

离子色谱法同时测定饮用水中Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺含量

吴国权, 陈洁, 郑洪国

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词: 饮用水, 离子色谱, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, CS12A 色谱柱

Keywords: Drinking water, Ion chromatography, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, CS12A column

引言

《GB/T 5750.6-2022 生活饮用水检验方法》中针对碱金属及碱土金属(Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺)推荐多种检测方法, 离子色谱作为其中检测方法之一, 具有操作方便、分析快速、抗干扰能力强等特点。本文结合《GB/T 5749-2022 生活饮用水检验方法》中对金属离子的限量要求及《GB 5750.6-2022 生活饮用水检验方法》中推荐离子色谱方法, 将铵根离子及钡离子糅合到整个分析系统中, 即一针进样同时获得Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺含量结果。通过方法学验证, 该方法结果准确、稳定, 适用于饮用水阳离子的分析。

1. 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

- Thermo Scientific™ Dionex™ Aquion离子色谱仪
- Thermo Scientific™ Dionex™ AS-DV自动进样器
- Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS) software, version 7.3
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS12A分析柱, 4 × 250 mm, (P/N 046073)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CG12A保护柱, 4 × 50 mm, (P/N 046074)
- Thermo Scientific™ Dionex™ CDRS600 (4 mm)抑制器, (P/N 088668)
- 超纯水 (18.2 MΩ·cm)
- 标准品: 锂离子、钠离子、铵根离子、钾离子、镁离子、钙离子、钡离子

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱: IonPac CG12A (4 × 50 mm)+ IonPac CS12A (4 × 250 mm);

淋洗液: 20 mM MSA 等度洗脱;

流速: 1.0 mL/min;

柱温: 30 °C;

进样量: 25 μL;

检测: 抑制电导, CDRS600, 自循环模式; 抑制电流: 60 mA。

1.2.2 前处理条件

水样0.22 μm滤膜过滤后直接上机测试。

2. 结果与讨论

2.1 线性和稳定性

用纯水配制系列混合标准溶液, 系列标准溶液浓度见表1, 在选定色谱条件下进样分析(各组分混合标准溶液分离谱图, 如图1), 以目标物的峰面积(y, μS×min)为纵坐标, 标准溶液浓度(x, mg/L)为横坐标, 建立标准曲线。各离子线性范围、线性方程和相关系数如表2所示。由表2可知, 各离子线性相关系数R > 0.999。选中间浓度点混合标准工作溶液, 连续进样6次, 各离子保留时间相对标准偏差RSD < 0.10%, 峰面积相对标准偏差RSD < 0.75%, 说明仪器方法具有良好的稳定性。

表1 系列标准溶液浓度

物质	浓度mg/L				
	级别1	级别2	级别3	级别4	级别5
Li ⁺	0.100	0.200	0.400	0.600	1.000
Na ⁺	1.000	2.000	4.000	6.000	10.000
NH ₄ ⁺	0.100	0.200	0.400	0.600	1.000
K ⁺	1.000	2.000	4.000	6.000	10.000
Mg ²⁺	1.000	2.000	4.000	6.000	10.000
Ca ²⁺	5.000	10.000	20.000	30.000	50.000
Ba ²⁺	0.100	1.000	2.000	3.000	5.000

表2 各目标物线性方程和相关系数

目标物	线性方程	相关系数 (R)
Li ⁺	$y=0.5471x - 0.0107$	0.9993
Na ⁺	$y=0.1800x - 0.0274$	0.9994
NH ₄ ⁺	$y=0.0006x^2+0.1864x + 0.0021$	0.9996
K ⁺	$y=0.1144x - 0.0217$	0.9993
Mg ²⁺	$y=0.3290x - 0.1161$	0.9992
Ca ²⁺	$y=2.197x - 0.2834$	0.9993
Ba ²⁺	$y=0.0410x - 0.0039$	0.9992

