

# 毛细电泳法测定水中的铵和 10 种金属离子

江银枝<sup>1</sup>, 裘家伟<sup>2</sup>, 张丽<sup>1</sup>, 徐火英<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学化学系, 杭州 310018; 2. 湖州中一检测研究院股份有限公司, 浙江湖州 313000)

**摘要:** 水体铵和重金属离子的污染加剧, 其准确快速测定非常重要。采用高压毛细电泳方法, 进行水中铵测定的干扰因素实验, 并利用  $F$  检验和  $t$  检验进行了测定水中铵的毛细电泳法和纳氏比色法之间的显著性检验, 并且进行了测定  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  的毛细电泳法和滴定法之间的显著性检验。结果发现: 采用 15 mmol/L 咪唑 + 2 mmol/L 乙醇酸的水溶液为流动相, 在 2 mmol/L 18-冠-6 醚存在下,  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  和  $Hg^{2+}$  对水中  $NH_4^+$  的测定不干扰;  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  和  $Hg^{2+}$  实现了相互分离。进而得到测定水中  $NH_4^+$  工作曲线为:  $y = -3.567x + 22.53$  ( $R^2 = 0.999$ ), 线性区间为: 0.2~175.0 mg/L, 定性检测限为 0.05 mg/L, 回收率为 101.2%, 相对标准偏差  $RSD$  为 0.21%。测定 10 种金属离子的回收率为 97%~101%, 检测限为 0.01~0.10 mg/L, 相对标准偏差  $RSD$  为 0.2%~3.1%。经计算发现毛细电泳法与纳氏比色法测定水中  $NH_4^+$  无显著性差异, 测定  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  的毛细电泳法和滴定法之间无显著性差异。建立了同时测定水中铵和 10 种金属离子的毛细电泳法, 该法干扰少、操作简单、重现性好、灵敏度较高、准确度较高而且线性较宽。

**关键词:** 铵; 重金属; 测定; 显著性检验; 毛细电泳

**中图分类号:** O652.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 05-0747-06

## 0 引言

2016 年水利部在《地下水动态月报》中公布, 地下水中“三氮”污染严重。三氮即氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。由于农业的发展, 各种氮肥和含氮农药的使用, 加之水产养殖和畜牧养殖的发展、富氮饲料的投放, 自然环境中厌氧处理使得硝酸盐氮和亚硝酸盐转化成氨, 导致水体中“氨氮”污染有加重的趋势。“氨氮”会引起微生物的大量繁殖, 水体“氨氮”含量大于 0.2 mg/L, 鱼类健康就会受到影响; 水体“氨氮”含量大于 2.0 mg/L, 就可能引起水中生物的大量死亡<sup>[1-2]</sup>。所以为了农业、养殖业和环境的和谐发展, 对水体“氨氮”处理和监测显得尤为重要<sup>[1,3]</sup>。

随着采矿、冶炼、化工、电镀、电子和制革等行业的发展, 民用固体废弃物的不合理填埋和堆放,

重金属污染物的事故性排放以及大量化肥、农药的施用, 使得各种重金属污染物进入水体。重金属污染物在水体中积累到一定的程度就会对水体-水生植物-水生动物系统产生严重危害, 并可能通过食物链直接或间接地影响到人类的自身健康, 一些地方性重金属中毒事件和疾病也时常有报道<sup>[4]</sup>。水体重金属污染, 很久以来一直是严重的环境问题, 有效地处理和检测水体重金属含量显得尤为重要和迫切<sup>[4-5]</sup>。

目前水体“氨氮”测定主要有蒸馏-中和滴定法<sup>[6]</sup>、纳氏比色法<sup>[7]</sup>、水杨酸分光光度法<sup>[8]</sup>、离子色谱法<sup>[9-11]</sup>、电化学法<sup>[12]</sup>和酶法<sup>[13]</sup>。其中蒸馏-中和滴定法、纳氏比色法、水杨酸分光光度法, 过程复杂, 耗时长。纳氏比色法还要用到  $HgCl_2$  等剧毒试剂, 带来危害。离子色谱法用于微量分析, 但是需要样品的前处理, 脱有机质和重金属, 费用昂贵。电化学

