DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260115005
引用格式: 高海萍, 邓美荣, 王菁华. 抑制型离子色谱法检测水中二氯乙酸和亚硝酸盐分离条件优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(13): 284–293.
Gao Haiping, Deng Meirong, Wang Jinghua. Optimization of separation conditions for the determination of dichloroacetic acid and nitrite in water by suppressed ion chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(13): 284–293. (in Chinese with English abstract).

抑制型离子色谱法检测水中二氯乙酸和亚硝酸盐分离条件优化

高海萍[1], 邓美荣[2], 王菁华[3*]

(1. 哈尔滨市松北区疾病预防控制中心, 哈尔滨 150028; 2. 哈尔滨市疾病预防控制中心, 哈尔滨 150056; 3. 黑龙江省科学与自然与生态研究所, 哈尔滨 150040)

摘 要: 目的 建立基于抑制型离子色谱法同时测定水中二氯乙酸(dichloroacetic acid, DCAA)和亚硝酸盐的检测方法, 并通过响应面法优化其分离条件。**方法** 采用 Thermo Scientific Dionex IonPac™ AS19 型阴离子交换柱, 以 DCAA 和亚硝酸盐的分离度为核心评价指标, 首先通过单因素试验考察柱温、DCAA 浓度、淋洗液浓度 3 个关键因素对分离效果的影响规律, 在此基础上, 采用 Box-Behnken 中心组合设计构建响应面模型, 深入探究各因素间的交互作用并确定最优分离条件。**结果** 经响应面法优化得到的最佳分离条件为: 柱温 25 ℃、DCAA 质量浓度 1000 μg/L、淋洗液浓度 6 mmol/L(亚硝酸盐质量浓度固定为 100 μg/L 作为实验背景)。在该优化条件下, DCAA 与亚硝酸盐的分离度为 2.71, 满足检测过程中对组分有效分离的要求。方法学验证结果显示, 该方法在一定浓度范围内线性关系良好(决定系数 $r^2 > 0.999$), 相对标准偏差小于 3.5%, 加标回收率为 95%~107%, 表明方法具有较高的准确性和稳定性。**结论** 本研究优化得到的检测方法能够有效实现水中 DCAA 和亚硝酸盐的同时准确测定, 操作简便、高效可靠, 适用于实际饮用水中这两种物质的日常监测工作, 为水质安全评估提供了有力的技术支撑。

关键词: 响应面法; 离子色谱法; 二氯乙酸; 亚硝酸盐; 分离度; 优化
中图分类号: R155.6 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)13–0284–10

Optimization of separation conditions for the determination of dichloroacetic acid and nitrite in water by suppressed ion chromatography

GAO Hai-Ping[1], DENG Mei-Rong[2], WANG Jing-Hua[3*]

(1. *Harbin Songbei District Center for Disease Control and Prevention*, *Harbin* 150028, *China*; 2. *Harbin Center for Disease Control and Prevention*, *Harbin* 150056, *China*; 3. *Institute of Natural Resources and Ecology*, *Heilongjiang Academy of Sciences*, *Harbin* 150040, *China*)

收稿日期: 2026-01-15
基金项目: 黑龙江省省属科研院所科研业务费项目(CZBZ202507003)
第一作者: 高海萍(1984—), 女, 理化检验主管技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: gaohaiping566@163.com
***通信作者:** 王菁华(1982—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品营养。E-mail: wangjinghua2001@163.com

ABSTRACT: Objective　To establish a method for the simultaneous determination of dichloroacetic acid (DCAA) and nitrite in water by suppressed ion chromatography, and optimize their separation conditions through response surface methodology. **Methods**　Thermo Scientific Dionex IonPac™ AS19 anion exchange column was used. Taking the separation degree of DCAA and nitrite as the core evaluation index, the effects of 3 key factors (column temperature, DCAA concentration and eluent concentration) on the separation degree were investigated by single-factor experiments. Building upon this, a Box-Behnken central composite design was employed to construct a response surface model, thoroughly exploring the interactions between the factors and determining the optimal separation conditions. **Results**　The optimal separation conditions obtained by response surface methodology were as follows: column temperature 25 ℃, DCAA mass concentration 1000 μg/L and eluent mass concentration 6 mmol/L (with nitrite mass concentration fixed at 100 μg/L as the experimental background). Under the optimized conditions, the separation degree between DCAA and nitrite reached 2.71, meeting the requirement for effective separation of components during detection. Methodological validation results demonstrated good linearity within a certain concentration range (determination coefficient r^2>0.999), the relative standard deviations were below 3.5%, and spike recovery rates were 95%-107%. These findings indicated that the method possessed high accuracy and stability. **Conclusion**　The detection method optimized in this study can effectively achieve simultaneous and accurate determination of DCAA and nitrite in water. It is characterized by simple operation, high efficiency and reliability, making it suitable for the routine monitoring of these 2 kinds of substances in actual drinking water. This provides strong technical support for water quality safety assessment.

KEY WORDS: response surface methodology; ion chromatography; dichloroacetic acid; nitrite; separation degree; optimization

0　引　言

水是人类赖以生存和发展的重要物质, 水质安全与生命安全密切相关。随着城市化进程的加快和工业化水平的提升, 水质污染问题日益凸显, 水中有害化学物质的检测与控制已成为环境保护和公共卫生领域的重点研究方向之一。自 20 世纪液氯被广泛应用于饮用水消毒以来, 氯制剂因其杀菌效率高、成本低廉、操作简便且适用范围广等显著优势, 迅速成为全球范围内饮用水净化过程中最主流的消毒方式, 在预防介水传染病传播、保障饮用水微生物安全方面发挥了至关重要的作用。