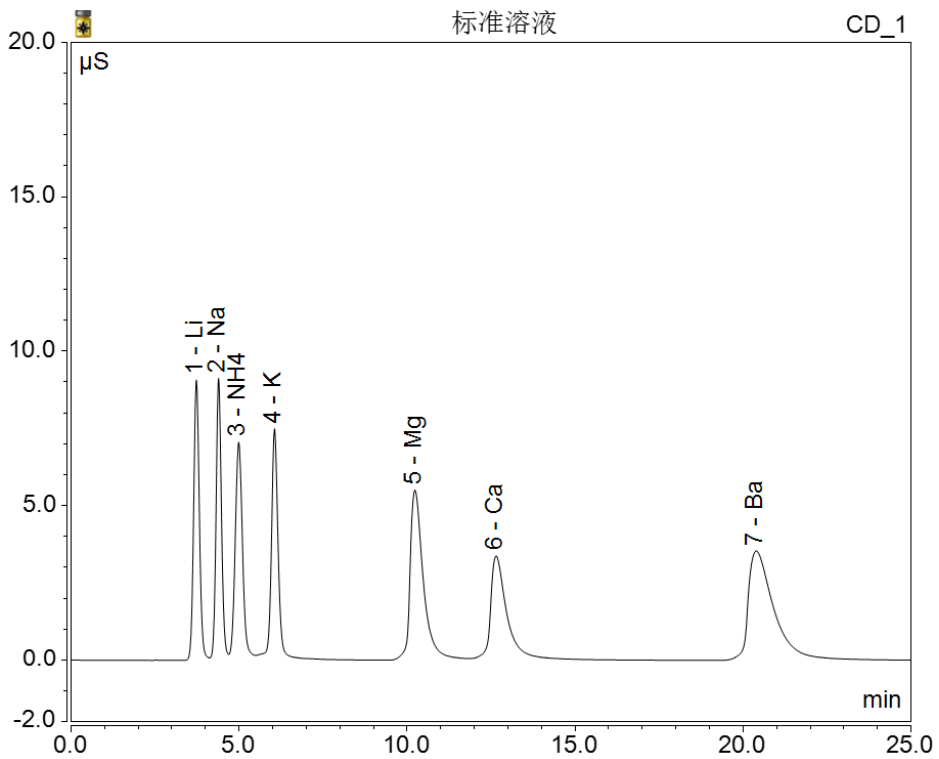


图1 混合标准溶液分离谱图

2.2 方法检出限和定量限

分别以3倍信噪比 (S/N=3) 和10倍信噪比(S/N=10)所对应的目标物浓度作为仪器检出限和仪器定量限。根据以下公式计算方法检出限和法定定量限。

$$\text{方法检出限}=(W \times 3) /[(S/N)]$$

式中: W——目标物浓度, $\mu\text{g/L}$;

S/N——仪器信噪比;

$$\text{方法定量限}=(W \times 10) /[(S/N)]$$

式中: W——目标物浓度, $\mu\text{g/L}$;

S/N——仪器信噪比;

各目标物检出限和定量限如表3所示。

表3 各目标物检出限和定量限

目标物	仪器检出限 $\mu\text{g/L}$	仪器定量限 $\mu\text{g/L}$	方法检出限 $\mu\text{g/L}$	方法定量限 $\mu\text{g/L}$
Li^+	0.2029	0.6765	0.2029	0.6765
Na^+	0.6625	2.2083	0.6625	2.2083
NH_4^+	0.5587	1.8622	0.5587	1.8622
K^+	1.3509	4.5031	1.3509	4.5031
Mg^{2+}	1.6741	5.5804	1.6741	5.5804
Ca^{2+}	2.0922	6.9739	2.0922	6.9739
Ba^{2+}	8.3565	27.8552	8.3565	27.8552

2.3 加标回收率和精密度

本方法选择自来水样本底, 分别对各离子低中高高三水平加标测试, 每水平试样平行测定6次, 本底及加标谱图见图2。结果表明, 各离子加标回收率均在95.4%~100.3%之间, 证明该方法的准确度较高; 检测结果的标准偏差均在3.05%以内, 证明该方法稳定性好。其详细加标量、回收率和变异系数(RSD)如表4所示。

表4 自来水中各离子加标回收及变异系数

Li^+			
次数	加标浓度0.2 mg/L 回收率 (%)	加标浓度0.4 mg/L 回收率 (%)	加标浓度0.6 mg/L 回收率 (%)
1	98.5	98.8	96.5
2	99.1	99.3	97.0
3	99.4	99.4	97.5
4	99.9	99.6	97.2
5	98.5	99.8	96.3
6	100.8	100.5	96.3
均值	99.4	99.6	96.8
RSD(%)	0.88	0.59	0.49

Na ⁺			
次数	加标浓度2.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度4.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度6.0 mg/L 回收率 (%)
1	98.3	95.9	96.2
2	92.8	97.3	94.2
3	95.9	98.5	95.0
4	98.0	99.5	94.3
5	96.7	100.9	96.4
6	99.2	99.7	96.2
均值	96.8	98.6	95.4
RSD(%)	2.35	1.85	1.08

NH ₄ ⁺			
次数	加标浓度0.2 mg/L 回收率 (%)	加标浓度0.4 mg/L 回收率 (%)	加标浓度0.6 mg/L 回收率 (%)
1	97.8	98.2	95.9
2	99.7	98.3	96.2
3	99.5	98.5	96.6
4	100.5	98.3	96.2
5	99.2	98.3	96.8
6	101.2	98.5	97.3
均值	99.6	98.4	96.5
RSD(%)	1.15	0.13	0.54

K ⁺			
次数	加标浓度2.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度4.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度6.0 mg/L 回收率 (%)
1	100.9	98.1	95.7
2	98.2	98.8	96.6
3	99.5	99.4	97.1
4	100.2	99.6	96.6
5	97.4	98.9	97.8
6	101.9	98.8	98.6
均值	99.7	98.9	97.0
RSD(%)	1.67	0.51	1.05