方法的选择性电极使用受 pH 值的影响,在强碱性下使用。酶法则是试剂难以得到,不稳定。水体重金属的测量方法有分光光度法<sup>[5,14]</sup>、ICP-MS法<sup>[5,14]</sup>、原子吸收法<sup>[5,14]</sup>、荧光分析法<sup>[5,14]</sup>和原子发射光谱法<sup>[5]</sup>等。分光光度法和荧光分析法步骤多,干扰大,且一次只能测定一种金属离子。原子吸收法、原子发射光谱法和 ICP-MS 法仪器昂贵,原子吸收和原子发射也是单原子测定。

本文利用毛细电泳仪,通过干扰实验,建立了毛细电泳法同时测定了水中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  共 11 种阳离子。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

CAPEL 105M 型毛细电泳仪(LUMEX 公司,俄罗斯)。

咪唑、乙醇酸、18-冠-6 醚、KCl、NaCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{HgCl}_2$ ,均为市售分析纯商品。所用水为纯净水。

### 1.2 实验方法

水样取自校园天然湖水, pH 值为 8.0。所有待测样品和标准样品均需要经过超声脱气、0.3  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后进样。

进样前依次用纯净水、缓冲溶液(5 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  水溶液)和洗脱液冲洗毛细管柱 3 min。然后采用压力进样(进样时间 5 s)。在下列条件下进行样品和标准品的分离分析。

流动相 A: 咪唑(15 mmol/L) + 乙醇酸(2 mmol/L) + 18-冠-6 醚(2 mmol/L),水溶液。

流动相 B: 咪唑(15 mmol/L) + 乙醇酸(2 mmol/L),水溶液。

仪器条件:分离电压 20 kV,紫外检测器( $\lambda = 214 \text{ nm}$ ),柱温 20  $^\circ\text{C}$ ,毛细管柱(长 600 mm,内径 0.075 mm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干扰因素分析

考虑到  $\text{NH}_4^+$  和金属离子在水体中无紫外吸收,以咪唑为背景吸收试剂,乙醇酸为络合试剂,乙醇酸与金属离子络合以后,改变咪唑的吸收,从而出现吸收峰。所以选择流动相 B(15 mmol/L 咪唑 + 2 mmol/L 乙醇酸)为流动相,分别对 10 mmol/L 的

$\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  的独立溶液和混合溶液进行分离分析,结果见图 1。

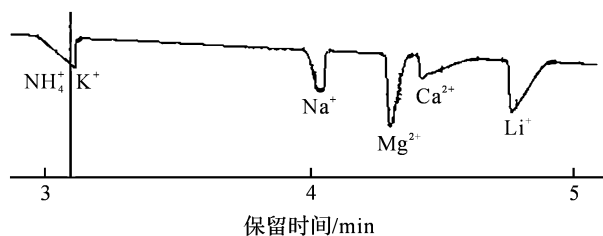


图 1  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  混合液分离图(流动相 B)

图 1 显示, $\text{NH}_4^+$  与  $\text{K}^+$  保留时间接近,难以分离;而  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  分离良好。文献[15]报道 18-冠-6 醚的分子空穴可以恰好包裹住  $\text{K}^+$ ,因此本文选择向流动相 B 中加入络合剂 18-冠-6 醚,即以流动相 A 为洗脱剂,进行 10 mmol/L 的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  的独立溶液和混合溶液的分离分析,结果见图 2。

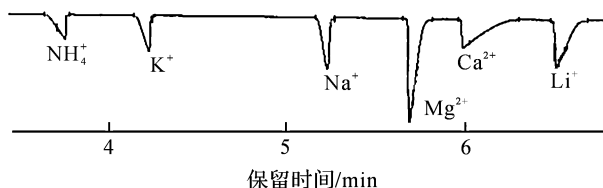


图 2  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  混合液分离图(流动相 A)

图 2 显示,18-冠-6 醚的加入,导致了  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  的保留增加, $\text{NH}_4^+$  与  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  都得到分离,即  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  的存在不干扰水中  $\text{NH}_4^+$  的测定。考虑到电镀工业、冶金工业、矿业导致自然水体中可能还有一些过渡金属和重金属: $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  等,因此向  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  混合液中加入  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  或  $\text{Hg}^{2+}$  等离子,以流动相 A 为洗脱液进行实验,实验结果见图 3—图 6。

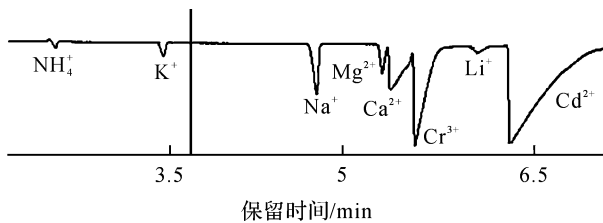


图 3  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的分离分析(流动相 A)