然而, 随着分析检测技术的不断进步和人们对水质安全认知的逐步深入, 氯消毒过程中产生的消毒副产物所带来的潜在健康风险逐渐受到关注。在众多消毒副产物中, 卤乙酸类化合物是一类含量较高、毒性较强的物质, 其中二氯乙酸(dichloroacetic acid, DCAA)因具有潜在的致癌、致畸和致突变性, 被世界卫生组织及各国环保部门列为重点关注的饮用水污染物之一。与此同时, 亚硝酸盐作为水中常见的无机污染物, 其来源广泛, 既包括自然环境中含氮有机物的分解、土壤中硝酸盐的还原等自然过程, 也涉及农业生产中氮肥的过量使用、工业废水排放、生活污水污染等人为因素。亚硝酸盐进入人体后, 可与蛋白质代谢产生的胺类物质结合形成亚硝胺类化合物, 这类物质同样具有强烈的致癌性, 对人体健康构成严重威胁。此外, 在实际水质检测过程中, DCAA 与亚硝酸盐的色谱行为较为相似, 二者保留时间接近, 容易出现色谱峰重叠现象, 导致检测结果出现偏差, 难以准确量化水中这两种污染物的含量。因此, 建立一种能够高效、准确、同时实现水中 DCAA 和亚硝酸盐高效分离与准确测定的分析方法, 对于保障饮用水安全、评估水质健康风险具有重要的现实意义和科学价值[1]。

离子色谱法作为 20 世纪 70 年代发展起来的一种高效液相色谱技术, 凭借其对阴离子和极性化合物优异的分离性能、较高的灵敏度和选择性, 已被广泛应用于环境监测、食品分析、医药检验等多个领域的阴离子检测工作中。相较于传统的化学滴定法、分光光度法等检测手段, 离子色谱法具有样品前处理简单、可同时测定多种离子、检测效率高且干扰少等优点[2–7], 为水中多种阴离子的同时分析提供了理想的技术平台。然而, 在实际应用过程中, 由于不同离子在色谱柱上的保留行为受多种因素影响, 部分性质相近的离子(如 DCAA 与亚硝酸盐)往往难以实现完全分离, 色谱峰重叠问题成为制约离子色谱法检测准确性的关键瓶颈[8–9]。已有研究表明, 色谱柱类型、柱温、淋洗液组成与浓度、流速等实验条件均会对离子的分离效果产生显著影响[10–13]。游咏妍[14]在相关研究中指出, 在色谱柱类型固定的情况下, 柱温是影响 DCAA 与亚硝酸盐分离度的关键因素之一, 通过合理调控柱温可有效改善二者的分离效果。

基于此, 本研究选择抑制型离子色谱法作为分析技术平台, 以矿泉水为研究对象, 针对 DCAA 与亚硝酸盐分离效果不佳的问题, 首先通过单因素实验考察柱温、DCAA 浓度、淋洗液浓度 3 个关键操作参数对分离度的影响规律, 确定各因素的适宜取值范围; 随后, 采用 Box-Behnken 中心组合设计构建响应面模型, 深入分析各因素间的交互作用, 实现对分离条件的多参数同步优化, 同时测定水中 DCAA 和亚硝酸盐的检测方法, 为实际水样中这两种污染物的高效监测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

矿泉水为市售五大连池产地某品牌瓶装矿泉水; 生活饮用水为哈尔滨市松北区市政供水。

亚硝酸根离子标准溶液、KOH 标准溶液(质量浓度 1000 μg/mL, 坛墨质检科技股份有限公司); DCAA 标准溶液(质量浓度 1000 μg/mL, 北京微标标物科技有限公司); 实验用水为超纯水(电导率为 18.2 MΩ·cm)。

1.2 仪器与设备

CIC-D 160+离子色谱系统(配有自动连续再生微膜化学抑制器阴离子抑制器、电导检测器、SHA-18 自动进样器)、Thermo Scientific Dionex IonPac™ AS19 赛默飞阴离子色谱柱(250 mm×4 mm)(美国赛默飞世尔科技公司); SH-GP-2 色谱柱保护柱(4.0 mm×50 mm)(青岛盛瀚公司); WP-UP-IV-20 超纯水仪(四川沃特尔科技发展有限公司); TB-215 电子天平(精度 0.01 mg, 德国赛多利斯电子天平有限公司); 微孔滤膜(水系, 孔径 0.22 μm, 直径 25 mm)(天津市领航实验设备股份有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Thermo Scientific Dionex IonPac™ AS19 (250 mm×4 mm); 保护柱: SH-GP-2 (4.0 mm×50 mm); 淋洗液: KOH; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 500 μL; 抑制器电流: 90 mA。

1.3.2 分离度计算

分离度计算见公式(1):

$$R=\frac{2[t_{R(B)}-t_{R(A)}]}{W_A+W_B} \quad (1)$$

式中: R 为分离度, 相邻两个色谱峰分离程度的优劣, 其定义为两个相邻色谱峰的峰中心之间的距离与两峰的平均峰宽的比值; $t_{R(A)}$、$t_{R(B)}$分别为两峰的保留时间, min, 即组分被保留在色谱柱中的时间; W_A、W_B 分别为两峰的峰宽, min。

1.3.3 单因素实验

固定亚硝酸盐质量浓度为 100 μg/L, 柱温 25 ℃、DCAA 质量浓度 1000 μg/L、淋洗液浓度 6 mmol/L 条件下, 分别考察柱温(21、23、25、27、29 ℃)、DCAA 质量浓度(100、500、1000、1500、2000 μg/L)、淋洗液浓度(2、4、6、8、10 mmol/L)对分离度的影响, 每组数据重复 3 次平行。

1.3.4 响应面优化实验

依据实际检测需求, 单因素试验显示柱温 21~29 ℃范围内指标呈下降趋势。受温度区间限制, DCAA、淋洗液浓度对分离度的影响趋势存在条件依赖性。为兼顾峰形、保留时间、方法稳定性与因素交互效应, 响应面试验中柱温沿用该区间, 设置 23、25、27 ℃ 3 个水平, 采用 Design-Expert 13 软件完成 Box-Behnken 3 因素 3 水平响应面分析(表 1), 完成分离条件优化。

表 1 Box-Behnken 实验因素水平

Table 1 Factors and levels of Box-Behnken experiment

水平	因素		
	A-柱温/℃	*B*-DCAA 质量浓度/(μg/L)	*C*-淋洗液浓度/(mmol/L)
–1	23	500	4
0	25	1000	6
1	27	1500	8

