

文章编号: 0254 - 5357(2010)05 - 0621 - 04

地下水中钙和镁的离子色谱法同时测定

张琢¹, 邵超英^{2*}, 温晓华¹, 何中发¹

- (1. 国土资源部上海资源环境监督检测中心, 上海 200072;
2. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要: 改进了离子色谱分析地下水中钙和镁的方法。以 IonPac CS12A 为分离柱, 稀盐酸为淋洗液, 电导检测器检测, 对地下水中的锂、钾、钠、钙和镁进行同时测定。方法具有较宽的线性范围和较高的灵敏度, 钙、镁的浓度分别在 0 ~ 500 mg/L 和 0 ~ 250 mg/L 内呈良好的线性关系; 钙的检出限为 1.50 $\mu\text{g/L}$, 镁的检出限为 0.89 $\mu\text{g/L}$ 。对不同浓度钙、镁水质标准样品进行分析测定, 同时对实际样品进行不同稀释倍数分析验证, 方法精密度(RSD, $n=8$)为 0.19% ~ 1.89%, 无显著的基体效应影响。方法可满足全国地下水调查评价规范要求, 适于地下水样品中锂、钾、钠、钙和镁离子的同时测定。

关键词: 离子色谱法; 钙; 镁; 地下水

中图分类号: O657.75; O614.231; O614.22; P641

文献标识码: B

Simultaneous Determination of Calcium and Magnesium in Groundwater Samples by Ion Chromatography

ZHANG Zhuo¹, SHAO Chao-ying^{2*}, WEN Xiao-hua¹, HE Zhong-fa¹

- (1. Shanghai Supervision and Inspection Center for Resources and Environment, Ministry of Land and Resources, Shanghai 200072, China;
2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Shanghai 201620, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of calcium, magnesium and other alkali metal ions in groundwater samples has been perfected by using ion chromatography with IonPac CS12A separation column and 16.8 mmol/L of HCl as eluent. The detection limits (3σ) of the method were 1.5 $\mu\text{g/L}$ and 0.89 $\mu\text{g/L}$ with linear ranges of 0 ~ 500 mg/L and 0 ~ 250 mg/L for calcium and magnesium, respectively. The reliability of the method was tested by determination of calcium, magnesium and other alkali metal ions in standard samples. The results were satisfactory with precision of 0.19% ~ 1.89% RSD ($n=8$). No remarkable matrix effect and interference were observed in analysis of the practical samples with the different dilutions. The method is sensitive, rapid, accurate and suitable for the determination of calcium, magnesium and other alkali metal ions in groundwater samples.

Key words: ion chromatography; calcium; magnesium; groundwater

收稿日期: 2010-04-29; 修订日期: 2010-08-05

基金项目: 国土资源地质大调查——长江三角洲地区地下水污染调查评价项目资助(1212010634401); 国土资源地质大调查——地下水污染测试技术研究项目资助(1212010634607)

作者简介: 张琢(1981-), 女, 黑龙江牡丹江市人, 助理工程师, 主要从事环境分析及地球化学研究工作。
E-mail: zhangzhuo1113@163.com

通讯作者: 邵超英(1959-), 女, 辽宁本溪市人, 博士, 副教授, 主要从事环境分析及环境修复研究。
E-mail: shaocy@dhu.edu.cn

钙、镁元素广泛存在于各种类型的天然水中,是构成水硬度的主要成分及评价水质的重要指标。长期以来,地下水中钙、镁含量的测定主要依照矿泉水检验国家标准及地质矿产行业地下水检验标准中的EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法(FAAS)进行^[1-2]。EDTA滴定法简单、便于操作;但测定结果受水样酸碱度及其他共存金属离子的影响较大,且灵敏度较低,不适于承压水中低含量钙、镁的测定。FAAS法灵敏度和准确度均较高;但方法存在线性范围小,钙、镁测定的基体效应严重,须加释放剂消除干扰等缺点。近年来,使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)及质谱法(ICP-MS)同时测定水中多金属元素含量的研究报道较多^[3-6]。