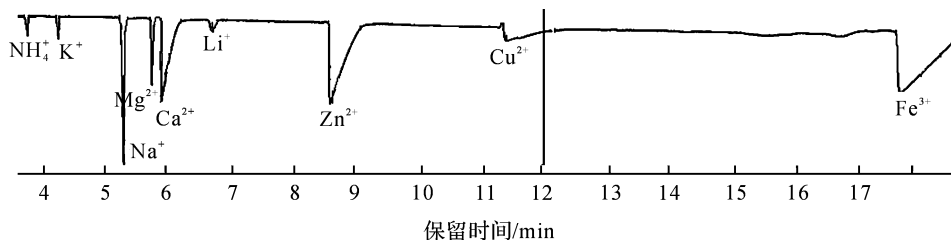


图 4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 的分离分析(流动相 A)

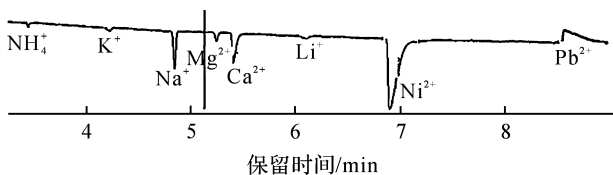


图 5 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的分离分析(流动相 A)

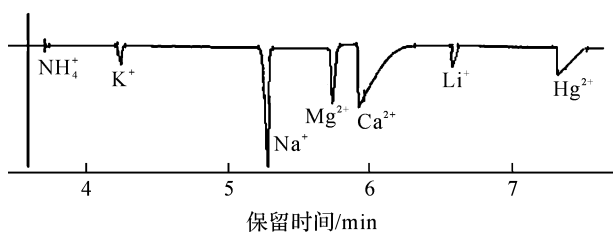


图 6 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 的分离分析(流动相 A)

图 3—图 6 显示, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Hg<sup>2+</sup> 之间实现了分离, K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Hg<sup>2+</sup> 存在不干扰测定水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。因此确定流动相 A:咪唑(15 mmol/L) + 乙醇酸(2 mmol/L) + 18-冠-6 醚(2 mmol/L), 为洗脱液进行水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的分析。

### 2.2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分析的方法与方法评价

以流动相 A 为洗脱液, 用 NH<sub>4</sub>Cl 为标准样品, 绘制信号强度(mV)-浓度(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, mg/L)之间的关系曲线, 结果见图 7。

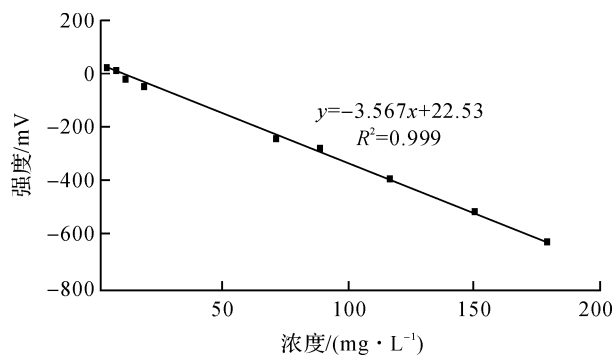


图 7 毛细电泳分析铵的工作曲线(流动相 A)

从图 7 中发现, 毛细电泳法测 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的工作曲线为  $y = -3.567x + 22.53$  ( $y$  为信号强度,  $x$  为浓度)。当 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度在 0.2~175.0 mg/L 之间时, 线性良好,  $R^2 = 0.999$ 。采用外表加入的方法得到毛细电泳法的回收率为 101.2%。采用无限稀释的方法, 确定毛细电泳法的检测限为 0.05 mg/L, 相对于文献[10](NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的检测限 0.1 mg/L, 线性区间: 0.2~50.0 mg/L)灵敏度和线性区间都得到提高。

分别用纳氏比色法<sup>[7]</sup>和文中建立的毛细电泳法对水样中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 进行五次平行分析, 结果见表 1。

表 1 水样中铵的平行分析

方法	第 1 次平行分析/(mg · L <sup>-1</sup> )	第 2 次平行分析/(mg · L <sup>-1</sup> )	第 3 次平行分析/(mg · L <sup>-1</sup> )	第 4 次平行分析/(mg · L <sup>-1</sup> )	第 5 次平行分析/(mg · L <sup>-1</sup> )	平均值/(mg · L <sup>-1</sup> )	S/(mg · L <sup>-1</sup> )	RSD /%
毛细电泳法	7.02	6.99	6.98	7.00	7.00	7.00	0.015	0.21
纳氏比色法	6.99	6.99	7.02	7.03	7.02	7.01	0.019	0.27

