

三种饮用水中主要阳离子的 离子色谱法检测及其分布特征

周晚晴¹, Nesterenko Pavel N², 林 洋¹, 金小玲¹, 黄金飞³, 叶明立¹, 陈梅兰^{1,*}

(1. 浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江杭州 310015;

2. 罗蒙诺索夫国立大学物理化学系, 俄罗斯莫斯科 119991;

3. 浙江省家具与五金研究所, 浙江杭州 310013)

摘要:通过建立的离子色谱-抑制电导法检测天然饮用矿泉水、管网末梢水和地表水水样中主要阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+})的浓度,并分析不同类型饮用水中阳离子的浓度水平差异及分布特征。采用 IonPac CS16 (5 mm×250 mm)分离柱和 IonPac CG16 (5 mm×50 mm)保护柱,在 40℃的柱温下,以 30 mmol/L 甲基磺酸(MSA)为流动相,流速为 1.0 mL/min。结果表明, NH_4^+ 在饮用天然矿泉水和管网末梢水水样中均未被检出,地表水中的检出浓度 ≤ 1.89 mg/L, Li^+ 和 Sr^{2+} 的检出浓度普遍较低($\text{Li}^+ \leq 0.026$ mg/L, $\text{Sr}^{2+} \leq 0.263$ mg/L),检出浓度最高的是 Na^+ 和 Ca^{2+} 。不同类型水样中阳离子检出浓度平均值顺序均为:地表水>管网末梢水>饮用天然矿泉水。

关键词:天然饮用矿泉水,管网末梢水,地表水,阳离子,分布特征

Determination by Ion Chromatography and Distribution Characteristics of Main Cations in Three Drinking Waters

ZHOU Wan-qing¹, NESTERENKO Pavel N², LIN Yang¹,

JIN Xiao-ling¹, HUANG Jin-fei³, YE Ming-li¹, CHEN Mei-lan^{1,*}

(1. College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China;

2. Chemistry Department, Physical Chemistry Division, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russian;

3. Zhejiang Furniture and Hardware Research Institute, Hangzhou 310013, China)

Abstract: The concentration of main cations (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) in drinking natural mineral water, tap water and surface water samples was measured by ion chromatography (IC) with suppressed conductivity detection. And the concentration levels and distribution characteristics of the cations were discussed. The separation of cations was performed on the separation column IonPac CS 16 (5 mm×250 mm) and guard column IonPac CG16 (5 mm×50 mm) with 30 mmol/L methane sulfonic acid (MSA) as eluent delivered with flow rate 1.0 mL/min. The column temperature was set as 40℃. The results showed that NH_4^+ was not detected both in drinking natural mineral water and tap water, but it was found (≤ 1.89 mg/L) in surface water. The detection concentration of Li^+ (≤ 0.026 mg/L) and Sr^{2+} (≤ 0.263 mg/L) were generally lower in all samples. The average concentration of 7 kinds cations in water samples showed the following order: Surface water > tap water > drinking natural mineral water.

Key words: drinking natural mineral water; tap water; surface water; cation; distribution characteristics

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)24-0219-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.24.036

引文格式: 周晚晴, Nesterenko Pavel N, 林洋, 等. 三种饮用水中主要阳离子的离子色谱法检测及其分布特征[J]. 食品工业科技, 2019, 40(24): 219-224.

天然饮用矿泉水的消费份额在世界市场中逐年提升,成为人们的主要饮用水源,由于其完全取自大自然,无任何添加剂,含有人体不能合成的、有利于人体健康的微量矿物质元素,而被消费者所青

睐^[1-3]。管网末梢水也是人们日常饮用水的主体部分,而地表水作为管网末梢水的主要水源之一,极易受到环境因素及人类行为的影响。

在地表水中的阳离子主要以 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 为

收稿日期: 2019-04-02

作者简介: 周晚晴(1998-),女,大学本科,研究方向: 色谱分离分析, E-mail: 2470785681@qq.com。

* 通讯作者: 陈梅兰(1964-),女,硕士,教授,研究方向: 色谱分离分析, E-mail: 183372827@qq.com。

基金项目: 浙江树人大学绍兴黄酒学院科研专项项目(RCJ520000);浙江省分析测试基金项目(2018C37016)。

主,离子组分主要来源于岩石的风化溶解和大气的降雨输入,同时也受到人为排放污水、农业施肥等的影响^[4-5]。水中常见的阳离子有 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等,其中, Li^+ 和 Sr^{2+} 已经被很多国家作为饮用天然矿泉水的达标元素^[6]。 Sr^{2+} 是人体必需微量元素,普通存在于人体骨骼,可降低人体对 Na^+ 的吸收,从而起到预防心血管疾病的作用,而 Li^+ 有益于提高人体免疫机能,具有改善造血功能、调节中枢神经活动等功能^[7-8]。 Na^+ 和 K^+ 有利于人体正常渗透压维持和酸碱平衡调节,且高 Na^+/K^+ 比例的饮用水摄入与高血压的发病率有一定的关联性^[9-10]。 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 作为衡量水的硬度和控制腐蚀的重要参数,属于水资源中的常规测量离子^[11]。

目前,对于阳离子的检测方法主要有离子色谱法^[11-17]、分光光度法^[18]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[19-22]、火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[23-24]和石墨炉原子吸收法(GFAAS)^[25-26]等。分光光度法和FAAS仪器简单,价格低廉,普及率高,但检测限略高,而且对金属离子只能逐一检测,耗时耗力。GFAAS具有较高的灵敏度,但其干扰较为严重,并且也不能满足对金属离子多元素同时分析的要求。ICP-MS分析速度较快,检出限低,但因其价格昂贵,对人员的操作要求较高,导致普及率较低。在这些方法中,离子色谱法检测具有它独特的优势,操作简单、成本较低、重现性好、干扰离子少,适用于对水中多种阳离子的同时检测,同时对于水中微量元素如 Li^+ 、 Sr^{2+} 的检测能够达到所需的检测下限。在实际应用中,该方法的重现性良好,易于推广。目前离子色谱法主要集中于检测 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子,对 Sr^{2+} 和 NH_4^+ 的检测鲜有报道,如玉王敏^[12]测试了矿泉水、纯净水、天然水和管网末梢水4种类型8种水样,目标分析物仅为 Li^+ ;王永根等^[13]对生活饮用水中的 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子进行检测。Thomas等^[11]分别对试剂用水、饮用水、生活污水和ASTM废水对阳离子进行检测,但未对 Sr^{2+} 进行检测。在Singh等^[17]的实验中,仅采用10 min就完成了 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 的分析,该方法可用于地下水和海水等样品的检测。

本文建立了离子色谱法测定水中7种阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 NH_4^+),并对测定方法进行了优化。利用建立的方法检测了市面上常见的10种饮用天然矿泉水、3种管网末梢水和13种地表水,并对管网末梢水、地表水和天然饮用矿泉水的检测结果进行比较,同时探讨了矿泉水水源地对水中阳离子含量的影响,为人们日常饮用水的选择等提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

天然饮用矿泉水 共10种,水样编号为1~10,市售;管网末梢水 共3种,分别取自余杭区仓前街道学校用水、拱墅区浙江树人大学实验室用水和西湖区某小区用水,水样编号为11~13;地表水水样 共13种,分别取自杭州市各个区及县的主要河

流,水样编号为14~26;甲基磺酸(MSA,99%)、超纯水 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;氯化锂 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合氯化锶、硫酸钙、硫酸镁、氯化钠、硝酸钾、氯化铵 上海试四赫维化工有限公司。

ICS 2100 离子色谱仪(配有电导检测器及Chromeleon 6.8 数据处理系统)、Ion Pac CS16 阳离子分析柱(5 mm×250 mm)、Ion Pac CS12 阳离子分析柱(4 mm×250 mm)、CERS-500(4 mm)阳离子抑制器 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 采样方法 管网末梢水:采样时间为一天的中午,采样前先打开水龙头放水10 min左右,再用100 mL的聚塞玻璃管采集水样^[27]。