离子色谱法(IC)是20世纪70年代中期发展起来的一项液相色谱分析技术,主要用于水溶液中多组分痕量无机阴、阳离子和有机离子的测定。尽管现有的相关水质检验国家及行业标准中仅限于使用阳离子色谱分析水中的锂、钠、钾、铵等一价金属离子,随着离子色谱技术的发展,已有很多研究应用阳离子色谱技术同时测定样品中的碱金属、碱土金属^[7-13]及过渡性金属离子^[14],这为地下水中低价态金属离子的快速、灵敏、简便的分析测定提供了一个新途径。本文采用阳离子色谱技术同时测定地下水中的锂、钾、钠和钙、镁离子,并对方法的灵敏度和可靠性进行分析,为相关部门制定标准奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

ICS-90离子色谱仪(美国DIONEX公司),配双往复活塞高压泵、DS5型数字式电导检测器和Peaknet 6.4色谱工作站。

Ca、Mg标准溶液:浓度均为1000 mg/L,购自国家标准物质研究中心。

其他试剂未经说明均为市售分析纯试剂。

实验用水由Hitech-Kflow Ultrapure超纯水机(上海和泰仪器有限公司)制备。

1.2 色谱分离条件

IonPac CS12A阳离子分离柱(250 mm × 4 mm i. d.); IonPac CG12A阳离子保护柱(50 mm × 4 mm i. d.); CMMS-I型阳离子微膜化学再生抑制器, N₂加压,采用自动循环再生模式进行分析;样品进样量10 μL。

淋洗液:16.8 mmol/L HCl,取1.4 mL浓HCl(优级纯)稀释至1 L,摇匀,经超声脱气后备用。

再生液:34.3 mmol/L四甲基氢氧化铵溶液,取50 g 250 g/L四甲基氢氧化铵溶液稀释至4 L,摇匀,脱气后备用。

1.3 标准曲线的绘制

分别移取1000 mg/L Ca标准溶液20 mL、Mg标准溶液10 mL于100 mL容量瓶中,稀释至刻度,得到含Ca 200 mg/L和含Mg 100 mg/L的混合标准溶液,然后逐级稀释至含Ca 10、20、50、100 mg/L,含Mg 5、10、25、50 mg/L的混合标准溶液系列。移取一定量的1000 mg/L Ca、Mg标准溶液,直接配制含Ca 300、500 mg/L及含Mg 150、250 mg/L的混合标准溶液。在软件标准曲线菜单下分别输入Ca、Mg混合标准溶液浓度后,一次进样同时完成Ca、Mg标准曲线的绘制。

1.4 样品测试

地下水样品经0.22 μm滤膜(美国Millipore公司)过滤除去颗粒物后直接进样分析。色谱分析条件为:淋洗液16.8 mmol/L HCl,流速1.2 mL/min;再生液34.3 mmol/L四甲基氢氧化铵溶液,流速2.0 mL/min;进样量10 μL,采用外标法以色谱峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

本实验选择使用IonPac CS12A色谱柱作为同时测定水溶液中碱金属和碱土金属的分离柱。该色谱柱使用接枝型羧酸和磷酸功能基作固定相,因此对碱金属和碱土金属的保留行为与磺基化阳离子交换剂不同,一价和二价阳离子在羧酸和磷酸功能基上的相互作用差异较小,所以使用IonPac CS12A分离柱可以使用等度淋洗,一次进样,同时分离碱金属和碱土金属离子。

目前,在使用IonPac CS12A色谱柱双柱法测定水溶液中碱金属和碱土金属的研究中,多以H₂SO₄^[8,15-16]或甲烷磺酸^[17-18]溶液作淋洗液。本实验采用HCl作为淋洗液,可有效改善Ca²⁺、Mg²⁺的溶解性,提高其测定的灵敏度。结果表明,以16.8 mmol/L的HCl作淋洗液,在流速1.2 mL/min的条件下,各金属离子的分离度和保留时间均达到了令人满意的结果,8 min即可完成Li⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的同时测定,见图1。

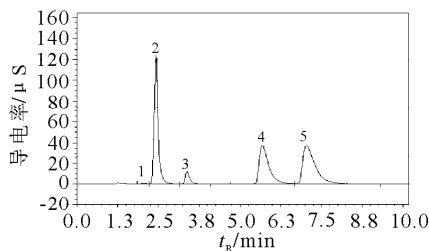


图1 碱金属和碱土金属离子的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatogram of Li, Na, K, Mg and Ca
1—Li(2.060 min); 2—Na(2.427 min); 3—K(3.373 min);
4—Mg(5.687 min); 5—Ca(7.040 min)。