对表 1 中两种方法的分析结果首先按式(1)的计算进行二者精密度显著性判断( $F$  检验)<sup>[16]</sup>。

$$F = \frac{S_{大}^2}{S_{小}^2} = \frac{0.019^2}{0.015^2} = 1.60 < 6.38 (\alpha = 0.05) \quad (1)$$

式(1)中  $S_{大}$  指纳氏比色法测定的标准偏差,  $S_{小}$  指毛细电泳法测定的标准偏差。式(1)的计算说明二者精密度没有显著性差异。进而按式(2)的计算进行二者平均值的显著性判断( $t$  检验)<sup>[16]</sup>。

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} =$$

$$\frac{|7.00 - 7.01|}{\sqrt{\frac{(5-1) \times 0.015^2 + (5-1) \times 0.019^2}{5+5-2}}} \sqrt{\frac{5 \times 5}{5+5}} =$$

$$0.93 < 2.31 (\alpha = 0.05) \quad (2)$$

式(2)中: $\bar{x}_1$ 、 $n_1$ 和 $S_1$ 分别指毛细电泳法测定的平均值、测量次数和标准偏差, $\bar{x}_2$ 、 $n_2$ 和 $S_2$ 分别指纳氏比色法测定的平均值、测量次数和标准偏差。式(2)的计算说明二者的平均值没有显著性差异。

表2  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  毛细电泳法

离子	工作曲线	相关系数 $R^2$	回收率/%	线性范围/( $mg \cdot L^{-1}$ )	检测限/( $mg \cdot L^{-1}$ )
$Li^+$	$y = -6.1779x + 0.7724$	1.00	99.9	0.02~58	0.01
$Na^+$	$y = -7.8317x - 2.8837$	1.00	99.6	0.02~180	0.01
$K^+$	$y = -1.7102x + 10.239$	0.99	97.2	0.04~330	0.02
$Mg^{2+}$	$y = -4.1296x + 2.3055$	1.00	100.6	0.02~160	0.01
$Ca^{2+}$	$y = -3.3007x - 7.6318$	1.00	100.4	0.04~270	0.02
$Cd^{2+}$	$y = -1.7852x + 1.6598$	1.00	97.9	0.1~400	0.08
$Ni^{2+}$	$y = -3.0138x + 8.1295$	1.00	98.3	0.2~420	0.10
$Cr^{3+}$	$y = -5.9706x + 28.664$	0.99	100.9	0.1~165	0.09
$Pb^{2+}$	$y = 1.518x + 9.8698$	1.00	100.7	0.2~1400	0.10
$Zn^{2+}$	$y = -4.0492x - 6.4369$	1.00	101.4	0.1~460	0.09

表2的结果说明,以咪唑(15 mmol/L) + 乙醇酸(2 mmol/L) + 18-冠-6(2 mmol/L)为流动相,可以实现 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 的同时分析,有宽的线性区间、准确度较高(回收率97%~101%)和低的检测限(小于0.1 mg/L)。利用这一方法对校园湖水中各离子进行五次平行分析, $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等离子未检出, $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 和 $Li^+$ 结果见表3。

从表3可以看出,方法的重现性好,RSD在0.2%~3.1%之间。为了进一步论证这一方法的可行性,选择了滴定测硬度的方法<sup>[17]</sup>对水体的 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 进行分析,结果见表4。

表4 湖水中 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 的滴定分析结果

离子	平行 1/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	平行 2/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	平行 3/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	平行 4/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	平行 5/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	平均值/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	S/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	RSD/%
$Ca^{2+}$	51.46	51.93	51.89	51.62	52.00	51.78	0.23	0.44
$Mg^{2+}$	18.78	18.65	18.43	18.95	18.56	18.67	0.20	1.07

对表3和表4中 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 的两种方法分析结果首先按式(3)和式(4)的计算进行二者精密性显著性判断( $F$ 检验)<sup>[16]</sup>。