1.3.5 方法验证

配制系列浓度标准溶液, 建立标准曲线, 计算线性范围、相关系数、检出限(limit of detection, LOD)、精密度和加标回收率。

LOD 和定量限(limit of quantitation, LOQ)按 GB/T 5750.3—2023《生活饮用水标准检验方法》和 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》规定的方法测定: 由于空白矿泉水样品中 DCAA 和亚硝酸盐均未检出, 采用空白加标样品进行测定。在空白基质(超纯水)中添加低浓度标准溶液(DCAA 0.5 μg/L、亚硝酸盐 0.2 μg/L), 使目标物响应值约为仪器噪声的 3~5 倍。连续制备 7 个平行样品, 按优化色谱条件依次测定。计算 7 次测定结果的标准偏差(standard deviation, SD), LOD=$t_{(n-1,0.99)}$×SD (n=7 时 t=3.143), LOQ 取 3 倍 LOD。

加标回收实验的浓度选择基于以下原则: 参考 GB/T 5750.3—2023、HJ 168—2020 的要求, 结合 DCAA 在实际水样中 μg/L 至数十 μg/L 的浓度区间、亚硝酸盐(NO_2^-)处于微量 μg/L 水平的浓度分布特征, 选择能够代表常见浓度水平的加标点。同时, 为满足方法学验证, 对低、中、高 3 个浓度水平进行覆盖。

1.4 数据处理

所有实验数据采用 Excel 2019 整理, 响应面分析使用 Design-Expert 13 软件, 图表绘制使用 Origin 2021。

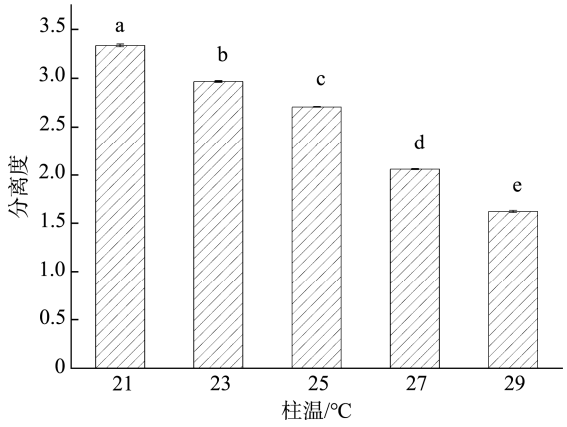
2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

2.1.1 柱温对分离度的影响

离子色谱柱的柱温对出峰时间和出峰位置有显著影

响。不同柱温下, DCAA 出峰和亚硝酸盐出峰分离度如图 1 所示。DCAA 和亚硝酸盐离子峰的分离度随温度升高呈现下降的趋势, 且差异显著(P<0.05)。离子在色谱柱上的保留时间受多种因素影响, 柱温升高会加快离子在色谱柱和淋洗液间的扩散和交换速率, 缩短保留时间, 导致相邻峰重叠, 降低分离度, 影响检测效果。在 20~30 ℃范围内, 低温有利于增加两种离子峰的分离度。根据林玉娜等[15]研究结果, 在较高的温度下, 两峰会发生重叠。单因素实验结果表明, 柱温升高会使目标物分离度逐步降低, 21 ℃、23 ℃下分离度略高于 25 ℃, 但 25 ℃时分离度仍满足分析要求, 温度高于 27 ℃则分离度明显下降, 29 ℃时色谱峰已出现重叠趋势, 低温时出峰比例以及峰形不如高温时易于观测, 且低温时柱压过高, 稳定性降低。综合分离效果、峰形、系统稳定性及实际应用可行性, 25 ℃可在保证分离度的前提下, 兼顾方法适用性与分析效率, 为整体最优柱温条件。因此, 本研究综合单因素实验数据和已有文献报道, 选择25 ℃为最佳柱温进行后续实验, 并作为 Box-Behnken 实验的中心点。



注: 不同小写字母表示不同柱温处理组间差异显著(P<0.05), 图 2~3 同。

图 1　柱温对分离度的影响

Fig.1　Effects of column temperature on separation degree

2.1.2　DCAA 浓度对分离度的影响

DCAA 质量浓度对分离度的影响如图 2 所示。随着 DCAA 质量浓度逐渐升高, 体系的分离度呈现先增大后降低的趋势; 尤其在 DCAA 质量浓度达到 1000 μg/L 之前, 分离度随浓度增加升高。DCAA 在质量浓度超过 1000 μg/L 后, 分离度开始下降。因此, 本研究方法中参考单因素结果, 最终选择 1000 μg/L 作为 DCAA 的优化浓度, 该浓度也将作为后续 Box-Behnken 实验设计的中心点, 以便在响应面分析中进一步系统考察各因素间的交互作用。

2.1.3　淋洗液浓度对分离度的影响

淋洗液浓度是影响分离性能的关键参数, 随其浓度升高, 流动相洗脱能力增强会使目标离子保留时间缩短, 但洗脱过快也会导致色谱峰分离度明显下降。单因素实验结果显示(图 3), 淋洗液质量浓度在 2~10 mmol/L 范围内, 分离度随浓度升高整体呈下降趋势, 2~6 mmol/L 时分离度接近, 数值高于 2.5, 随浓度升高略有降低; 浓度继续增加, 分离度值下降略明显。尽管浓度越低分离效果越好, 但较低的淋洗液浓度 2 mmol/L 增加了分析时长, 稳定性也会降低。因此本研究最终选定 6 mmol/L 作为后续 Box-Behnken 响应面优化实验的中心点。这一优化策略与文献中广泛采用的“适当降低淋洗液浓度以改善分离选择性”的经验结论相一致, 进一步验证了实验设计的合理性[16]。

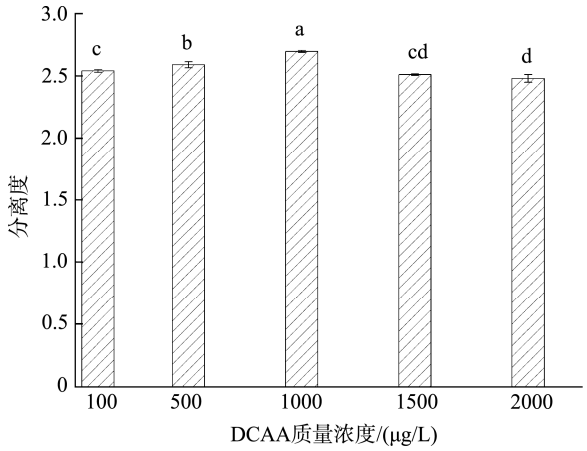


图 2　DCAA 质量浓度对分离度的影响

Fig.2　Effects of DCAA mass concentration on separation degree

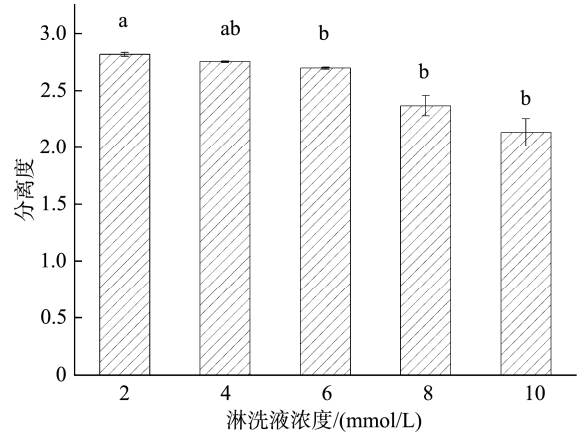


图 3　淋洗液浓度对分离度的影响

Fig.3　Effects of eluent concentration on separation degree

根据单因素实验优化得到, 最佳因素色谱图如图 4 所示, 两峰获得良好分离, 峰形质量优异, 为后续响应面法多因素同步优化奠定了基础。然而, 单因素实验无法揭示因素间的交互作用, 因此需在此基础上通过响应面法进一步确定最优解。

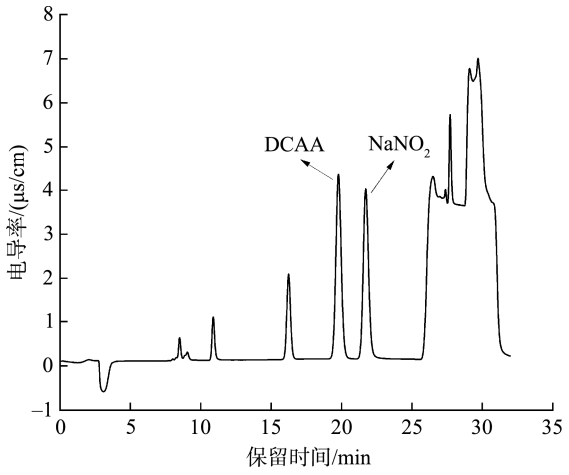


图 4 单因素最佳因素色谱图

Fig.4 Chromatogram under optimal single-factor conditions

2.2 响应面优化结果

2.2.1 响应面实验设计及结果

在单因素实验确定各因素最佳范围的基础上，选取柱温(*A*)、DCAA 浓度(*B*)及淋洗液浓度(*C*)作为关键自变量，以分离度(*R*)为响应值。依据 Box-Behnken 中心复合实验设计原理，采用 3 因素 3 水平设计进行响应面分析，旨在系统探究各因素及其交互作用对分离效果的影响。实验因素与水平编码见表 1，具体设计方案与响应值结果见表 2。

2.2.2 响应面实验模型方程的建立与方差分析

本研究通过对表 2 结果进行二元多次回归统计分析，建立了回归模型。该模型得出 DCAA 与亚硝酸盐的分离度(*R*)与各变量因素之间的拟合方程为：$R=2.71-0.3462A-0.0212B-0.16C-0.0075AB-0.01AC-0.02BC-0.2938A^2-0.1038B^2-0.1062C^2$。

由表 3 可知，模型 $P<0.01$，表明回归模型极显著；失拟项 $P>0.05$，说明模型失拟项不显著；方程决定系数 $R^2=0.9966$，校正决定系数 $R^2_{Adj}=0.9922$，说明该模型与实验拟合良好，可以用此模型来对 DCAA 与亚硝酸盐的分离度进行分析和预测。*A*、*C*、A^2、B^2、C^2 项 *P* 均小于 0.01，为极显著；其他项均为不显著，根据各因素的 *F* 大小可知，对分离度的影响主次顺序为：柱温>淋洗液浓度>DCAA 质量浓度。

2.2.3 响应面各因素交互作用分析

采用 Design-Expert 13.0 软件绘制各因素间交互作用的等高线图与三维响应曲面图进行分析。结果表明，响应曲面坡度越陡、等高线形态越接近椭圆，反映两因素交互作用对响应值的影响越显著[17−22]；反之，曲面越平缓、等高线越接近圆形，则交互作用影响越弱[23]。本研究中所有响应曲面基本均呈现凸形，且最高点对应极值，说明各因素间的交互作用均达到显著水平[24]。三维响应曲面图显示，柱温与淋洗液浓度的交互作用(*AC*)虽变化幅度有限，但等高线图呈较明显椭圆形，表明两因素间存在交互作用。根据图 5 显示，各因素交互作用对分离度的影响顺序为 *BC*>*AC*>*AB*，即 DCAA 质量浓度与淋洗液浓度对分离度的影响最为突出，而柱温与淋洗液浓度之间的交互作用影响相对较小。综合方差分析及回归方程对应的响应面图结果，确定最优条件为：柱温 25.8 ℃、DCAA 质量浓度 979.5 μg/L、淋洗液质量浓度 4.5 mmol/L，该条件下分离度的预测值为 2.59。

表 2 Box-Behnken 实验方案及结果

Table 2 Plan and results of Box-Behnken experiment

响应值	*A*-柱温/℃	*B*-DCAA 质量浓度/(μg/L)	*C*-淋洗液浓度/(mmol/L)	*R*-分离度
1	0	0	0	2.71
2	–1	1	0	2.68
3	0	0	0	2.71
4	0	–1	1	2.41
5	1	–1	0	1.96
6	0	0	0	2.71
7	0	0	0	2.70
8	1	0	1	1.80
9	1	1	0	1.95
10	–1	–1	0	2.66
11	1	0	–1	2.15
12	0	0	0	2.67
13	–1	0	1	2.49
14	0	1	–1	2.63
15	–1	0	–1	2.80
16	0	1	1	2.28
17	0	–1	–1	2.68