Mg ²⁺			
次数	加标浓度2.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度4.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度6.0 mg/L 回收率 (%)
1	98.3	95.8	97.6
2	96.0	96.4	98.3
3	97.0	96.7	99.0
4	97.6	96.9	98.5
5	95.1	97.5	99.7
6	99.6	96.9	100.7
均值	97.3	96.7	99.0
RSD(%)	1.66	0.58	1.10

Ca ²⁺			
次数	加标浓度10.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度20.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度30.0 mg/L 回收率 (%)
1	99.8	95.8	96.1
2	95.1	94.6	97.1
3	96.6	94.9	97.9
4	98.0	95.5	97.5
5	97.6	96.4	99.1
6	102.4	96.6	98.4
均值	98.3	95.6	97.7
RSD(%)	2.60	0.84	1.07

Ba ²⁺			
次数	加标浓度0.1 mg/L 回收率 (%)	加标浓度2.0 mg/L 回收率 (%)	加标浓度4.0 mg/L 回收率 (%)
1	102.7	98.5	97.1
2	97.9	99.5	98.1
3	99.6	100.1	98.7
4	101.1	100.6	98.7
5	96.0	99.4	99.9
6	104.2	98.8	98.3
均值	100.3	99.5	98.5
RSD(%)	3.05	0.79	0.94

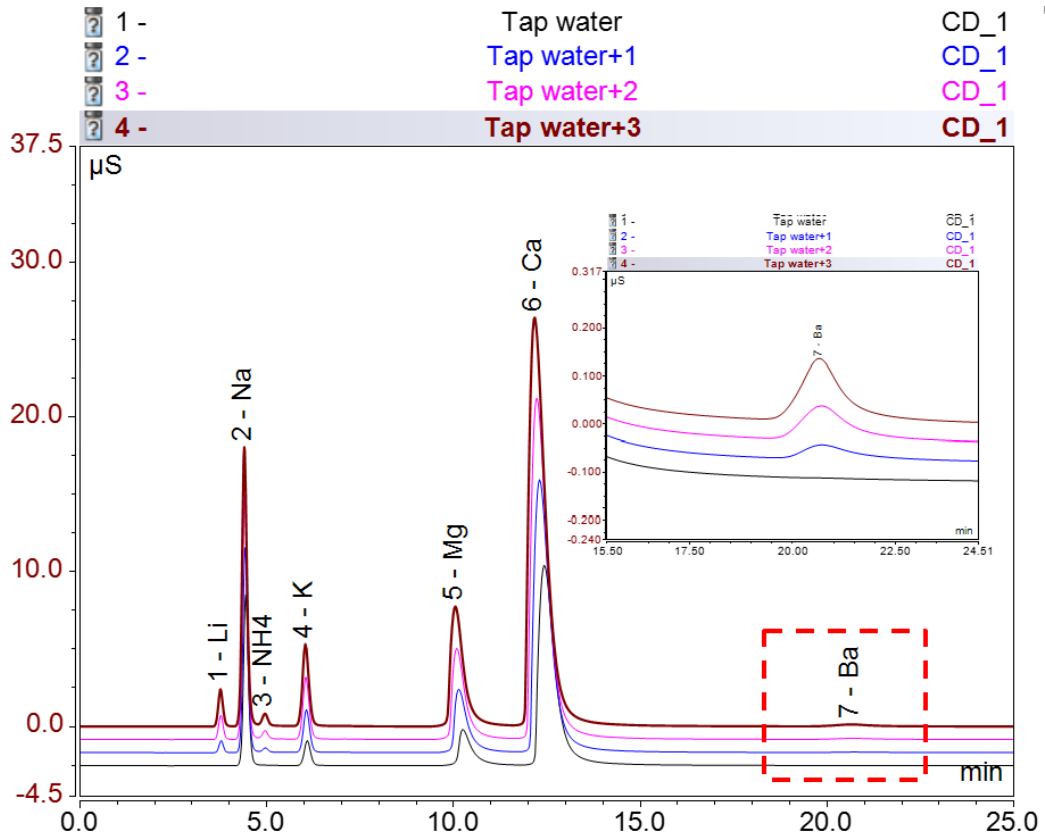


图2 自来水样品及不同离子加标水平分离图谱

2.4 实际样品测定

在选定方法条件下，测定自来水样中各离子含量，结果如表5所示。

表5 自来水样中各阳离子含量

目标物含量(mg/L)	样品名称	
	自来水1	自来水2
Li ⁺	×	×
Na ⁺	9.4843	8.4517
NH ₄ ⁺	0.0056	0.0128
K ⁺	2.9252	2.5981
Mg ²⁺	3.1605	2.8442
Ca ²⁺	31.1692	29.5233
Ba ²⁺	0.0108	0.0251

结论

本文建立了离子色谱法同时分析饮用水锂离子、钠离子、铵根离子、钾离子、镁离子、钙离子及钡离子含量方法；本方法各目标物之间分离度良好，无相互干扰，通过加标回收验证，检测结果准确可靠。综上所述、本方法可用于饮用水中锂离子、钠离子、铵根离子、钾离子、镁离子、钙离子及钡离子含量的同时分析。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific