

双系统离子色谱法同时检测蓝藻培养液中阴阳离子

门君

(中国科学院水生生物研究所, 湖北 武汉 430072)

摘要: 研究表明, 氮磷等营养物质的浓度是蓝藻水华的成因之一; 钙等阳离子在群体微囊藻和蓝藻浮渣形成过程中起重要作用; 并且蓝藻水华沉降期间也会引起沉积物和上覆水中阴阳离子的变化, 所以研究阴阳离子浓度对蓝藻水华的成因和控制至关重要。作者基于本单位的双系统离子色谱仪, 采用等度淋洗的方式, 建立了蓝藻培养液中 7 种阴离子和 6 种阳离子同时定量检测的分析方法, 方法简便、快速, 降低了实验成本。

关键词: 离子色谱; 蓝藻

1 专业技术成果介绍

近些年来, 由于水体的富营养化, 导致蓝藻水华爆发, 其产生的蓝藻毒素和异味等代谢产物, 严重影响了饮用水、景观和生态环境的安全, 成为全球关注和研究的焦点^[1]。有研究统计表明, 氮磷等营养物质的浓度是蓝藻水华的成因之一^[2]; 钙等阳离子在群体微囊藻和蓝藻浮渣形成过程中起重要作用^[3-4]; 并且蓝藻水华沉降期间也会引起沉积物和上覆水中阴阳离子的变化^[5], 所以研究阴阳离子浓度对蓝藻水华的成因和控制至关重要。

蓝藻生长过程中需要的阴离子包括磷酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、氯离子和氟离子等, 检测这些阴离子经常使用连续流动分析仪、分光光度计和离子色谱仪等方法^[6-7]; 蓝藻生长需要的阳离子包括钠、钾、镁、钙和铵盐等, 钠、钾、镁、钙经常使用电感耦合等离子体发射光谱仪检测分析^[8], 铵盐一般使用连续流动分析仪和分光光度计分析^[9, 10]。连续流动分析仪和分光光度计每次只能检测单个营养物质, 不能同时检测多种营养盐; 电感耦合等离子体发射光谱仪不能检测氮的各种形态营养盐, 这样阴阳离子采用不同的方法检测, 具有周期长、过程复杂和误差大等缺点, 有报道使用配置光散射检测器的超临界流体色谱法同时检测几种阴阳离子^[11], 但无法分开硝酸盐和亚硝酸盐, 所以建立一种能够同时检测蓝藻生长过程中阴阳离子的简单快速方法非常重要。离子色谱法使用离子交换柱和电导检测器, 具备分离度好、选择性强、灵敏度高及抗干扰能力强等优点, 能够快速、高效、准确的定量分析多种阴阳离子^[12, 13], 近些年在饮用水、污水、自然水体、酸雨、啤酒等领域同时检测多种阴阳离子已经有广泛的应用^[14-17]。

基于本单位的双系统离子色谱仪，采用等度淋洗的方式，建立了蓝藻培养液中 7 种阴离子和 6 种阳离子同时定量检测的分析方法，方法简便、快速，降低了实验成本。

1.1 色谱分离条件优化

通过对阴、阳离子分离的淋洗液、流量及色谱柱型号的优化，确定最终阴阳离子分析条件，见表 1。在优化的色谱条件下，7 种阴离子和 6 种阳离子的混合标准溶液色谱图如图 1、图 2，各离子分离良好。

表 1 13 种阴阳离子色谱分析条件

项目	参数	
	阴离子	阳离子
色谱柱	Dionex IonPac AS11-HC 型柱 (250 mm × 4 mm, 美国赛默飞世尔科技公司)	Dionex IonPac CS12A 型柱 (250 mm × 4 mm, 美国赛默飞世尔科技公司)
柱温 / °C	35	35
流动相	23 mmol/L KOH 溶液	20 mmol/L 甲基磺酸溶液
流动相流量 / (mL · min ⁻¹)	1.2	0.8
检测器	电导检测器	电导检测器
抑制器及电流	Dionex AERS 500, 69 mA	Dionex CERS 500, 47 mA
进样体积 / μL	25	25