表 3　响应面实验结果方差分析
Table 3　Variance analysis of response surface experiments

来源	平方和	自由度	均方	*F*	*P*	显著性
模型	1.6600	9	0.1848	225.91	<0.0001	**
A	0.9591	1	0.9591	1172.71	<0.0001	**
B	0.0036	1	0.0036	4.42	0.0737	
C	0.2048	1	0.2048	250.41	<0.0001	**
AB	0.0002	1	0.0002	0.28	0.6161	
AC	0.0004	1	0.0004	0.49	0.5069	
BC	0.0016	1	0.0016	1.96	0.2046	
A^2	0.3633	1	0.3633	444.24	<0.0001	**
B^2	0.0453	1	0.0453	55.42	0.0001	**
C^2	0.0475	1	0.0475	58.12	0.0001	**
残差	0.0057	7	0.0008			
失拟项	0.0057	3	0.0019	5.96	0.0587	不显著
纯误差	0.0000	4	0.0000			
总方差	1.6700	16				
R^2	0.9966		R^2_{Adj}	0.9922		

注: **表示差异极显著(P<0.01)。

根据实际实验的需要, 对最佳分离条件进行了调整, 特别调整了 DCAA 质量浓度与单因素实验吻合, 柱温和淋洗液质量浓度进行了微调, 此时测得 DCAA 与亚硝酸盐的分离度为 2.64, 与预测值 2.59 较接近, 实验表明该回归模型预测性较好。据此, 优化得到的最佳分离条件为: 柱温 25 ℃、DCAA 质量浓度 1000 μg/L、淋洗液质量浓度 6 mmol/L。在此条件下, 亚硝酸盐质量浓度固定为 100 μg/L(单因素实验设定的背景浓度), DCAA 与亚硝酸盐的分离度为 2.71, 与预测值 2.59 接近, 表明回归模型预测性良好。

2.3　方法的线性关系、检出限与定量限

配制系列标准溶液进行测定, 结果如表 4 所示。DCAA 在 2.0~200.0 μg/L 范围内线性方程为 Y=0.001025X–0.000732, r^2=0.9994; 亚硝酸盐在 0.2~20.0 μg/L 范围内线性方程为 Y=0.01051X+0.00412, r^2=0.9992。

按照 GB/T 5750.3—2023 和 HJ 168—2020 规定的方法, 在空白基质中添加低浓度标准溶液(DCAA 0.5 μg/L, 亚硝酸盐 0.2 μg/L), 连续测定 7 次, 计算的 DCAA 的 SD 为 0.022 μg/L, LOD 为 0.07 μg/L, LOQ 为 0.21 μg/L; 亚硝酸盐的 SD 为 0.011 μg/L, LOD 为 0.035 μg/L, LOQ 为 0.105 μg/L。极低的标准偏差表明方法在痕量浓度下稳定性优异、重复性良好, LOD远低于实际水样中目标物的常见浓度, 灵敏度高, 可满足痕量检测需求。为便于日常应用, 将 LOD、LOQ 修约为 0.08 μg/L、0.25 μg/L (DCAA)和 0.03 μg/L、0.10 μg/L (亚硝酸盐), 修约后指标符合规范要求, 兼顾了方法稳定性与实用性。

2.4　精密度与准确度

对低、中、高浓度平行样品进行 6 次测定, DCAA 在 0.5、30.0、80.0 μg/L 3 个加标水平下的平均回收率分别为 98.0%、98.0%和 107.0%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)分别为 3.2%、1.1%和 0.9%; 亚硝酸盐在 0.2、3.0、8.0 μg/L 3 个加标水平下的平均回收率分别为 105.0%、103.0%和 101.0%, RSDs 分别为 2.9%、2.1%和 1.8%。所有回收率均在 95%~107%之间, 符合方法学要求。

加标回收试验分别在矿泉水、生活饮用水两种实际水样基质中进行, 结果见表 5。DCAA 在 0.5、30、80 μg/L 3 个加标水平下, 在 3 种不同基质中的平均回收率为 98.0%~101.5%, RSDs 为 1.0%~3.2%; 亚硝酸盐在 0.2、3.0、8.0 μg/L 3 个加标水平下, 平均回收率为 99.5%~100.3%, RSDs 为 1.3%~2.9%。所有回收率均在 98%~102%之间, 符合方法学要求, 表明方法在实际水样基质中具有良好的准确度和抗干扰能力。