地表水:按照表层水的采集方法,在河流或湖泊等可以直接汲水的场合,采样桶沉入水面以下进行采样,注意避免水面漂浮物混入^[27]。

1.2.2 标准溶液的配制 将氯化铵和六水合氯化锶在100℃条件下,烘干2 h后称取,其余药品称取一定量后先溶于少量超纯水中,再移入100 mL容量瓶,用超纯水稀释至刻度线,摇匀,将其分别配制成1000 mg/L的 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 共7种阳离子的标准储备液,在4℃条件下保存。用超纯水将各阳离子标准储备液分别配制成7种阳离子系列混合标准溶液,分别为 Li^+ :0.002、0.010、0.050、0.100、1.000 mg/L; Na^+ :1.0、4.0、7.0、10.0、16.0 mg/L; NH_4^+ :0.004、0.100、1.000、2.000、4.000 mg/L; K^+ :0.05、0.10、1.00、2.00、5.00 mg/L; Mg^{2+} :0.1、1.0、5.0、10.0、15.0 mg/L; Ca^{2+} :1.0、5.0、20.0、35.0、40.0 mg/L; Sr^{2+} :0.02、0.10、0.40、0.80、1.00 mg/L。

1.2.3 样品前处理 天然饮用矿泉水水样、地表水水样、管网末梢水水样于0.45 μm滤膜过滤后直接进样,进行色谱分析,对超过阳离子线性范围的水样稀释一定倍数后再次进样分析。

1.2.4 色谱条件 实验采用IonPac CS16 色谱柱分离;流动相为30 mmol/L的MSA水溶液,柱温40℃,流速1.0 mL/min,进样量25 μL,抑制器电流88 mA,电导池温度35℃。

1.3 数据处理

对5种浓度的阳离子标样分别重复测定7次,利用Chromeleon 6.8 数据处理系统对浓度和峰面积进行线性回归,得到回归方程。样品重复进样3次计算平均峰面积,代入回归方程,计算各阳离子的含量。对样品进行加标回收实验来验证方法的准确性。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择

分别采用IonPac CS12 和 IonPac CS16 阳离子分离柱对7种阳离子进行分离。结果发现,通过调整流动相的浓度、改变柱温、流速等分离条件,常规的IonPac CS12 柱对 Na^+ 和 NH_4^+ 的分离度达不到较好的分离度要求。而较高柱容量的IonPac CS16 柱,具有在高浓度钠存在的样品中对痕量铵的分析优势。

因此本文采用 IonPac CS16 柱,通过对色谱条件优化后,达到了满意的分离要求。

2.2 流动相浓度的选择

设定柱温为 40 ℃,考察流动相 MSA 浓度分别为 28、30、33、36、40 mmol/L 时 7 种阳离子的分离度和保留时间,结果如图 1。结果显示,随着 MSA 浓度的不断增大,保留时间逐渐变短,但抑制器所需的抑制电流不断增大,降低了抑制器的使用寿命,而方法的灵敏度增加不明显。同时,高浓度的 MSA 使目标分析物的保留时间不断提前,也导致 K⁺ 和 Mg²⁺ 的分离度不断降低。当 MSA 浓度升高至 33 mmol/L 的下, K⁺ 和 Mg²⁺ 的分离度为 1.31,已不能完全分离,当 MSA 浓度降低时,K⁺ 和 Mg²⁺ 的保留时间延长。综合考虑保留时间和分离度因素,选择 MSA 浓度为 30 mmol/L,7 种阳离子完全分离且峰形较好。

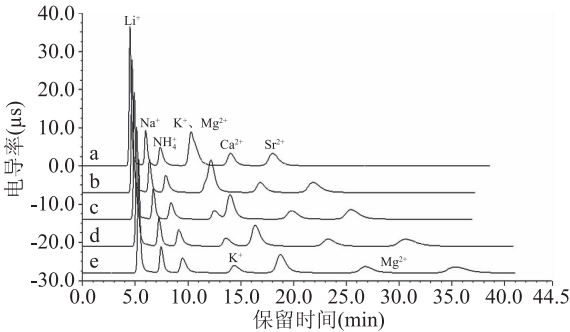


图1 不同流动相浓度下 7 种阳离子色谱图
Fig.1 Chromatograms of seven cations at different mobile phase concentrations
注:a:40 mmol/L;b:36 mmol/L;c:33 mmol/L;d:30 mmol/L;e:28 mmol/L。

2.3 柱温的选择

设定流动相 MSA 浓度为 30 mmol/L 时,考察柱温分别为 30、35、37、40、42、45 ℃ 条件下,7 种阳离子的分离度和保留时间,如图 2。结果显示,随着柱温的不断上升,Li⁺、Mg²⁺ 的灵敏度增势最明显,但增至 40 ℃ 后变化已不明显;K⁺ 和 Mg²⁺ 的分离度也随柱温升高而不断增加,Sr²⁺ 的出峰时间不断前移,总分析时间缩短。但离子色谱柱的柱温越高,对色谱柱会造成损伤,一定程度上影响色谱柱固定相的使用寿命。最终实验选择能达到较好的分离度和较低的保留时间的柱温 40 ℃ 为色谱条件。

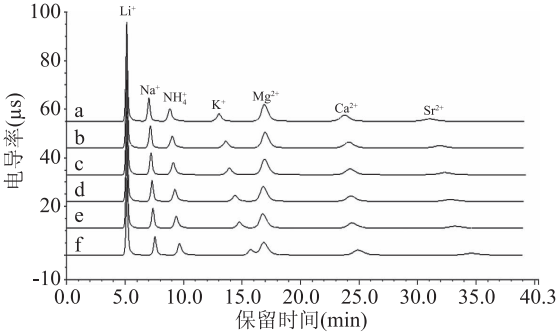


图2 不同柱温下 7 种阳离子色谱图
Fig.2 Chromatograms of 7 kinds cations at different column temperatures
注:a:45 ℃;b:42 ℃;c:40 ℃;d:37 ℃;e:35 ℃;f:30 ℃。

2.4 标准曲线与检出限

用已配制好的 7 种阳离子系列混合标准溶液,依次按照 1.2.4 色谱条件进样分析,绘制 7 种阳离子标准曲线,另取最低浓度混合标准溶液 (Li⁺: 0.002 mg/L, Na⁺: 1.0 mg/L, NH₄⁺: 0.004 mg/L, K⁺: 0.05 mg/L, Mg²⁺: 0.1 mg/L, Ca²⁺: 1.0 mg/L, Sr²⁺: 0.02 mg/L) 重复进样 7 次,测定峰面积,计算相对标准偏差和方法的精密度,并以 3 倍基线噪声 (S/N = 3) 计算得到检出限,结果如表 1。方法的线性关系良好 (R² ≥ 0.9990), 检出限较低 (2.5 × 10⁻⁴ ~ 7.6 × 10⁻³ mg/L), 相对标准偏差 ≤ 4.83 %。

2.5 精密度和准确度试验

另取饮用天然矿泉水水样 1 和水样 2,进行方法加标试验,分别连续测定 3 次,计算相对标准偏差 (RSD) 和加标回收率,结果如表 2 所示。方法的相对标准偏差为 0.27%~4.11%,表明精密度良好。平均加标回收率在 83.5%~115.5% 之间,表明方法具有较好的准确度。

2.6 样品分析

对 10 种饮用天然矿泉水水样、3 种管网末梢水水样、13 种地表水水样水样分别进样检测分析,测得阳离子浓度如表 3 所示。水样 2 和 10 mg/L 阳离子混合标准溶液的色谱对比图,如图 3,可发现各阳离子的保留时间保持一致,具有较好的重现性。

方法用于实际水样检测发现 (见表 3), 仅有地表水水样检出 NH₄⁺, 其浓度 ≤ 1.89 mg/L, 饮用天然矿泉水水样和自来水管网末梢水水样均未检出 NH₄⁺, Li⁺

表1 方法的回归方程、相关系数及检出限

Table 1 Regression equations, correlation coefficient and limit of detection

离子	曲线范围 (mg/L)	回归方程	相关系数 R ²	检出限 (mg/L)	RSD (n = 7, %)
Li ⁺	0.002~1.0	y = 0.8679x - 0.0006	1.0000	2.5 × 10 ⁻⁴	4.83
Na ⁺	1.0~16.0	y = 0.2920x + 0.0432	0.9993	9.9 × 10 ⁻⁴	3.19
NH ₄ ⁺	0.004~4.0	y = 0.3870x + 0.0037	0.9990	3.1 × 10 ⁻⁴	1.10
K ⁺	0.05~5.0	y = 0.1801x + 0.0136	0.9995	1.9 × 10 ⁻³	4.06
Mg ²⁺	0.1~15.0	y = 0.5443x + 0.0453	0.9996	6.2 × 10 ⁻⁴	1.71
Ca ²⁺	1.0~40.0	y = 0.2833x + 0.1542	0.9992	2.4 × 10 ⁻³	2.72
Sr ²⁺	0.02~1.0	y = 0.1403x + 0.0006	0.9999	7.6 × 10 ⁻³	3.51

表2 水样的精密度和准确度考察
Table 2 The precision and accuracy of the water sample

水样编号	离子	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)	RSD (n=3,%)
1	Li ⁺	0.009	0.010	0.019	100.0	2.34
	Na ⁺	4.91	5.50	9.80	88.9	1.52
	K ⁺	1.35	1.50	2.65	86.7	1.90
	Mg ²⁺	1.40	1.50	2.90	100.0	0.58
	Ca ²⁺	17.3	20.0	34.0	83.5	1.60
	Sr ⁺	0.064	0.100	0.15	86.0	4.11
2	Li ⁺	0.026	0.020	0.048	110.0	1.23
	Na ⁺	10.2	10.3	19.4	89.3	0.64
	K ⁺	1.36	1.48	3.07	115.5	0.94
	Mg ²⁺	6.50	6.50	12.0	84.6	0.27
	Ca ²⁺	35.7	35.7	67.8	89.9	0.44
	Sr ⁺	0.27	0.30	0.60	110.0	1.08

表3 26种水样中7种阳离子的浓度(mg/L)
Table 3 Concentration of 7 cations in 26 water samples(mg/L)

水样编号	类型	水源地	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺
1	1#	广东省惠州百岁山	0.009	4.91	-	1.35	1.40	17.3	0.086
2	1#	安徽省黄山市徽州潜口蜀源	0.026	10.2	-	1.36	6.50	35.7	0.263
3	1#	安徽省黄山市黟县宏村镇汤蜀村	0.012	8.30	-	0.997	1.64	10.1	-
4	1#	吉林省长白山红丰泉	0.007	7.85	-	2.70	3.95	5.20	-
5	1#	江西省萍乡市芦溪县新泉乡(武功山脉)	0.005	3.44	-	1.36	0.570	5.91	-
6	1#	吉林省长白山双龙泉1号	-	9.84	-	4.74	10.9	19.8	0.097
7	1#	博罗罗浮山脉横河	0.004	8.49	-	0.635	3.29	12.7	0.125
8	1#	新疆天山天格尔峰冰川	-	3.23	-	0.071	0.488	4.94	0.037
9	1#	浙江省淳安县千岛湖	-	3.48	-	0.891	1.74	14.9	-
10	1#	福建省光泽坪山	0.003	4.63	-	1.58	0.843	1.98	0.049
11	2#	杭州市拱墅区	0.004	12.7	-	3.24	3.67	33.0	0.056
12	2#	杭州市余杭区	-	10.3	-	3.24	4.56	33.5	0.064
13	2#	杭州市拱墅区	-	9.80	-	2.75	3.56	30.5	0.047
14	3#	杭州市拱墅区	0.004	16.3	1.00	2.18	5.72	29.2	0.236
15	3#	杭州市余杭区	0.004	18.2	1.89	7.03	10.3	76.5	0.133
16	3#	杭州市西湖区	-	2.10	-	0.212	8.44	43.8	0.053
17	3#	杭州市江干区	0.003	15.69	0.26	2.84	3.70	29.54	-
18	3#	杭州市萧山区	0.003	19.92	0.14	2.63	5.63	30.25	0.024
19	3#	杭州市上城区	0.003	10.15	0.01	2.18	2.88	26.59	-
20	3#	杭州市下城区	-	11.08	-	3.35	2.95	13.43	-
21	3#	杭州市滨江区	0.003	8.77	-	1.97	3.05	25.34	-
22	3#	杭州市临安区	-	2.62	-	1.38	3.61	20.43	0.021
23	3#	杭州市富阳区	0.003	9.74	0.03	2.05	2.52	25.00	-
24	3#	杭州市淳安县	0.003	74.75	1.22	0.470	47.97	154.83	0.158
25	3#	杭州市桐庐县	-	11.35	0.86	1.86	9.09	36.81	-
26	3#	杭州市建德市	-	4.68	-	1.18	2.54	23.53	-

