

离子色谱仪实验用水探讨

陈凤松, 朱吉东*, 李亚, 黄媛

云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2024年12月15日; 录用日期: 2025年1月20日; 发布日期: 2025年1月28日

摘要

本次研究使用实验室制备的电阻率为 $13.9 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)的实验用水, 参照环境监测阴阳离子测定的相关标准方法, 配制离子色谱仪的淋洗贮备溶液、淋洗液、混合标准使用液、标准曲线点溶液, 以测定标准曲线、检出限、空白样、有证标样、实样、实样加标回收率等相关技术指标。验证了实验用水在电阻率为 $13.9 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C) (即 $\leq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)时, 可满足环境监测相关标准中质量保证要求, 此结论可为无能力制备电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)超纯水的实验室提供实验参考。

关键词

离子色谱, 实验用水, 电阻率

Discussion of the Water for Ion Chromatography

Fengsong Chen, Jidong Zhu*, Ya Li, Yuan Huang

The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Wenshan, Wenshan Yunnan

Received: Dec. 15th, 2024; accepted: Jan. 20th, 2025; published: Jan. 28th, 2025

Abstract

This article uses the water of the resistivity is $13.9 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C) prepared in the laboratory, prepare elution stock solution, elution solution, mixed standard solution, and standard curve point solution for ion chromatography to determine the recovery rates of calibration curve, detection limit, blank samples, certified standards, real samples, and real sample spiked solutions, referring to the relevant standard methods for measuring anions and cations in environmental monitoring. Verified

*通讯作者。

that the experimental water has a resistivity of $13.9 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C) (resistivity $\leq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)), it can also meet the quality assurance requirements in environmental monitoring standards, this conclusion can provide experimental reference for laboratories that are unable to prepare ultrapure water (resistivity $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)).

Keywords

Ion Chromatography, Experimental Water, Resistivity

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

离子色谱仪是高效液相色谱仪的一种模式,主要用于阴、阳离子的分析。离子色谱法具有选择性好,灵敏、快捷、简便,可同时测定多组分[1]。对于离子色谱仪的实验用水,在《水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016) [2]、《水质 可溶性阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的测定 离子色谱法》(HJ 812-2016) [3]、《环境空气 降水中阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})的测定 离子色谱法》(HJ 1005-2018) [4]、《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016) [5]、《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016) [6]等标准中,均要求实验用水使用电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)的去离子水。但实际情况中,检验检测机构能力建设各不相同,很多单位没有高纯制水机,无法制备电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)的去离子水。根据此种现实情况,本次研究使用实验室制备的电阻为 $13.9 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)的实验用水,参照《水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016) [2]、《水质 可溶性阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的测定 离子色谱法》(HJ 812-2016) [3]两个分析方法,配制离子色谱仪的淋洗贮备溶液、淋洗液、混合标准使用液、标准曲线点溶液、有证标准样品,然后测定检出限、已知样、加标回收率,验证实验用水电阻率为 $13.9 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)时,是否能够满足分析方法的质量保证要求。

2. 实验条件

2.1. 主要仪器

ICS-900 型离子色谱仪(分析阴离子、DIONEX), ICS-600 型离子色谱仪(分析阳离子、DIONEX), UI PH-IV 型优普超纯水器(四川优普超纯科技有限公司), DDSJ-308F 型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

2.2. 主要试剂

2.2.1. 实验用水

由 UI PH-IV 型优普超纯水器制备,并用 DDSJ-308F 型电导率仪在线测试电阻率为 $13.9 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)。

2.2.2. 标准样品

使用生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所生产的准样品,其标准值范围见表 1。

Table 1. Table of standard sample concentration/mg·L⁻¹**表 1.** 标准样品浓度表/mg·L⁻¹

项目	F ⁻	CL ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
批号	201755	207214	207214	207214	202622	202622	202622	202622
标准值	1.61 ± 0.08	3.11 ± 0.21	2.54 ± 0.17	5.38 ± 0.23	1.31 ± 0.05	0.611 ± 0.027	0.350 ± 0.033	2.13 ± 0.06