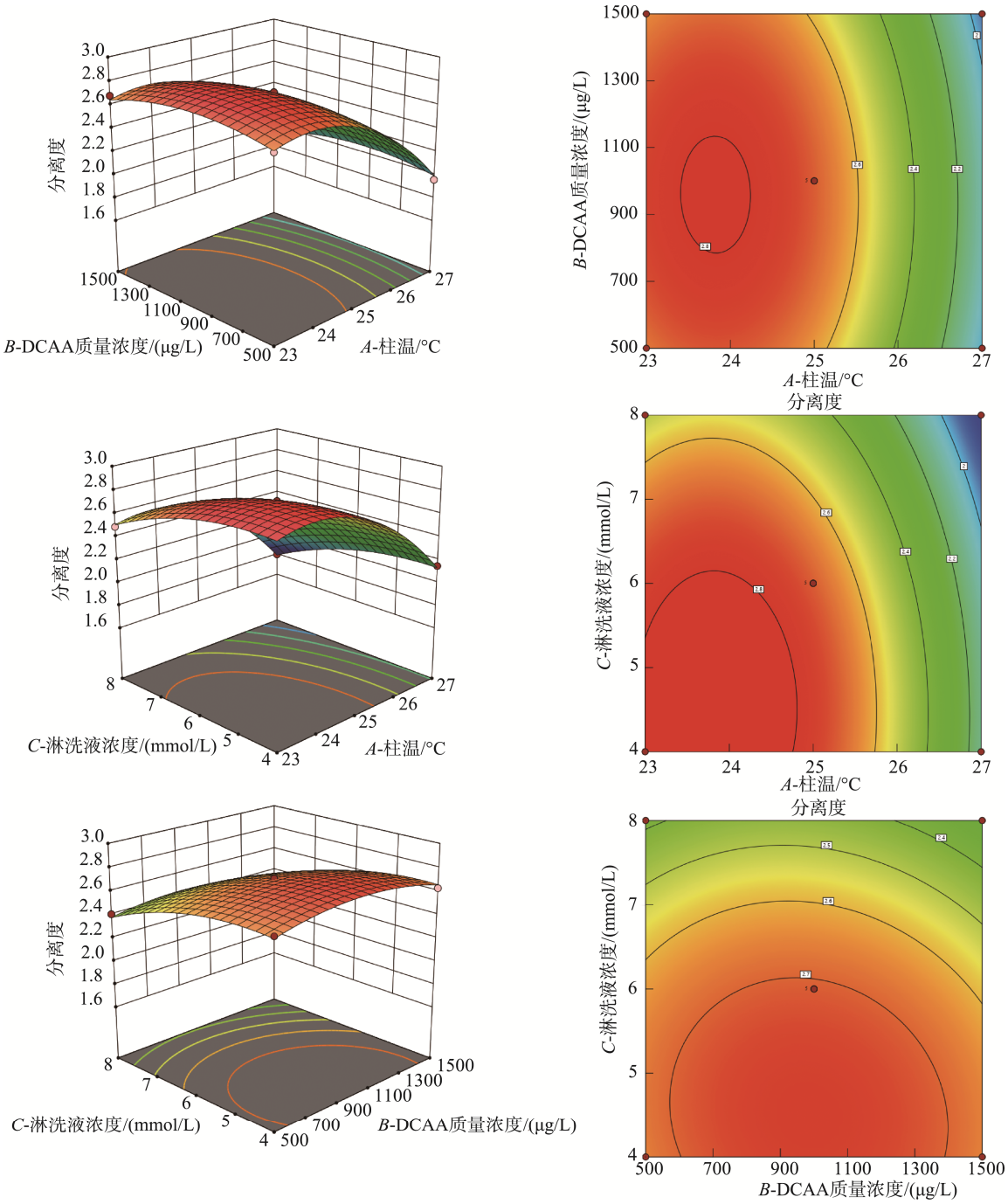


图 5 色谱条件两两交互对分离度的影响

Fig.5 Effects of pairwise interaction of chromatographic conditions on separation degree

表 4 线性方程、LODs 与 LOQs

Table 4 Linear equations, LODs and LOQs

组分	线性方程	决定系数(r^2)	线性范围/(μg/L)	LODs/(μg/L)	LOQs/(μg/L)
DCAA	Y=0.001025X–0.000732	0.9994	2.0~200.0	0.08	0.25
亚硝酸盐	Y=0.01051X+0.00412	0.9992	0.2~20.0	0.03	0.10

注: LOD 按 GB/T 5750.3—2023、HJ 168—2020 计算, LOD=$t_{(n-1,0.99)}$×SD, n=7, t=3.143。SD 为 7 次空白加标样品(DCAA 加标质量浓度 0.5 μg/L, 亚硝酸盐加标质量浓度 0.2 μg/L)测定结果的标准偏差。

表 5　实际水样加标回收实验结果(n=3)

Table 5　Results of spiked recovery tests in actual water samples (n=3)

样品基质	组分	本底值/(μg/L)	加标水平	加标量/(μg/L)	测定均值/(μg/L)	平均回收率/%	RSDs/%
矿泉水	DCAA	未检出	低	0.5	0.49	98.0	3.2
			中	30.0	29.85	99.5	1.8
			高	80.0	81.20	101.5	1.2
	亚硝酸盐	0.49	低	0.2	0.69	100.0	2.9
			中	3.0	3.48	99.7	2.1
			高	8.0	8.45	99.5	1.5
生活饮用水 1	DCAA	16.13	低	0.5	16.62	98.0	3.0
			中	30.0	46.25	100.4	1.6
			高	80.0	96.58	100.6	1.1
	亚硝酸盐	0.31	低	0.2	0.51	100.0	2.8
			中	3.0	3.32	100.3	2.0
			高	8.0	8.33	100.3	1.4
生活饮用水 2	DCAA	45.68	低	0.5	46.17	98.0	2.9
			中	30.0	75.55	99.6	1.5
			高	80.0	125.90	100.3	1.0
	亚硝酸盐	0.49	低	0.2	0.69	100.0	2.7
			中	3.0	3.48	99.7	1.9
			高	8.0	8.47	99.8	1.3

2.5　实际样品的测定

选取市售矿泉水及生活饮用水样品, 按优化方法进行测定, 并与常规离子色谱条件对比。结果表明(表 6), 优化方法对低浓度 DCAA 和亚硝酸盐具有更好的响应和分离效果, 能有效避免峰重叠, 提高检测准确性。

表 6　实际样品测定结果对比

Table 6　Comparison of determination results of actual samples

样品	组分	优化方法测定值/(μg/L)	常规方法测定值/(μg/L)
矿泉水 1	DCAA	未检出	未检出
	亚硝酸盐	0.49	0.50
生活饮用水 1	DCAA	16.13	15.80
	亚硝酸盐	0.31	0.30
生活饮用水 2	DCAA	45.68	46.20
	亚硝酸盐	0.49	0.48

本研究选取了 3 份代表性实际样品(矿泉水 1 份、生活饮用水 2 份)进行方法适用性初步验证。结果表明, 优化方法在不同基质中均表现出良好的分离效果和定量准确性。需要指出的是, 样品数量有限, 方法的普适性仍需通过更大规模、更多样化的实际样品验证。后续研究将扩大样品类型和数量, 进一步评估方法在不同水体中的适用性。

与国家标准相比, 本方法的优势在于: 同时检测(国家标准中 DCAA 和亚硝酸盐分列检测, 本方法一次进样同时测定), 前处理简便(无需液液萃取、衍生化, 仅过滤后直接进样), 更贴合实际(针对二者共存状态下的相互干扰进行优化)。与其他离子色谱研究相比, 本方法采用响应面法系统优化, 发现柱温和淋洗液浓度具有显著性(P<0.05); 专门针对DCAA与亚硝酸盐难分离对优化, 分离度达2.71; 并通过实际水样加标验证了方法的稳健性, 明确了适用范围。

3　讨论与结论

本研究通过单因素实验和响应面法优化了离子色谱法同时检测水中 DCAA 和亚硝酸盐的条件。优化得到的最佳分离条件为: 柱温 25 ℃、DCAA 质量浓度 1000 μg/L、淋洗液浓度 6 mmol/L(亚硝酸盐质量浓度固定为 100 μg/L 作为实验背景)。在此条件下, 两峰分离度达 2.71, 满足准确定量要求。按照GB/T 5750.3—2023、HJ 168—2020要求, 对方法进行了全面验证。结果表明: DCAA 在 2.0~200.0 μg/L、亚硝酸盐在 0.2~20.0 μg/L 范围内线性良好(r^2>0.999); LODs 分别为 0.08 μg/L 和 0.03 μg/L; 低、中、高 3 浓度水平的精密度 RSDs 均小于 3.5%; 加标回收率在 95%~107%之间。在矿泉水及生活饮用水样品中进行的低、中、高 3 水平加标回收实验显示, 回收率在 98%~102%之间, RSDs<3.5%, 证明方法在不同基质中具有良好的准确度