注:1#为饮用天然矿泉水;2#为管网末梢水;3#为地表水;-表示未检出;表4同。

和Sr²⁺的含量普遍较低,Li⁺的检出浓度≤0.026 mg/L,Sr²⁺的检出浓度≤0.263 mg/L,且Li⁺在饮用天然矿泉水中含量高于自来水管网末梢水及地表水水样。在7种阳离子中,检出浓度最高的是Na⁺和Ca²⁺,自来水管网末梢水及地表水水样中两离子含量

远高于天然饮用矿泉水(见表3),可见二者的含盐量和硬度比饮用矿泉水高。

2.7 阳离子分布特征研究

进一步分析3种不同类型的水样,并对7种阳离子的检出浓度取平均值进行比较(如图4),发现地表

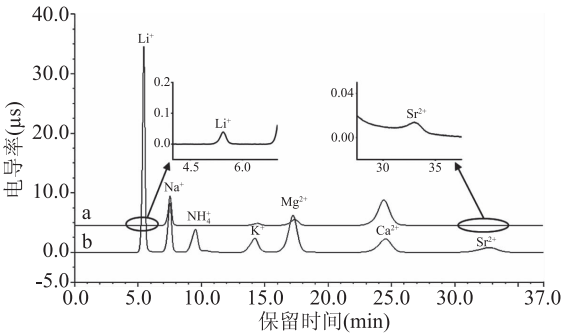


图3 水样2和标准溶液色谱图
Fig.3 Chromatogram of water sample 2 and standard solution chromatogram

注:a:水样2;b:10 mg/L 混合标准溶液。

水中各阳离子含量均为最高,自来水管网末梢水其次,饮用天然矿泉水最低。对水源地进行分析,将7种阳离子在10种饮用天然矿泉水中的浓度水平进行对比(如图5),发现来自安徽省黄山市徽州潜口蜀源的2号水样相对其他水样, Li^+ 和 Sr^{2+} 的检出含量最高,且其余离子的含量普遍较高,作为以具有保健功能为市场推销战略的饮用天然矿泉水来说,其保健功能较好,而来自新疆天山天格尔峰冰川水样8中各金属离子含量相对最低,这可能与它水源与冰川溶化有关。

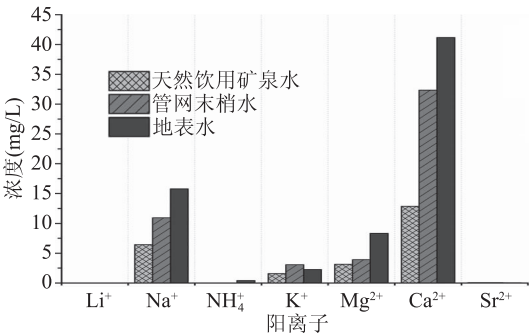


图4 3类水样中各离子的平均检出浓度对比图
Fig.4 Comparison of average detected concentrations of each ion in three types of water samples

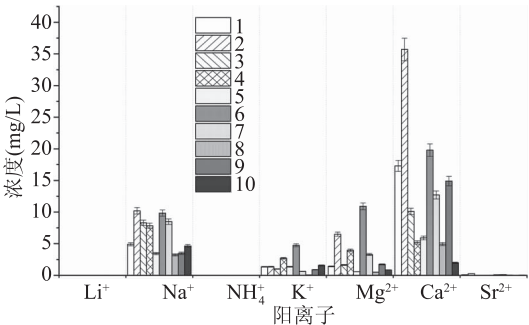


图5 7种阳离子在10个饮用天然矿泉水水样中的浓度对比图
Fig.5 Comparison of concentration levels of 6 cations in 10 drinking natural mineral water samples
注:1~10为不同来源的饮用矿泉水,其来源同表3。

对杭州市10个区、2个县、1个县级市共13个地区主要河流水样进行对比分析,如图6。根据世界卫生组织(WHO)以“1 L的水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的质

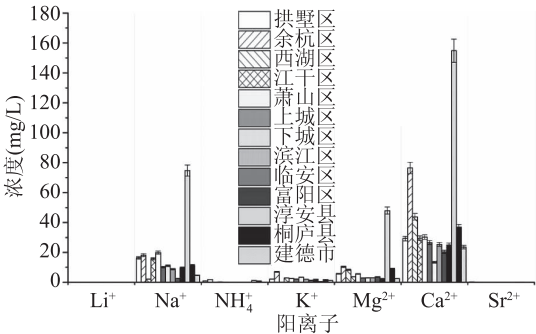


图6 7种阳离子在13个杭州市地表水水样中的浓度水平对比
Fig.6 Comparison of concentration levels of six cations in 13 surface water samples from Hangzhou