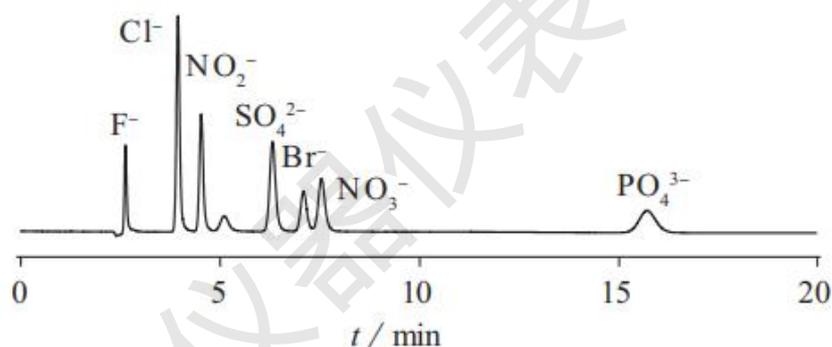


图 1 七种阴离子混合标准溶液色谱图

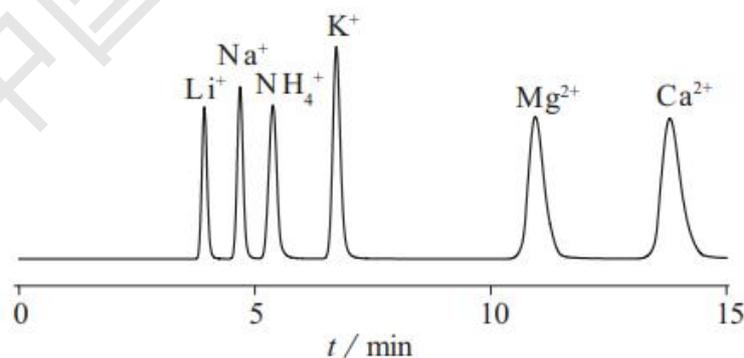


图 2 六种阳离子混合标准溶液色谱图

1.2 线性关系及检出限

按照样品中各离子的浓度范围，将阴、阳离子混合标准储备液用超纯水逐级稀释，分别配制 5 种不同浓度的阳离子和阴离子系列混合标准工作溶液上机分析，计算线性方程和

相关系数，以 3 倍信噪比计算方法的检出限。各离子的线性相关系数均大于 0.999，表明标准曲线线性良好。各离子的检出限均低于 0.05 mg / L，能够满足蓝藻培养液中各离子的检测要求。本方法测定 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的检出限高于国家标准（HJ 700—2014，GB 11904—89，GB 11905—89）中电感耦合等离子体质谱法及原子吸收分光光度法的检出限，而蓝藻培养液中这 4 种阳离子的浓度一般较高，故离子色谱法的检出限能满足检测要求。本法测定 NH_4^+ 的检出限与国家环保标准（HJ 665—2013）中连续流动-水杨酸分光光度法的检出限相当，能够满足检测要求。本法测定 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的检出限不高于国家环保标准（HJ 667—2013，HJ 670—2013）中连续流动方法的检出限，能够满足检测要求，而连续流动方法的单通道只能检测单个离子，不能同时检测多个离子。

1.3 精密度及加标回收

利用本法同时测定鱼害微囊藻 1410 培养液中 13 种离子，色谱图如图 3 所示。由图 3 可知，该方法可以有效分离蓝藻培养液中的阴、阳离子。对蓝藻培养基样品进行稳定性实验，结果表明各离子相对标准偏差均小于 1.5%（ $n=6$ ），表明本方法重复性好，精密度高。取适量的铜绿微囊藻（*M. aeruginosa*）905 培养液，处理后进样分析，然后对不同的离子进行 3 个不同浓度水平的加标回收试验，13 种离子的平均加标回收率为 80.70%-113.62%，满足分析要求（国家环保标准 HJ 812—2016，HJ 84—2016 规定加标回收率应为 80%~120%），表明本方法可用于蓝藻培养液中阴、阳离子的同时测定。

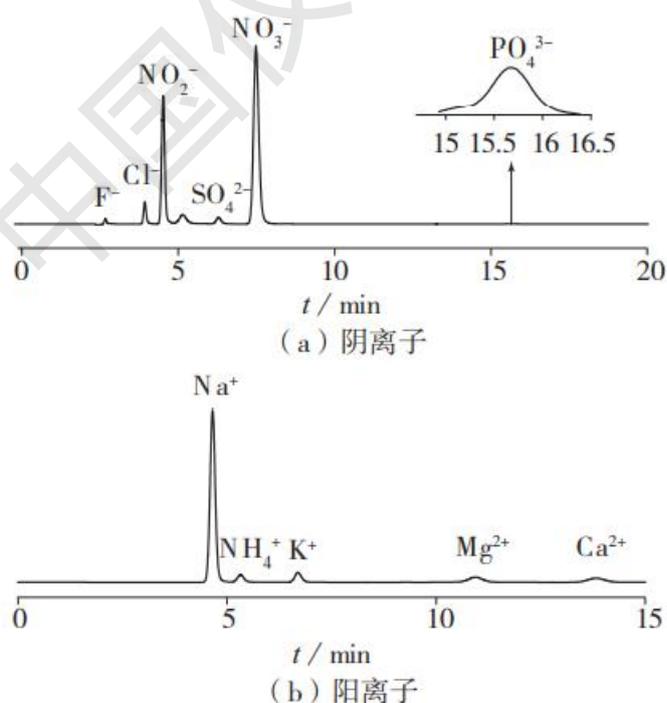


图 3 鱼害微囊藻 (*M. ichthyoblabe*) 1410 培养液中阴、阳离子色谱图

1.4 结论

基于双系统离子色谱,建立了一种同时测定蓝藻培养液中 7 种阴离子和 6 种阳离子的分析方法,该方法操作简单,分析速度快,检出限低,具有较高的精密度和准确度,适用于蓝藻培养液中阴、阳离子的同时分析,可以节省检测时间和降低检测成本,在蓝藻生长和抑制研究中具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Brooks B W, Lazorchak J M, Howard M D A, et al. Are harmful algal blooms becoming the greatest inland water quality threat to public health and aquatic ecosystems [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2016, 35(1): 6.
- [2] 周兵, 蔡小莉, 杨欣欣, 等. 蓝藻水华爆发成因的研究 [J]. *环境科学与管理*, 2020, 45(1): 37.
- [3] Druga B, Buda D M, Szekeres E, et al. The impact of cation concentration on *Microcystis* (cyanobacteria)scum formation [J]. *Sci Rep-Uk*, 2019, 9(1): 3 017.
- [4] Omori K, Sato M, Amano Y, et al. Induction of Colony Formation of *Microcystis aeruginosa* by Controlling Extracellular Polysaccharides and Metal Cation Concentrations [J]. *J Chem Eng Jpn*, 2018, 51(3): 289.
- [5] Li G L, Xie F Z, Zhang J, et al. Occurrence of phosphorus, iron, aluminum, silica, and calcium in a eutrophic lake during algae bloom sedimentation [J]. *Water Sci Technol*, 2016, 74(6): 1 266.
- [6] 夏倩, 刘凌, 王流通, 等. 连续流动分析仪在水质分析中的应用 [J]. *分析仪器*, 2012(2): 64.
- [7] 熊金锋. 离子色谱法的原理及其在水质分析中的应用 [J]. *黑龙江水利科技*, 2018, 46(1): 151.
- [8] Oliveira L B, de Melo J C, da Boa Morte E S, et al. Multi-element determination in chocolate bars by microwave-induced plasma optical emission spectrometry [J]. *Food Chem*, 2021, 351: 129 285.
- [9] Zhang M, Dong X, Li X, et al. Review of separation methods for the determination of ammonium / ammonia in natural water [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 27: e00098.

- [10] Lin K, Zhu Y, Zhang Y, et al. Determination of ammonia nitrogen in natural waters: Recent advances and applications [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2019, 24: e00073.
- [11] Foulon C, Di Giulio P, Lecoer M. Simultaneous determination of inorganic anions and cations by supercritical fluid chromatography using evaporative light scattering detection [J]. J Chromatogr A, 2018, 1 534: 139.
- [12] Hu W Z, Tao H, Tominaga M, et al. A New Approach for the Simultaneous Determination of Inorganic Cations and Anions Using Ion Chromatography [J]. Anal Chim Acta, 1994, 299(2): 249.
- [13] Nakatani N, Kozaki D, Mori M, et al. Recent Progress and Applications of Ion-exclusion / Ion-exchange Chromatography for Simultaneous Determination of Inorganic Anions and Cations [J]. Anal Sci, 2012, 28(9): 845.
- [14] 尹燕敏, 沈颖青, 朱月芳, 等. 双通道毛细管离子色谱法同时测定降水中阴阳离子 [J]. 化学分析计量, 2014, 23(Z1): 16.
- [15] Calisevici M N, Perju D M, Lysandrou M C, et al. Determination of anion and cation contents in Cyprus drinking waters by HPIC method [J]. J Food Agric Environ, 2011, 9(1): 65.
- [16] Tanaka K, Ohta K, Haddad P R, et al. Simultaneous ion-exclusion cation-exchange chromatography of anions and cations in acid rain waters on a weakly acidic cation-exchange resin by elution with sulfosalicylic acid [J]. J Chromatogr A, 2000, 884(1-2): 167.
- [17] Kitami H, Ishihara Y. Simultaneous determination of anions and cations in sewage water by ion chromatography with dual-flow path system [J]. Bunseki Kagaku, 2009, 58(11): 945.