和稳健性。

与文献[25–30]报道相比，本研究的改进体现在：(1)系统考察了柱温、DCAA 浓度、淋洗液浓度 3 因素的交互作用；(2)采用响应面法实现多参数同步优化，获得全局最优解，优于传统单因素轮换法；(3)优化后的方法不仅在分析效率上有所提升(单次分析时间小于 32 min)，更在分离选择性(分离度 2.71)、抗干扰能力(有效规避氯离子干扰)、峰形质量(尖锐对称)等方面实现实质性改进。与国家标准 GB/T 5750.10—2023 相比，本方法的优势在于：同时检测(国标中 DCAA 和亚硝酸盐分列检测，本方法一次进样同时测定)、前处理简便(无需液液萃取、衍生化，仅过滤后直接进样)、更贴合实际(针对二者共存状态下的相互干扰进行优化)。本方法线性良好、LOD 低、精密度高、回收率满意，适用于矿泉水、生活饮用水等低背景值、洁净水体中 DCAA 和 NO_2^-的同时日常监测。在实际应用中，可根据具体水样基质适当调整色谱条件以获得最佳分离效果。

需要指出的是，本研究实际样品测定数量有限(仅 3 份)，方法的普适性仍需通过更大规模、更多样品的验证。对于高盐水体(如海水、高矿化度地下水)和复杂基质水体(如工业废水、生活污水)，需评估大量共存离子的干扰，可能需采用稀释、固相萃取或在线基质消除等前处理步骤。后续研究将重点开展基质效应系统评估，建立方法的适用范围指南，为不同水样的检测提供针对性建议。

参考文献

[1] 牟世芬, 朱岩, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2018: 312.
Mu Shifen, Zhu Yan, Liu Kena. Ion chromatography methods and applications [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 312.

[2] 陈涛, 陈琨, 蒙华毅, 等. 饮用水中消毒副产物及常规阴离子的等度洗脱离子色谱法测定[J]. 环境与健康杂志, 2026, 43(3): 265–268.
Chen Tao, Chen Kun, Meng Huayi, et al. Determination of disinfection by-products and conventional anions in drinking water by isocratic elution ion chromatography [J]. Journal of Environment and Health, 2026, 43(3): 265–268.

[3] Mai Y, Debruille K, Mikhail I, et al. Measuring nitrite and nitrate in rain and river water samples using a portable ion chromatograph in step-gradient mode and high sensitivity detection flow cell [J]. Journal of Separation Science, 2025, 48(4): e70134.

[4] 李亚茹, 杨妍, 张瑞, 等. 离子色谱法同时测定生活饮用水中 5 种消毒副产物及其他物质含量[J]. 中国消毒学杂志, 2025, 48(12): 885–889.
Li Yaru, Yang Yan, Zhang Rui, et al. Simultaneous determination of five disinfection by-products and other substances in drinking water by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Disinfection, 2025, 48(12): 885–889.

[5] 陈尚锐, 陈飞, 王欣. 生产废水中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的离子色谱测定方法[J]. 世界核地质科学, 2026, 43(1): 128–136.
Chen Shangrui, Chen Fei, Wang Xin. Ion chromatography method for determination of ammonia, methylamine, dimethylamine and trimethylamine in production wastewater [J]. World Nuclear Geoscience, 2026, 43(1): 128–136.

[6] 景圣杰. 基于离子色谱法的生活饮用水氟化物检测中干扰杂质峰消除方法研究[J]. 质量与市场, 2026(2): 67–69.
Jing Shengjie. Research on the elimination method of interfering impurity peaks in fluoride detection in drinking water based on ion chromatography [J]. Quality and Market, 2026(2): 67–69.

[7] 周书来, 吴丽, 邹沫君. 离子色谱法测定茶叶中高氯酸根的含量[J]. 食品工业，2025, 46(12): 305–308.
Zhou Shulai, Wu Li, Zou Mojun. Determination of perchlorate content in tea by ion chromatography [J]. Food Industry, 2025, 46(12): 305–308.

[8] 李世媛, 李立君, 黄凤丽, 等. 基于 LC-16i 离子色谱仪的峰形优化与分离机制探究[J]. 企业科技与发展, 2024(4): 90–94.
Li Shiyuan, Li Lijun, Huang Fengli, et al. Exploration of peak shape optimization and separation mechanism based on LC-16i ion chromatograph [J]. Enterprise Science and Technology & Development, 2024(4): 90–94.

[9] 程珊珊. 离子色谱法测定水中七种无机阴离子检测参数的优化[J]. 化学工程与装备, 2021(12): 205–206.
Cheng Shanshan. Optimization of detection parameters for seven inorganic anions in water by ion chromatography [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2021(12): 205–206.

[10] 窦艳艳, 杨丽莉, 徐荣, 等. 离子色谱法测定地表水和饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(6): 28–30.
Dou Yanyan, Yang Lili, Xu Rong, et al. Determination of chlorite, bromate and chlorate in surface water and drinking water by ion chromatography [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2013, 25(6): 28–30.

[11] 党红鸽, 胡学斌, 吕正忠, 等. 离子色谱法测定高盐废水中氯离子和硫酸根离子的优化[J]. 煤化工, 2025, 53(6): 102–106.
Dang Hongge, Hu Xuebin, Lv Zhengzhong, et al. Optimization of ion chromatography for determination of chloride and sulfate ions in high-salt wastewater [J]. Coal Chemical Industry, 2025, 53(6): 102–106.

[12] 洪丽美. 离子色谱法同时测定饮用水中消毒副产物及特征污染物[J]. 质量安全与检验检测, 2025, 35(5): 24–27.
Hong Limei. Simultaneous determination of disinfection by-products and characteristic pollutants in drinking water by ion chromatography [J]. Quality Safety and Inspection and Testing, 2025, 35(5): 24–27.