量”对水的硬度进行分类,将硬度在60 mg/L含量以下的划分为软水,60~120 mg/L为中软水,120~180 mg/L为中硬水,180 mg/L为硬水。对26个水样分类发现,9个为软水,13个为中软水,2个中硬水,2个属于硬水水质(见表4)。其中,天然饮用矿泉水和管网末梢水水样均属于软水或中软水,地表水中的余杭区和淳安县水样的水质硬度属于硬水。同时淳

表4 水样的软硬度划分

Table 4 Hardness division of water samples

类型	水源地	硬度	分类
1#	广东省惠州百岁山	49.0	软水
	安徽省黄山市徽州潜口蜀源	115.9	中软水
	安徽省黄山市黟县宏村镇汤蜀村	32.0	软水
	吉林省长白山红丰泉	29.2	软水
	江西省萍乡市芦溪县新泉乡(武功山脉)	17.1	软水
	吉林省长白山双龙泉1号	94.2	中软水
	博罗罗浮山脉横河	45.2	软水
	新疆天山天格尔峰冰川	14.4	软水
	浙江省淳安县千岛湖	44.4	软水
	福建省光泽坪山	8.4	软水
2#	杭州市拱墅区	97.5	中软水
	杭州市余杭区	102.4	中软水
	杭州市拱墅区	90.8	中软水
	杭州市拱墅区	96.5	中软水
	杭州市余杭区	233.5	硬水
	杭州市西湖区	144.1	中硬水
	杭州市江干区	89.0	中软水
	杭州市萧山区	98.7	中软水
	杭州市上城区	78.3	中软水
	杭州市下城区	45.7	软水
3#	杭州市滨江区	75.9	中软水
	杭州市临安区	65.9	中软水
	杭州市富阳区	72.8	中软水
	杭州市淳安县	583.8	硬水
	杭州市桐庐县	129.3	中硬水
	杭州市建德市	69.2	中软水

注:硬度的计算方式:硬度=(含钙量 mg/L×2.5+含镁量 mg/L×4.1)。

安县地表水水样中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的含量远高于其他区县,考虑到淳安县境内多山,溪流纵横,流向复杂,又有湖泊千岛湖、主要河流新安江等,水质影响因素较为多变。

3 结论

采用离子色谱-抑制电导法检测 3 种不同类型水中的 7 种阳离子,通过色谱条件的对比优化,最终采用 IonPac CS16 阳离子交换柱,柱温为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 30 mmol/L 甲烷磺酸作为流动相的条件下进行检测分析,7 种阳离子得到了理想的色谱图,所有离子在 32 min 左右完全出峰。

对市面上常见的 10 种饮用天然矿泉水进行检测,发现来自安徽省黄山市潜口蜀源的水样中 Li^+ 、 Sr^{2+} 及 Ca^{2+} 等阳离子的含量普遍较高,其保健功能更能占据潜在市场;而新疆天格尔峰冰川水样可能由于冰川融化所导致的阳离子浓度水平降低。利用 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对水的硬度进行计算发现,天然饮用矿泉水和管网末梢水均属于软水或中软水,而淳安县地表水的硬度远高于其他地区,其影响因素有待进一步研究讨论。

参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局. GB 8537-2008 饮用天然矿泉水[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [2] 高翔,姜明洪,张明,等. 离子色谱法检测矿泉水中钠、钾、镁、钙、锶[J]. 饮料工业,2013,16(10):32-36.
- [3] Saad B, Pok F W, Sujari A N A, et al. Analysis of anions and cations in drinking water samples by capillary ion analysis[J]. Food Chemistry, 1998, 61(1-2):249-254.
- [4] 周忠发,张结,潘艳喜,等. 双河洞洞 c 系统岩溶地表水-地下水主要离子化学特征及其来源分析[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(6):9-13.
- [5] 黄奇波,覃小群,刘朋雨,等. 乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2016, 37(5):1779-1787.
- [6] 桂建业 张永涛 张莉. 抑制型离子色谱法同时测定水中锶和锆[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1):87-88.
- [7] 吴茂江. 锶与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2012, 29(5):66-67.
- [8] 何建光. 锂对人体的影响及与疾病的关系[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(8):8-9.
- [9] 杨胜利. 3 种方式处理血液标本对钾和钠离子测定值的影响[J]. 检验医学与临床, 2007, 4(10):989-990.
- [10] Rubio C, Napoleone G, Luis-González G, et al. Metals in edible seaweed[J]. Chemosphere, 2017, 173:572-579.
- [11] Thomas D H, Rey M, Jackson P E. Determination of inorganic

cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 956(1):181-186.

[12] 王玉敏. 离子色谱法测定水中的锂[C]//全国离子色谱学术报告会, 2004.

[13] 王永根,王剑波. 离子色谱法测定饮用水中 6 种常见阳离子[J]. 中国卫生检验杂志, 2015(3):335-336.

[14] Hodge E M, Martinez P, Sweetin D. Determination of inorganic cations in brine solutions by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 884(1):223-227.

[15] Small H, Stevens T S, Bauman W C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection[J]. Analytical Chemistry, 1975, 47(11):1801-1809.

[16] Gros N, Gorenc B. Expert system for the ion chromatographic determination of alkali and alkaline earth metals in mineral waters[J]. Journal of Chromatography A, 1995, 697(1-2):31-43.

[17] Singh R P, Abbas N M. Suppressed ion chromatographic determination of lithium, sodium, ammonium and potassium concentrations in sub-surface brines[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 733(1-2):93-99.

[18] 李井会,孙晓琦,于洪梅,等. 人工神经网络分光光度法同时测定钙锶和钡[C]//中国化学会多元络合物应用学术会议, 2002.

[19] 廖丽荣,杜白,刘玉. ICP-MS 测定矿泉水中锂和锶含量的不确定度分析[J]. 云南地质, 2014, 33(3):413-416.

[20] 周学忠,谢华林,李坦平,等. 电感耦合等离子体质谱法测定石油焦中 18 种金属元素[J]. 冶金分析, 2015, 35(4).

[21] Tayeb M, Dai X, Sdraulig S. Rapid and simultaneous determination of Strontium-89 and Strontium-90 in seawater[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2016, 153:214-221.

[22] 梁旭霞,陈玮,钟志雄,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定牙膏和化妆品中的锶和其它 8 种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(12):1409-1412.

[23] 高志均,马红燕,王国埃,等. 表面活性剂增敏-火焰原子吸收光谱法测定板蓝根中微量锂[J]. 理化检验:化学分册, 2006, 42(1):27-28.

[24] Chu H T, Taylor S E. An experimental demonstration of a multi-element flame photometer: Determination of salt concentration in soy sauce[J]. International Journal of Chemistry, 2016, 8(1):25-31.

[25] 郑丽宁. 石墨炉原子吸收光谱法测定水质中的锂[J]. 福建地质, 2004, 23(1):38-43.

[26] 原霞,申士刚,孙汉文. 石墨炉原子吸收光谱法测定高纯水中痕量钠离子[J]. 光谱学与光谱分析, 2007(1):186-189.

[27] 卫生部. GB/T 5750.2-2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存[S]. 北京:人民卫生出版社, 2006.

(上接第 218 页)

krill (*Euphausia superba* Dana) collected in the South Georgia area[J]. Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Biology, 1994, 7:82-90.

[21] Shahidi F. 肉制品与水产品的风味[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001:145-146, 154-157.

[22] 陈舜胜,蒋根栋. 中华绒螯蟹蟹肉挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2009, 30(20):308-311.

[23] 金燕,杨荣华,周凌霄,等. 蟹肉挥发性成分的研究[J]. 中

国食品学报, 2011, 11(1):233-238.

[24] Hsieh T C Y, Vejaphan W, William S, et al. Volatile flavor components in thermally processed Louisiana redswamp crayfish and blue crab[J]. In thermal generation of aromas, American Chemical Society, 1989, 4(9):386-395.

[25] Senger Emonnot P, Rochard S, Pellegrin F, et al. Odour active aroma compounds of sea fig (*Microcosmus sulcatus*) [J]. Food Chemistry, 2006, 97(3):465-471.