式(1)和式(2)的结果说明,建立的毛细电泳法测定水中的 $NH_4^+$ 的方法可行。

### 2.3 其它金属阳离子的分析

从2.1的干扰分析实验发现, $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 和 $Hg^{2+}$ 彼此分离,于是对这些离子的分析方法进行了探讨。在建立方法的时候发现, $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Hg^{2+}$ 虽然可以分离,但是其信号和浓度之间难以建立线性关系。表2给出了 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等10种金属阳离子的电泳分析方法。

表3 湖水中 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 的毛细电泳分析结果

平行分析次数	$K^+$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Li^+$
平行 1/( $mg \cdot L^{-1}$ )	12.32	9.353	18.50	51.56	0.637
平行 2/( $mg \cdot L^{-1}$ )	12.30	9.525	18.82	51.73	0.631
平行 3/( $mg \cdot L^{-1}$ )	12.25	9.61	18.98	51.76	0.635
平行 4/( $mg \cdot L^{-1}$ )	12.32	9.53	18.83	51.56	0.632
平行 5/( $mg \cdot L^{-1}$ )	12.71	9.67	19.08	51.53	0.678
平均值/( $mg \cdot L^{-1}$ )	12.38	9.537	18.84	51.63	0.642
S/( $mg \cdot L^{-1}$ )	0.19	0.12	0.22	0.11	0.02
RSD/%	1.50	1.24	1.16	0.21	3.10

$Ca^{2+}$  :

$$F = \frac{S_{天}^2}{S_{水}^2} = \frac{0.23^2}{0.11^2} = 4.37 < 6.38 (\alpha = 0.05) \quad (3)$$

$Mg^{2+}$  :

$$F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{0.22^2}{0.20^2} = 4.37 < 1.21 (\alpha = 0.05) \quad (4)$$

式(3)中  $S_{\text{大}}$  指滴定法测定的标准偏差,  $S_{\text{小}}$  指毛细电泳法测定的标准偏差。式(4)中  $S_{\text{大}}$  指毛细电泳法测定的标准偏差,  $S_{\text{小}}$  指滴定法测定的标准偏差。式(3)和式(4)的计算说明滴定法和毛细电泳法测定  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  含量的精密度没有显著性差异。进而按式(5)和式(6)的计算进行二者平均值的显著性判断 ( $t$  检验)<sup>[16]</sup>。

$$\begin{aligned} Ca^{2+} : t &= \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \\ &= \frac{|51.63 - 51.78|}{\sqrt{\frac{(5-1) \times 0.23^2 + (5-1) \times 0.11^2}{5+5-2}}} \sqrt{\frac{5 \times 5}{5+5}} \\ &= 1.32 < 2.31 (\alpha = 0.05) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} Mg^{2+} : t &= \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \\ &= \frac{|18.84 - 18.67|}{\sqrt{\frac{(5-1) \times 0.22^2 + (5-1) \times 0.20^2}{5+5-2}}} \sqrt{\frac{5 \times 5}{5+5}} \\ &= 1.28 < 2.31 (\alpha = 0.05) \end{aligned} \quad (6)$$

式(5)和式(6)中  $\bar{x}_1$ 、 $n_1$  和  $S_1$  指毛细电泳法测定的平均值、测量次数和标准偏差,  $\bar{x}_2$ 、 $n_2$  和  $S_2$  指滴定法测定的平均值、测量次数和标准偏差。式(5)和式(6)的计算说明滴定法和毛细电泳法测定  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  含量的平均值没有显著性差异。

式(3)~(6)的结果说明建立的毛细电泳法与国标方法测定水中的  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  等离子是无显著性差异,建立的毛细电泳法可行。

### 3 结论

本文建立了干扰少、操作简单、线性范围宽、重现性好、灵敏度高且准确度高的毛细电泳法,同时测定水中  $NH_4^+$  和  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 。样品简单过滤,15 mmol/L 咪唑 + 2 mmol/L 乙醇酸 + 2 mmol/L 18-冠-6 醚为流动相,  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  和  $Hg^{2+}$  和  $NH_4^+$  相互分离。测定  $NH_4^+$  工作曲线为  $y = -3.567x + 22.53 (R^2 = 0.999)$ , 线性范围 0.2~175 mg/L, 回收率 101.2%, 检测限 0.05 mg/L,  $RSD = 0.21\%$ 。

测定  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  等 10 种金属离子有较宽的线性区间、准确度较高(回收率 97%~101%)、较低的检测限(小于 0.1 mg/L)、较好的重现性( $RSD = 0.2\% \sim 3.1\%$ )。通过  $F$  检验和  $t$  检验发现测定水中的  $NH_4^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  与国标方法无显著性差异,说明本文建立的毛细电泳方法是可行的。