[13] 侯冬利, 王鹏杰, 高立红, 等. 离子色谱法测定普雷克斯(Purex)过程水中铵离子、甲胺、二甲胺、肼和二甲基肼[J]. 环境化学, 2025, 44(10): 4082–4088.
Hou Dongli, Wang Pengjie, Gao Lihong, et al. Ion chromatography determination of ammonium ion, methylamine, dimethylamine, hydrazine and dimethylhydrazine in purex process water [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(10): 4082–4088.

[14] 游咏妍. 基于离子色谱法的水质分析中难分离组分的探讨[J]. 云南化工, 2020, 47(8): 79–82.
You Yongyan. Discussion on difficult separation components in water quality analysis based on ion chromatography [J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(8): 79–82.

[15] 林玉娜, 罗晓燕, 刘莉治. 离子色谱法同时测定饮用水中 5 种消毒副产物[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(8): 1812–1813.
Lin Yuna, Luo Xiaoyan, Liu Lizhi. Simultaneous determination of five

disinfection by-products in drinking water by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2009, 19(8): 1812–1813.

[16] 敖雪桔. 离子色谱分析中淋洗液条件选择的探讨[J]. 黑龙江环境通报, 2009, 33(3): 27–29.
Ao Xueju. Discussion on selection of eluent conditions in ion chromatography analysis [J]. Heilongjiang Environmental Bulletin, 2009, 33(3): 27–29.

[17] 周连宁, 郝文龙, 吴属连, 等. 不同加速溶剂萃取条件对小球藻油脂提取的影响研究[J]. 广东农业科学，2016, 43(7): 126–132
Zhou Lianning, Hao Wenlong, Wu Shulian, et al. Effects of different accelerated solvent extraction conditions on lipid extraction from chlorella [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2016, 43(7): 126–132.

[18] 刘薇, 王秋玉, 沙文轩, 等. 响应面法优化瑶柱鸡汤工艺研究[J]. 中国调味品, 2023, 48(6): 138–143.
Liu Wei, Wang Qiuyu, Sha Wenxuan, et al. Optimization of chicken soup with scallop by response surface methodology [J]. China Condiment, 2023, 48(6): 138–143.

[19] 孔彬, 黄志鹏, 杜健鹏, 等. 基于响应面分析法的水质中邻苯二甲酸酯检测方法优化[J]. 环境污染与防治, 2023, 45(3): 376–383.
Kong Bin, Huang Zhipeng, Du Jianpeng, et al. Optimization of detection method for phthalate esters in water based on response surface methodology [J]. Environmental Pollution and Control, 2023, 45(3): 376–383.

[20] 伍悦, 马娜娜, 韩丽娟, 等. 基于响应面法和气相色谱-离子迁移谱优化藏羊羊肝粉腥味去除工艺[J]. 现代食品科技, 2025, 41(8): 215–226.
Wu Yue, Ma Nana, Han Lijuan, et al. Optimization of deodorization process of tibetan sheep liver powder based on response surface methodology and gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(8): 215–226.

[21] 周娟娟, 程硕, 张义森, 等. 响应面优化红托竹荪多糖提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 食品科技, 2023, 48(4): 199–207.
Zhou Juanjuan, Cheng Shuo, Zhang Yisen, et al. Optimization of extraction process of polysaccharides from dictyophora rubrovolvata by response surface methodology and its antioxidant activity [J]. Food Science and Technology, 2023, 48(4): 199–207.

[22] 李兴勇, 陈玉保, 张少朋, 等. Pt/SAPO-11-mp 催化棕榈油制航空煤油一步加氢的响应面优化[J]. 精细化工，2018, 35(8): 1346–1354.
Li Xingyong, Chen Yubao, Zhang Shaopeng, et al. Response surface optimization of one-step hydrogenation of palm oil to aviation kerosene catalyzed by Pt/SAPO-11-mp [J]. Fine Chemicals, 2018, 35(8): 1346–1354.

[23] Gorito A M, Mota B R, Silva A M T, et al. SPE-LC-MS/MS optimisation using response surface methodology for quantification of pharmaceuticals, pesticides and organic UV filters included in water protection guidelines [J]. Journal of Chromatography A, 2025, 1756: 466052.

[24] Nishimura M, Nakaya Y, Kashimoto M, et al. Determination of trace perchlorate in river water by ion chromatography with online matrix removal and sample concentration [J]. Analytical Sciences, 2023, 39(5): 689–694.

[25] 常莹, 马作江, 周海燕, 等. 离子色谱法测定富硒矿泉水中 7 种阴离子[J]. 质量安全与检验检测, 2024, 34(6): 13–17.
Chang Ying, Ma Zuojiang, Zhou Haiyan, et al. Determination of seven anions in selenium-rich mineral water by ion chromatography [J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2024, 34(6): 13–17.

[26] 陈蕾. 离子色谱法测定天然矿泉水中 4 种无机阴离子[J]. 分析检测, 2024(24): 91–93.
Chen Lei. Determination of four inorganic anions in natural mineral water by ion chromatography [J]. Analysis and Testing, 2024(24): 91–93.

[27] 刘烨, 王硕, 张向明, 等. 淋洗液在线发生-离子色谱法测定生活饮用水中的 12 种无机阴离子[J]. 色谱, 2016, 26(11): 1539–1541.
Liu Ye, Wang Shuo, Zhang Xiangming, et al. Determination of 12 inorganic anions in drinking water by online eluent generation-ion chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 26(11): 1539–1541.

[28] 许春平, 刘亚龙, 刘远上, 等. 响应面法优化顶空固相微萃取分析茉莉加香颗粒挥发性成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(7): 202–210.
Xu Chunping, Liu Yalong, Liu Yuanshang, et al. Optimization of headspace solid-phase microextraction for analysis of volatile components in jasmine flavored particles by response surface methodology [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(7): 202–210.

[29] Haque S M, Rahman H, Rahman N, et al. Application of box-behnken design combined response surface methodology to optimize HPLC and spectrophotometric techniques for quantifying febuxostat in pharmaceutical formulations and spiked wastewater samples [J]. Chromatographia, 2023, 184: 108191.

[30] 魏泉增, 王莹, 郭嘉琦, 等. 气相色谱质谱法分析大叶和小叶迷迭香香气成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(22): 7323–7330.
Wei Quanzeng, Wang Ying, Guo Jiaqi, et al. Analysis of aroma compounds in large leaf and small leaf Rosmarinus officinalis by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(22): 7323–7330.

(责任编辑: 安香玉　曹岱琳)