分别为0.04、0.05、0.2、0.3、0.4、0.5、2.0、5.0、10.0、20.0 mg/L的标准工作溶液, 按照实验条件从低质量浓度到高质量浓度分别注入离子色谱仪, 以各阴离子的质量浓度(x)为横坐标, 峰面积(y)为纵坐标绘制标

准曲线，并计算回归方程，将阳性样品不断稀释并进样分析，按照待测阴离子与噪音的信噪比 $R_{SN}=10$ 、取样量1.000 0 g计算方法定量限，以信噪比 $R_{SN}=3$ 、取样量1.000 g计算检出限。由表1可知， F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 4种阴离子呈现良好线性关系（ $r=0.999\ 2\sim0.999\ 9$ ），检出限分别为2.0、2.0、2.5、2.5 mg/kg，定量限分别为4.0、4.0、5.0、5.0 mg/kg。

表 1 4种阴离子的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 1 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, detection limits and quantitation limits for 4 anions

样品	阴离子	线性范围/ (mg/L)	线性方程	相关 系数 (r)	检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)
碳酸盐	F^-	0.04~10.0	$Y=0.340\ 2X-0.012\ 89$	0.999 8	2.0	4.0
	Cl^-	0.04~10.0	$Y=0.184\ 45X+0.026\ 99$	0.999 7	2.0	4.0
	SO_4^{2-}	0.05~20.0	$Y=0.137\ 21X+0.005\ 5$	0.999 9	2.5	5.0
	NO_3^-	0.05~20.0	$Y=0.086\ 13X+0.045\ 94$	0.999 5	2.5	5.0
磷酸盐	F^-	0.04~10.0	$Y=0.341\ 27X-0.012\ 79$	0.999 8	2.0	4.0
	Cl^-	0.04~10.0	$Y=0.174\ 45X+0.016\ 99$	0.999 3	2.0	4.0
	SO_4^{2-}	0.05~20.0	$Y=0.147\ 21X+0.015\ 5$	0.999 5	2.5	5.0
	NO_3^-	0.05~20.0	$Y=0.085\ 13X+0.044\ 94$	0.999 2	2.5	5.0

2.4 方法的精密度和回收率实验结果

选取碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、磷酸、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠6种具有代表性的样品，称取1.000 g（精确至0.001 g），分别进行1、2、5倍检出限3个添加水平的加标回收实验（图4），按照上述方法每个水平重复测定6次，计算方法的回收率和相对标准偏差，结果见表2。4种阴离子的回收率在80%~109.88%之间，相对标准偏差为0.85%~4.67%，证明方法可靠。

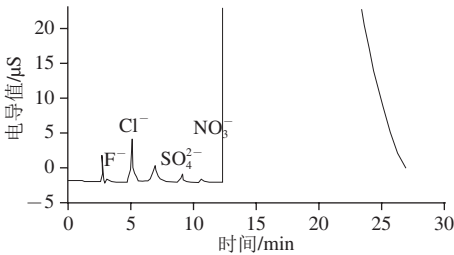


图 4 碳酸氢钠样品加标色谱图

Fig. 4 Ion chromatogram of spiked sodium bicarbonate sample

表 2 6种样品的本底值、加标回收率和相对标准偏差（ $n=6$ ）
Table 2 Background levels, recoveries and RSDs of 4 inorganic anions in 6 samples ($n=6$)

样品	阴离子	本底值/ (mg/kg)	加标量/ (mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	回收 率/%	相对标准 偏差/%
碳酸钠	F^-	4.48	4.0	7.68	80.00	3.92
			8.0	10.89	80.13	2.96
			20.0	20.72	81.20	2.12
	Cl^-	11.67	4.0	15.58	97.75	3.74
			8.0	20.46	109.88	2.65
			20.0	31.83	100.80	2.64
碳酸氢钠	SO_4^{2-}	15.38	5.0	20.54	103.20	3.24
			10.0	26.34	109.60	2.21
			25.0	41.32	103.76	2.07