2.2.3. 标准溶液

由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的 F⁻ (244014-4)、CL⁻ (244016-4)、NO₃⁻ (244024-1)、SO₄²⁻ (244037-2) 元素标准溶液, 浓度均为 1000 mg·L⁻¹; 由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的 Ca²⁺、K⁺、Li⁺、Mg²⁺、Na⁺、NH₄⁺ 多元素标准溶液(24D30877), 浓度均为 100 mg·L⁻¹。

2.2.4. 标准使用液

使用 2.2.1 中实验用水稀释配制, 如表 2 中的标准系列质量浓度[2]。

Table 2. Table of standard series mass concentration/mg·L⁻¹**表 2.** 标准系列质量浓度表/mg·L⁻¹

项目	标准使用液浓度	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4	标准 5	标准 6
F ⁻	10	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
CL ⁻	200	0.00	2.00	4.00	10.0	20.0	40.0
NO ₃ ⁻	100	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
SO ₄ ²⁻	200	0.00	2.00	4.00	10.0	20.0	40.0
Na ⁺	50	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
K ⁺	50	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
Mg ²⁺	50	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
Ca ²⁺	50	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0

2.2.5. 淋洗液试剂

阴离子淋洗液使用无水碳酸钠(99.9%, HPLC Grade, LOT 187477, Fisher Chemical), 碳酸氢钠(≥99.0%, HPLC Grade, Lot#: C13211287, MACKLIN)配制; 阳离子淋洗液使用甲基磺酸(98%, High purity grade, 1.481 g·mL⁻¹)配制。

2.3. 色谱条件

2.3.1. 阴离子条件

分析柱(Dionex IonPac™ AS23/064149), 淋洗使用液: 4.5 mmol·L⁻¹ 碳酸钠、0.8 mmol·L⁻¹ 碳酸氢钠, 流速 1.0 mL/min, 抑制型电导检测器, 连续自循环再生抑制器, 进样量: 25 μL, 柱温箱: 30℃, 实验室温度 25℃~30℃。

2.3.2. 阳离子条件

阳离子: 分析柱(Dionex IonPac™ CS12A, RFICTM/048073), 0.02 mol·L⁻¹ 甲磺酸淋洗使用液, 流速 1.0 mL/min, 抑制型电导检测器, 连续自循环再生抑制器, 进样量: 25 μL 柱温箱: 30℃, 实验室温度 25℃~30℃。

3. 实验过程及结果

3.1. 研究路线

使用 2.2.1 实验用水配制相应的试剂和淋洗液, 然后按照 2.3 实验条件分别测定阴离子(F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})、阳离子(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})的检出限、空白样、曲线中间点、平行样、有证标样、加标回收率。阴离子测定结果依据《水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016) [2]中第 11 条质量保证及质量控制要求进行评价; 阳离子测定结果依据《水质 可溶性阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的测定 离子色谱法》(HJ 812-2016) [3]中第 11 条质量保证及质量控制要求进行评价, 具体要求见表 3。

Table 3. Quality assurance and quality control requirements

表 3. 质量保证及质量控制要求表

类型	空白试验	相关性检验	曲线中间点	平行双样	加标回收率	有证标准样品
阴离子和阳离子	低于方法检出限	相关系数 ≥ 0.995	相对误差 $\leq 10\%$	相对偏差 $\leq 10\%$	范围 80%~120%	标准值范围内

3.2. 实验过程

1) 离子色谱仪分别按照 2.3 中阴、阳离子条件调试, 待仪器稳定后, 把配置好的表 2 中的标准溶液由低浓度至高浓度溶液依次进样, 建立标准曲线。

2) 分别取配置的表 2 中标准 2 溶液重复测定 7 次, 根据测定的阴、阳离子结果值计算检出限。

3) 以电阻率为 $13.9 M\Omega \cdot cm$ ($25^\circ C$) 的实验用水为例, 进行进行空白试验、曲线中间点、平行双样、加标回收率、有证标样测试。

4) 分别取配置的表 2 中标准 2、标准 6 溶液重复测定 7 次, 根据测定的阴、阳离子的响应值(峰面积)验证稳定性。配置率高于标准曲线最高点的样品标准 7, 分别测定 7 次进行偏离线性验证。

5) 取 3 种不同电阻率的实验用水进行测定, 验证响应值。

3.3. 标准曲线建立

使用 2.2.1 实验用水配制相应的试剂和淋洗液、标准曲线进行测定, 建立的标准曲线如表 4。

Table 4. Results of standard curve

表 4. 标准曲线结果表

项目	标准曲线	相关系数(r)
F^-	$y = 0.1157x - 0.0007$	0.9998
Cl^-	$y = 0.0832x - 0.0376$	0.9990
NO_3^-	$y = 0.0416x - 0.0075$	0.9996
SO_4^{2-}	$y = 0.0585x - 0.0242$	0.9995
Na^+	$y = 0.2757x - 0.0030$	0.9998
K^+	$y = 0.1803x + 0.0029$	0.9997
Mg^{2+}	$y = 0.5302x - 0.0168$	0.9999
Ca^{2+}	$y = 0.3353x + 0.0173$	0.9997

3.4. 检出限实验结果

使用电阻率为 13.9 MΩ·cm (25℃) 实验用水分别配置: 0.1 mg/L 的 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 混合溶液、0.08 mg/L 的 Na⁺ 溶液、0.12 mg/L 的 K⁺ 溶液、0.05 mg/L 的 Mg²⁺ 溶液、0.02 mg/L 的 Ca²⁺ 溶液。重复测定 7 次, 根据 3.3 中的标准曲线计算的阴、阳离子测定值, 按公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ [7] 计算方法检出限, 式中: MDL——方法检出限; $t_{(6, 0.99)}$ ——自由度为 n-1 (n 为测定次数 7), 置信度为 99% 时的 t 分布(单侧)的系数; S——7 次重复性测定的标准偏差。测定的检出限与《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)、《水质 可溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 812-2016)中的检出限比较, 如表 5。

Table 5. Table of detection limit calculation results

表 5. 检出限计算结果表/mg·L⁻¹

项目名称	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	平均值	标准偏差 S	t(6, 0.99)值	检测限	标准方法中检出限
F ⁻	0.0996	0.0995	0.0987	0.0982	0.0985	0.0989	0.0005	3.143	0.0016	0.006
Cl ⁻	0.0989	0.0985	0.099	0.0993	0.0995	0.0991	0.0004	3.143	0.0013	0.007
NO ₃ ⁻	0.0993	0.0991	0.099	0.0994	0.0999	0.0995	0.0004	3.143	0.0013	0.016
SO ₄ ²⁻	0.1001	0.0999	0.0997	0.0992	0.0998	0.0997	0.0003	3.143	0.0009	0.018
Na ⁺	0.0723	0.0799	0.0799	0.0802	0.0803	0.0791	0.0030	3.143	0.0094	0.02
K ⁺	0.1141	0.1233	0.1243	0.1253	0.1222	0.1224	0.0038	3.143	0.0119	0.02
Mg ²⁺	0.0511	0.0502	0.0498	0.0490	0.0497	0.0500	0.0006	3.143	0.0019	0.02
Ca ²⁺	0.0253	0.0252	0.0232	0.0220	0.0203	0.0217	0.0032	3.143	0.0101	0.03

3.5. 质量控制要求测定结果

本次研究使用电阻率为 13.9 MΩ·cm (25℃) 实验用水进行的测定中, 进行空白试验、曲线中间点、平行双样、加标回收率、有证标样测试, 测定结果见表 6。对照表 3 质量保证及质量控制要求, 判断表 6 测定结果符合情况, 见表 7。

Table 6. Table of quality control requirements results/mg·L⁻¹

表 6. 质量控制要求结果表/mg·L⁻¹

项目	空白值	曲线中间点值	样品值	平行样品值	样品平均值	加标样值	有证标样值
F ⁻	未检出	0.194	0.119	0.119	0.119	0.301	1.575
Cl ⁻	未检出	3.962	4.493	4.471	4.482	7.973	3.227
NO ₃ ⁻	未检出	1.954	1.344	1.346	1.345	3.142	6.396
SO ₄ ²⁻	未检出	3.822	7.637	7.584	7.611	11.135	5.318
Na ⁺	未检出	2.516	1.202	1.210	1.206	2.203	1.336
K ⁺	未检出	2.544	0.674	0.672	0.673	1.573	0.608
Mg ²⁺	未检出	2.513	0.076	0.078	0.077	0.991	0.366
Ca ²⁺	未检出	2.524	0.506	0.510	0.508	1.460	2.108

Table 7. Table of calculation results of quality control requirements**表 7.** 质控要求计算结果表

项目	空白是否低于方法检出限	曲线中间点相对误差/%	平行双样标准偏差/%	加标回收率/%	有证标样是否在标准值范围内
F ⁻	是	3.00	0.00	92.2	是
CL ⁻	是	0.95	0.25	89.5	是
NO ₃ ⁻	是	2.30	0.07	91.2	是
SO ₄ ²⁻	是	4.45	0.35	91.9	是
Na ⁺	是	0.64	0.33	102.1	是
K ⁺	是	1.76	0.15	91.3	是
Mg ²⁺	是	0.52	1.30	91.6	是
Ca ²⁺	是	0.96	0.39	96.2	是

3.6. 线性范围实验结果

3.6.1. 低端点和高端点稳定性实验

Table 8. Deviation table of peak area results for low end point testing/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ **表 8.** 低端点测试峰面积结果偏差表/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$

序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差	相对标准偏差
F ⁻	0.011581	0.010988	0.010125	0.011983	0.012007	0.010861	0.010558	0.011158	0.000722	6.47%
CL ⁻	0.132573	0.130724	0.130858	0.131856	0.132145	0.130989	0.131768	0.131559	0.000709	0.54%
NO ₃ ⁻	0.032865	0.033424	0.033257	0.033892	0.032973	0.032999	0.033569	0.033283	0.000371	1.11%
SO ₄ ²⁻	0.095502	0.096521	0.095648	0.096548	0.095078	0.097257	0.096549	0.096158	0.000764	0.79%
Na ⁺	0.136525	0.136617	0.137010	0.136510	0.136498	0.136711	0.136378	0.136607	0.000206	0.15%
K ⁺	0.093069	0.094526	0.093573	0.094124	0.094012	0.094325	0.094236	0.093981	0.000500	0.53%
Mg ²⁺	0.252736	0.253059	0.253127	0.252526	0.252710	0.252688	0.252766	0.252802	0.000214	0.08%
Ca ²⁺	0.183317	0.185002	0.186328	0.183596	0.184991	0.182985	0.183219	0.184205	0.001250	0.68%

Table 9. Deviation table of peak area results for high end point testing/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ **表 9.** 高端点测试峰面积结果偏差表/ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$

序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差	相对标准偏差
F ⁻	0.234628	0.228698	0.233529	0.233982	0.232587	0.233583	0.227617	0.232089	0.002771	1.19%
CL ⁻	3.358962	3.335891	3.3458962	3.349863	3.349862	3.348576	3.345897	3.347850	0.006865	0.21%
NO ₃ ⁻	0.815612	0.819489	0.818986	0.826513	0.820358	0.822589	0.823501	0.821007	0.003534	0.43%
SO ₄ ²⁻	2.326892	2.303281	2.312569	2.295863	2.320258	2.312586	2.312023	2.311925	0.010223	0.44%
Na ⁺	2.756572	2.748965	2.744956	2.742689	2.756153	2.750579	2.74689	2.749543	0.005316	0.19%
K ⁺	1.799263	1.792494	1.799865	1.801235	1.812469	1.800264	1.80998	1.802224	0.006818	0.38%
Mg ²⁺	5.295735	5.305647	5.305462	5.299653	5.298654	5.296598	5.293568	5.299331	0.004684	0.09%
Ca ²⁺	3.393562	3.3895671	3.389645	3.390123	3.391565	3.390597	3.393456	3.391216	0.001703	0.05%