2.2 线性关系和检测限

在前述色谱分析条件下,对 Ca^{2+} 浓度为 10、20、50、100、300、500 mg/L, Mg^{2+} 浓度为 5、10、25、50、150、250 mg/L 的 Ca、Mg 混合标准溶液分别进行了测定。表1结果可见,Ca、Mg 标准曲线在较宽的浓度范围内显示了良好的线性关系,线性相关系数均达到 0.9999。以基质空白 8 次平行测定的 3 倍标准偏差计算得到 Ca、Mg 的检出限分别为 1.50 $\mu\text{g/L}$ 及 0.89 $\mu\text{g/L}$,显示方法具有较高的灵敏度。

表1 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的保留时间、线性相关系数及检测限

Table 1 Retention times, linear correlation coefficients and detection limits for Ca^{2+} and Mg^{2+}

离子	保留时间 t_R/min	线性方程	相关系数	方法检出限 $L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Ca^{2+}	7.040	$y=0.082x-0.074$	0.9999	1.50
Mg^{2+}	5.687	$y=0.128x-0.025$	0.9999	0.89

2.3 准确度和精密度

为了检验方法的准确性和可靠性,分别对 3 种不同浓度的 Ca、Mg 模拟天然水基体单元素溶液标准物质(国家标准物质研究中心)进行了重复测定($n=8$),计算分析结果的相对误差及重复测定的精密度,结果见表2。3 种不同浓度的 Ca、Mg 标准样品单次测定结果的相对误差 $\leq 5.70\%$,8 次重复测定结果的相对标准偏差(RSD)为 0.19%~1.89%,显示方法有较高的准确度和较好的再现性。

通过对标准样品进行不同稀释度的测试检验,考察本方法测试地下水中碱金属和碱土金属的基体效应影响。实验所用的 Ca、Mg 标准溶液为 GBW(E)080411A 标准溶液的稀释溶液,10.0、20.0 mg/L Mg 标准溶液为 GBW(E)080410A 标

准溶液的稀释溶液。从表3结果可以看出,该法中未见显著的碳酸盐含量对 Ca、Mg 及其他碱金属离子测定产生影响,方法可用于不同基质地下水中痕量碱金属和碱土金属离子的定量测定。

表2 标准溶液的测定和方法精密度

Table 2 Analytical results of Ca and Mg in standard samples and precision tests of the method

离子	$\rho_B/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$				RSD/%	
	标准值	分次测定值				平均值
Ca^{2+}	50	50.25	50.19	50.40	50.26	0.28
		50.33	50.36	50.05		
Ca^{2+}	80	80.31	80.69	80.23	80.49	0.19
		80.46	80.60	80.55		
Ca^{2+}	100	100.98	100.28	100.13	100.62	0.79
		100.21	100.98	101.10		
Mg^{2+}	10.0	10.13	9.994	10.08	10.19	1.89
		10.08	10.36	10.26		
Mg^{2+}	20.0	20.32	20.25	20.36	20.29	0.27
		20.27	20.34	20.20		
Mg^{2+}	40.0	40.10	39.92	40.00	39.87	0.83
		40.06	39.12	40.01		

表3 不同稀释倍数的实际样品测定^①

Table 3 Analytical results of ions in groundwater samples with the different dilution factors

编号	$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	稀释倍数	$\rho_B/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$				
			Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	1268	16	ND	3041.94	100.36	252.23	44.53
			ND	3045.23	99.92	251.52	44.39
		4	ND	3042.70	100.86	237.42	44.16
			ND	3042.78	100.18	237.39	44.06
		16	ND	3985.71	64.44	537.63	369.37
			ND	4015.67	65.01	539.36	366.11
2	589	5	ND	4084.78	64.07	575.18	408.15
			ND	4108.56	63.60	580.98	410.71
		25	ND	6454.33	102.43	841.40	627.52
			ND	6496.05	102.54	842.28	629.16
		5	ND	6460.65	100.38	845.72	672.88
			ND	6402.52	98.43	836.88	666.41
3	461	10	ND	2105.30	16.59	257.12	621.04
			ND	2105.15	16.48	256.36	616.66
		4	ND	2073.71	15.31	253.94	606.52
			ND	2073.03	15.20	253.99	607.08

① ND 表示未检出,下表同。

3 实际水样分析

应用本文建立的方法对实际地下水样品中的 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进行分析,测定结果见表4。可见方法具有快速、灵敏、准确的特点,适用于地下水样品的 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的同时测定。