续表2

样品	阴离子	本底值/ (mg/kg)	加标量/ (mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	回收 率/%	相对标准 偏差/%
碳酸氢钾	NO_3^-	15.68	5.0	20.54	97.20	3.87
			10.0	26.21	105.30	2.43
			25.0	40.58	99.60	2.15
	F^-	4.07	4.0	7.43	84.00	3.38
			8.0	12.40	104.13	2.25
			20.0	20.36	81.45	1.90
	Cl^-	8.18	4.0	12.37	104.75	2.62
			8.0	16.97	109.88	1.17
			20.0	25.69	87.55	2.00
	SO_4^{2-}	4.84	5.0	10.33	109.80	2.19
			10.0	15.64	108.00	2.27
			25.0	25.46	82.48	2.03
碳酸钾	NO_3^-	6.86	5.0	12.34	109.60	2.60
			10.0	16.71	98.50	2.18
			25.0	27.67	83.24	1.66
	F^-	4.11	4.0	7.62	87.75	3.58
			8.0	10.99	86.00	2.76
			20.0	21.88	88.85	2.07
	Cl^-	8.48	4.0	12.52	101.00	3.22
			8.0	16.53	100.63	2.49
			20.0	30.43	109.75	1.58
	SO_4^{2-}	7.95	5.0	13.40	109.00	3.18
			10.0	18.41	104.60	2.22
			25.0	30.23	89.12	2.07
磷酸	NO_3^-	10.95	5.0	16.27	106.40	3.61
			10.0	20.46	95.10	2.15
			25.0	31.66	82.84	2.06
	F^-	5.10	4.0	8.35	81.25	2.74
			8.0	11.72	82.75	2.31
			20.0	22.07	85.30	4.53
	Cl^-	21.43	4.0	24.77	83.50	1.93
			8.0	28.08	83.13	1.81
			20.0	38.26	84.15	3.11
	SO_4^{2-}	29.29	5.0	33.92	92.60	3.31
			10.0	39.80	105.10	2.60
			25.0	55.19	103.60	1.06
磷酸氢二钠	NO_3^-	22.63	5.0	27.98	107.00	1.81
			10.0	32.37	97.40	1.26
			25.0	48.30	102.68	1.24
	F^-	4.88	4.0	8.74	96.50	3.44
			8.0	13.59	108.88	3.60
			20.0	25.58	103.50	3.59
	Cl^-	10.08	4.0	14.38	107.50	3.77
			8.0	17.00	86.50	4.55
			20.0	29.26	95.90	0.85
	SO_4^{2-}	20.10	5.0	24.44	86.80	4.43
			10.0	30.81	107.10	3.21
			25.0	45.35	101.10	4.67
磷酸二氢钾	NO_3^-	10.08	5.0	14.94	97.20	3.16
			10.0	20.26	101.80	3.19
			25.0	37.49	109.64	4.39
	F^-	9.17	4.0	12.51	83.50	3.52
			8.0	15.76	82.38	1.01
			20.0	29.10	99.65	1.43
磷酸二氢钾	Cl^-	10.33	4.0	14.18	96.25	2.70

续表2

样品	阴离子	本底值/ (mg/kg)	加标量/ (mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	回收 率/%	相对标准 偏差/%
	SO ₄ ²⁻	20.54	8.0	18.37	100.50	1.11
			20.0	28.84	92.55	2.01
			5.0	24.60	81.20	3.40
			10.0	29.33	87.90	1.71
			25.0	42.51	87.88	4.55
	NO ₃ ⁻	9.87	5.0	14.70	96.60	4.27
			10.0	19.96	100.90	2.43
			25.0	32.46	90.36	2.15

3 结 论

本实验建立了以氢氧化钠为流动相,利用离子色谱仪测定碳酸盐及磷酸盐中F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 4种无机阴离子的检测方法,12 min内可完成分离检测。此方法快速简便、准确度高、重复性好,且不采取任何梯度淋洗,用等度淋洗即可得到很好分离,经过实验验证利用国产离子色谱该实验方法依然适用、通用性强。该方法所用流动相浓度较小,抑制电流低,对抑制器要求低,所以对国内离子色谱的开发和应用具有重要的推动作用,同时也为碳酸盐及磷酸盐中F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 4种无机阴离子的测定提供了简单、有效的方法。

参考文献:

- [1] 中国国家标准化管理委员会. GB 22214—2008 食品添加剂: 氯化钙[S]. 中国石油和化学工业协会, 2008.
- [2] 中国国家标准化管理委员会. GB 1887—2007 食品添加剂: 碳酸氢钠[S]. 中国石油和化学工业协会, 2007.
- [3] 中国国家标准化管理委员会. GB 1886—2008 食品添加剂: 碳酸钠[S]. 中国石油和化学工业协会, 2008.
- [4] 丁明玉, 赵纪萍. 煤燃烧脱硫过程中含硫阴离子的离子色谱分析[J]. 分析试验室, 2002, 21(2): 21-23. DOI:10.3969/j.issn.1000-0720.2002.02.007.
- [5] DEMKOWSKA I, POLKOWSKA Z, NAMIESNIK J. Application of ion chromatography for the determination of inorganic ions, especially thiocyanates in human saliva samples as biomarkers of environmental tobacco smoke exposure[J]. Journal Chromatography B, 2008, 875(2): 419-426.
- [6] 罗志彬, 钟志雄, 朱炳辉. 离子色谱法测定净水产品中F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、HPO₄²⁻和SO₄²⁻ [J]. 化学分析计量, 2011, 20(1): 45-47.
- [7] 孙晓娇, 于泓, 张仁庆. 离子色谱-直接电导检测法分离测定吗啡离子液体阳离子[J]. 分析测试学报, 2013(6): 705-709.
- [8] 魏益华, 张金艳, 戴廷灿, 等. 离子色谱法测定地沟油和食用油中氯离子含量[J]. 食品科学, 2011, 32(12): 213-215.
- [9] 龚殿婷, 李凤华, 樊占国, 等. 光电比浊法测定硼酸中的氯[J]. 材料与冶金学报, 2008(3): 68-72. DOI:10.3969/j.issn.1671-6620.2008.03.015.
- [10] 佟琦, 高丽华. 莫尔法与自动电位滴定法测定水中氯离子含量的比较[J]. 工业水处理, 2008(11): 69-71. DOI:10.3969/j.issn.1005-829X.2008.11.023.
- [11] 姚敬, 杭义萍, 钟志雄, 等. 在线渗析-离子色谱联用同时测定熟肉制品中的亚硝酸盐和硝酸盐[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 187-190.
- [12] MARJETA P, ROMAN G, MILKO N. Ion chromatography determination of chloride and sulphate in cement[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(3): 441-443.
- [13] NOGUCHI Y, ZHANG Liang, MARUTA T, et al. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 640(1/2): 106-109.
- [14] 孙翠香, 黄赛华, 毕洪亮, 等. 碱融-离子色谱法同时测定植株氯、硫含量方法[J]. 光谱实验室, 2007, 24(4): 583-586.
- [15] 冯顺卿, 李明珠, 劳锦花. 离子色谱法测定腊肠中NO₂⁻和NO₃⁻含量[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 213-215.
- [16] 侯艳文, 刘峰. 阴离子交换色谱中淋洗液流速对测定灵敏度影响的讨论[J]. 色谱, 1998, 16(4): 347-350.
- [17] 李睿姝, 于泓, 高微, 等. 硅胶整体柱离子对色谱快速分析碘离子[J]. 分析试验室, 2010, 29(3): 85-88. DOI:10.3969/j.issn.1000-0720.2010.03.023.
- [18] 郭龑茹, 朱岩, 叶明立. 离子色谱法测定啤酒中的无机阴离子和阳离子[J]. 食品科学, 2006, 27(4): 174-176. DOI:10.3321/j.issn.1002-6630.2006.04.041.
- [19] 任一平, 陈青俊. 高效毛细管电泳法快速测定碱金属及碱土金属离子[J]. 食品与发酵工业, 1997, 23(1): 18-24. DOI:10.3321/j.issn.0253-990X.1997.01.005.
- [20] 沈敏, 冯睿, 陈浩, 等. 离子色谱法同时测定降水中的9种阴离子[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 334-336. DOI:10.3969/j.issn.1006-6144.2007.03.022.
- [21] 商荣宁, 张锦梅. 离子色谱法测定食品添加剂磷酸二氢钙中的阴离子[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(1): 49-52.
- [22] 郭宏利, 郁鸢, 赵申, 等. 离子色谱法测定分子筛废水中六亚甲基亚胺的含量[J]. 分析试验室, 2013, 32(11): 85-87.
- [23] MAYA F, ESTELA J S, CERDA V. Spectrophotometric determination of chloride in waters using a multisyringe flow injection system[J]. Talanta, 2008, 74(5): 1534-1538. DOI:10.1016/j.talanta.2007.09.031.
- [24] 史亚利, 刘京生, 蔡亚岐, 等. 直接进样离子色谱法测定磷酸试剂中痕量无机阴、阳离子[J]. 分析测试学报, 2005, 24(3): 128-130. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2005.03.036.
- [25] 侯艳文, 牟世芬, 侯小平, 等. 阴离子交换色谱中淋洗液流速对测定灵敏度影响的讨论[J]. 色谱, 1998, 16(4): 347-350.