分别取表 2 中标准 2、标准 6 溶液重复测定 7 次, 根据测定的阴、阳离子的响应值(峰面积)计算精密程度以检验低端点和高端点的稳定性。低端点测试的峰面积结果见表 8, 高端点测试的峰面积结果见表 9。

3.6.2. 偏离线性验证实验

配置高于标准曲线最高点的样品标准 7, 分别平行测定 7 次, 根据测定后的值计算相对误差, 以检验偏离线性验证。配制浓度及测定结果见表 10。

Table 10. Table of standard sample test results/mg·L⁻¹

表 10. 标样测试结果表/mg·L⁻¹

序号	标准值	标样 7	标样 7 平行	平均值	相对误差
F ⁻	2.10	2.1014	2.1046	2.1030	0.14%
CL ⁻	42.0	41.9619	42.0058	41.9839	-0.04%
NO ₃ ⁻	21.0	21.0213	21.0325	21.0269	0.13%
SO ₄ ²⁻	42.0	42.0016	42.0179	42.0098	0.02%
Na ⁺	10.5	10.4928	10.5088	10.5008	0.01%
K ⁺	10.5	10.5012	10.5146	10.5079	0.08%
Mg ²⁺	10.5	10.4982	10.5068	10.5025	0.02%
Ca ²⁺	10.5	10.5018	10.5156	10.5087	0.08%

3.7. 不同电导率的实验用水的分析结果

取 3 种不同电阻率的实验用水进行测定, 验证响应值。具体见表 11。

Table 11. Table of experimental water measurement results/MΩ·cm

表 11. 实验用水测定结果表/MΩ·cm

电阻率	16.9			13.9			9.26		
测定序号	1	2	3	1	2	3	1	2	3
F ⁻	n.a.	n.a.	n.a.						
CL ⁻	n.a.	n.a.	n.a.						
NO ₃ ⁻	n.a.	n.a.	n.a.						
SO ₄ ²⁻	n.a.	n.a.	n.a.						
Na ⁺	n.a.	n.a.	n.a.						
K ⁺	n.a.	n.a.	n.a.						
Mg ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.						
Ca ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.033722	-0.037035	n.a.

4. 分析讨论

4.1. 实验用水中杂质分析

根据国际化标准组织(ISO) 3696 标准(分析实验室用水规格和试验方法)中, 规定不同级别实验室用水的纯度标准, 电阻率达到 18.2 MΩ·cm (25℃)的实验室用水属于最高级别的超纯水, 对该水中的可溶解性

固体、微生物、有机物等杂质的含量都有严格的限制[8]。本文实验使用电阻率为 9.26 MΩ·cm、13.9 MΩ·cm、16.9 MΩ·cm 的水均属于一级水，但其中依然含有杂质，只是杂质含量依次减少。

4.2. 低电阻率实验用水可行性分析

本文选取 13.9 MΩ·cm 的实验室用水进行实验，验证其对于离子色谱仪的适用性。标准曲线线性的验证，由表 4 可知，本次研究使用电阻率为 13.9 MΩ·cm (25℃) 实验用水进行测定，阴阳离子标准曲线相关系数范围为 0.9990~0.9999，满足相关系数 ≥ 0.995 要求。检出限的验证，由表 5 中可知，计算的检出限均低于生态环境相关标准方法检出限；由表 7 可知，阴阳离子空白测试均为未检出，满足低于检出限的要求。曲线中间点测试结果的相对误差范围为 0.52%~4.45%，满足相对误差 $\leq 10\%$ 的要求；平行双样测定结果的标准偏差范围为 0.00%~1.30%，满足相对偏差 $\leq 10\%$ 的要求；样品加标回收率范围为 89.5%~102.1%，满足 80%~120% 范围要求；有证标准样品测定值均在标准值范围内。低端点阴、阳离子响应值(峰面积)的精密度范围是 0.08%~6.47%，高端点阴、阳离子响应值(峰面积)的精密度范围是 0.05%~1.19%，总体来看精密度都较低，低高端点的测定稳定性较好。配制较高浓度的标准溶液测定结果的相对误差范围是-0.04%~0.14%，虽然存在正负误差，但是偏离标准值范围较小。总体来看，标准曲线线性非常好。