表4 实际水样分析^①

Table 4 Analytical results of ions in practical groundwater samples

水样 编号	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	ND	9.07	1.54	7.70	37.94
2	ND	107.41	36.54	38.78	88.21
3	ND	344.07	8.91	78.68	220.86
4	ND	14.98	10.60	9.16	44.35
5	ND	83.36	26.05	48.65	113.99
6	ND	29.81	3.44	11.94	41.41
7	0.037	66.87	17.23	13.87	84.55
8	ND	233.35	30.67	42.99	62.59
9	ND	182.00	10.37	37.05	75.56
10	ND	1493.28	22.14	144.20	437.46
11	ND	108.20	26.32	83.97	121.84
12	ND	381.85	13.21	27.41	47.36
13	ND	2105.23	9.26	253.97	606.80
14	ND	109.72	3.29	16.60	35.78
15	ND	129.40	2.00	11.12	40.88
16	ND	36.26	9.93	13.86	49.86

4 结语

采用阳离子色谱法同时测定地下水中的碱金属和碱土金属,可克服应用标准方法分析地下水中锂、钠、钾等一价金属离子时,由于钙、镁等离子在色谱柱上的积累对色谱柱交换效率产生的影响,同时也提高了分析效率。方法灵敏、准确、可靠,可满足全国地下水调查评价规范要求。

5 参考文献

- [1] GB/T 8538—2008, 饮用天然矿泉水检验方法[S].
- [2] DZ/T 0064—1993, 地下水水质检验方法[S].
- [3] 王志强. ICP - AES 法测定水中多元素条件探讨[J]. 聚酯工业, 2009, 22(1): 36 - 38.
- [4] 任兰, 杜青, 陈妍妍. 电感耦合等离子体发射光谱法测定降水中钾、钠、钙、镁[J]. 化学分析计量, 2006, 15(5): 61 - 62.
- [5] 刘桂华, 谢建滨. 电感耦合等离子体光谱和质谱法用于饮水中多元素分析的研究[J]. 卫生研究, 2000, 29(6): 359 - 361.
- [6] 汪春, 农晋琦. 水中矿物元素的 ICP - MS 分析[J]. 分析测试学报, 2002, 21(5): 94 - 96.
- [7] 李国兴, 施青红, 郭莹莹, 周瑾, 朱岩. 离子色谱 - 抑制电导法分别测定海水中的阴离子和阳离子[J]. 分析科学学报, 2006, 22(2): 153 - 156.
- [8] 史亚利, 刘京生, 蔡亚岐, 牟世芬, 温美娟. 离子色谱法测定高氯、高钠油田回注水中的阴、阳离子及有机酸[J]. 色谱, 2004, 22(6): 646 - 649.
- [9] 王红伟, 刘俊妮, 丁亮. 离子色谱法同时测定矿泉水中的 7 种阳离子的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(11): 1323 - 1324.
- [10] 何振宇, 方祥玉. 离子色谱法同时测定水中六种阳离子[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(4): 176 - 177.
- [11] 陆幽芳, 陈守建. 离子色谱法测定水中主要阳离子[J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(2): 14 - 16.
- [12] 吴涤尘, 阎炎. 低压离子色谱法测定水和酸雨样品中的 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} [J]. 环境化学, 1996, 15(5): 441 - 445.
- [13] 黄海, 刘晓晶. 离子色谱法测定水中钙和镁[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(3): 109 - 110.
- [14] 徐继明, 鲜跃仲, 王燕萍, 施国跃, 金利通. 单柱离子色谱法同时分离分析 9 种多价金属阳离子的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 252 - 254.
- [15] 刘勇建, 牟世芬. 紫外光降解 - 离子色谱法测定液晶材料中有机分子上的碱、碱土金属和铵[J]. 分析化学, 2002, 30(5): 527 - 530.
- [16] 史亚利, 刘京生, 蔡亚岐, 牟世芬, 温美娟. 柠檬酸试剂中痕量无机阴阳离子的离子色谱法测定[J]. 分析实验室, 2005, 24(4): 60 - 63.
- [17] 翟武, 宣栋梁, 蔡嵘. 离子色谱法同时分析中药丹参中碱金属和碱土金属[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(2): 66 - 67.
- [18] 刘肖, 汪琼, 施超欧, 王碗, 李艳, 张新胜, 蔡亚岐. 大体积直接进样离子色谱法检测四甲基氢氧化铵中痕量阳离子[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(6): 559 - 563.