### 参考文献:

- [1] 李延玲. 养殖水体中氨氮的危害及其检测方法研究进展[J]. 科学种养, 2016, 2(3): 1-3.
- [2] 周莉娜, 苏润华, 马思佳, 等. 基于 PLFA 法分析亚硝氮、硝氮和氨氮对厌氧微生物细菌群落的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 499-505.
- [3] 鲁秀国, 罗军, 赖祖明. 氨氮废水处理技术发展现状[J]. 华东交通大学学报, 2015, 32(2): 129-135.
- [4] 王漫漫, 陆昊, 李慧. 太湖流域典型河流重金属污染和生态风险评估[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2025-2035.
- [5] 罗雨薇. 水环境中重金属检测技术[J]. 自然科学(文摘版), 2016, 3(1): 125.
- [6] 中国环境保护部. 中华人民共和国国家环境保护标准: HJ 537-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 3.
- [7] 中国环境保护部. 中华人民共和国国家环境保护标准: HJ 535-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 3.
- [8] 中国环境保护部. 中华人民共和国国家环境保护标准: HJ 536-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 3.
- [9] 黄晓霞, 王春英, 朱玮. 水中铵离子的测定方法对比研究[J]. 化学试剂, 2015, 37(6): 529-531.
- [10] 齐竹华, 刘克纳. 离子色谱法测定海水中的铵离子[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 79-83.
- [11] 薛婷, 贾佳, 王婷, 等. 离子色谱法测定工业循环冷却水中的钠、铵、钾、镁和钙[J]. 资源节约与环保, 2016, 12(1): 50.
- [12] 王晓波. 对离子选择电极法测定地下水中的铵离子[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2001, 17(1): 83-86.
- [13] 陈一辉, 李伟民, 伍培, 等. 氨氮测定方法的对比研究[J]. 环境工程, 2011, 29(S1): 234-236.
- [14] 付海曦, 刘威, 张春辉, 等. 水体中重金属离子的检测方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(4): 496-503.
- [15] 李楠, 阎宏涛. 苯并-18-冠醚-6 和溴百里香酚蓝离子对萃取光度法测定钾[J]. 理化检验(化学分册), 2002, 38(4): 489-491.
- [16] 江银枝. 分析化学[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2016: 33-34.
- [17] 江银枝. 分析化学实验[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2015: 43-46.



## Determination of Ammonium and 10 Metal Ions in Water by Capillary Electrophoresis

JIANG Yinzhi<sup>1</sup>, QIU Jiawei<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, XU Huoying<sup>1</sup>

(1. Chemistry Department, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Huzhou Zhongyi Testing Institute Co., Ltd, Huzhou 313000, China)

**Abstract:** The pollution of ammonia and heavy metal becomes more and more serious. So the fast determination of ammonium and heavy metal is very important. High-pressure capillary electrophoresis was used for interference factors experiment in ammonia determination. Besides, the significance test between the capillary electrophoresis method and Nessler's colorimetric method in determination of ammonium was done by  $F$  test and  $t$  test. And the significance test between the capillary electrophoresis method and titration method in determination of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  was done by  $F$  test and  $t$  test. The results show that when the water solution which consists of imidazole (15 mmol/L) + glycolic acid (2 mmol/L) is used as the mobile phase under the existence of 18-crown-6 (2 mmol/L), the determination of  $\text{NH}_4^+$  is not affected by  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  are separated from each other. The working curve of  $\text{NH}_4^+$  determination is  $y = -3.567x + 22.53 (R^2 = 0.999)$ ; the linear range is 0.2~175 mg/L; the qualitative detection limit is 0.05 mg/L; the recovery is 101.2%; the relative standard deviation is 0.21%. The recovery rate of 10 metal ions is 97%~101%; the limit of detection is 0.01~0.10 mg/L; the relative standard deviation is 0.2%~3.1%. It is found that there is no significant difference between the method of Nessler's colorimetry and the method of capillary electrophoresis, and there is no significant difference between the capillary electrophoresis method and titration method. The capillary electrophoresis method is established to determine simultaneously the ammonium and 10 metal ions in water, which has the advantages of less interference, simple operation, good reproducibility, wide linearity, high sensitivity and high accuracy.

**Key words:** ammonium; heavy metal; determination; significance test; capillary electrophoresis

(责任编辑:唐志荣)