4.3. 可用于离子色谱分析的实验用水电阻值建议

由表 10 可见，3 种电阻率的实验用水进行的测定结果，在最小峰面积设置为 0.002 $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ 时，测定电阻率为 9.26 MΩ·cm 的水的钙离子前两次测定均有检出，但标准曲线校正结果值为负值，这说明该水中的钙离子较高，但是也不足以影响离子色谱仪的测定结果。对于本文中使用的相应配置的离子色谱仪，根据相关电阻率 ≥ 13.9 MΩ·cm 的水实验验证结果，电阻率 ≥ 13.9 MΩ·cm 的水可用于离子色谱仪实验分析，电阻率为 9.26 MΩ·cm 的水需进一步验证。

4.4. 低电阻率实验用水潜在风险分析

离子色谱仪主要是检验检测机构及研究机构使用，现实情况是有很多机构的实验条件有限，经费保障不足，无法购买超纯制水机或者及时更换制水机滤芯，导致其只能使用低电阻率实验用水，存在不符合检测标准中规定使用 ≥ 18 MΩ·cm (25℃) 实验用水的要求，导致检测数据可能失去法律效力。但专家学者认为，实验用水通过相关技术指标验证，以及空白实验、有证标准物质、平行双样及加标样等符合质量控制手段，此数据应为有效数据。本次实验研究目的，通过技术指标验证，低电阻率水适用于离子色谱仪实验分析。

由于低电阻率实验用水中杂质含量相对超纯水较多，很可能残留在离子色谱系统中，初期无影响，经过长期积累，残留物增多，系统管路、检测池、色谱柱、色谱保护柱等可能发生堵塞，系统总量压力增大，检测池、色谱柱、检测器的寿命可能受到影响[9]。

5. 结论与展望

在离子色谱仪实验分析中，使用电阻率为 13.9 MΩ·cm (25℃) 实验用水，配制离子色谱仪的淋洗贮备溶液、淋洗液、混合标准使用液、标准曲线点溶液，有证标准样品，均满足《水质 无机阴离子(F⁻、CL⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016) [2]、《水质 可溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 812-2016) [3] 质量保证及质量控制中的评价要求，验证的检出限低于以上标准检出限，验证的标准曲线线性很好，空白测试值低于检出限、曲线中间点相

对误差 $\leq 10\%$ 、平行双样测定结果的标准偏差 $\leq 10\%$ 、样品加标回收率在 $80\% \sim 120\%$ 范围内、有证标样测定值在标准值有效范围内的质量控制要求。通过以上技术指标验证, 电阻率 $\geq 13.9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 的实验用水, 可以用于离子色谱仪分析测试以上 8 种离子。

根据本次研究表明, 当实验室无法制备电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 的超纯水时, 可验证电阻率 $\geq 13.9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 的实验用水后使用。此可为实验条件有限、经费保障不足的实验室提供一种解决办法, 但是其潜在的风险也应提高注意。

参考文献

- [1] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 环境保护部. HJ84-2016 水质无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定离子色谱法[S]. 北京: 环境保护部, 2016.
- [3] 环境保护部. HJ812-2016 水质可溶性阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的测定离子色谱法[S]. 北京: 环境保护部, 2016.
- [4] 生态环境部. HJ1005-2018 环境空气降水中阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})的测定离子色谱法[S]. 北京: 生态环境部, 2018.
- [5] 环境保护部. HJ549-2016 环境空气和废气氯化氢的测定离子色谱法[S]. 北京: 环境保护部, 2018.
- [6] 环境保护部. HJ544-2016 固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法[S]. 北京: 环境保护部, 2018.
- [7] 环境保护部. HJ168-2020 环境监测分析方法标准制定技术导则[S]. 北京: 环境保护部, 2021.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. ISO3696-1987 分析实验室用水规格和实验方法[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2008.
- [9] 刁惠. 离子色谱仪维护及故障处理方法探讨[J]. 聚酯工业, 2017, 30(5): 55-57.