

【专家共识】

离子色谱法在饮用水氨氮检测中的应用专家共识

李永新^{1,2}, 刘淼³, 吴丹^{4,5}, 曾红燕^{1,2}, 周纯洁^{4,5}, 王炼^{2,6}, 吕光⁷, 姜杰⁸, 林捷⁹

- 1 四川大学华西公共卫生学院, 成都 610044; 2 四川省预防医学会卫生检验分会, 成都 610066;
3 重庆市渝中区疾病预防控制中心, 重庆 400010; 4 重庆市食品药品检验检测研究院, 重庆 401121;
5 国家市场监管重点实验室(调味品监管技术), 重庆 401121; 6 成都市疾病预防控制中心, 成都 610066;
7 天津市疾病预防控制中心, 天津 300011; 8 广东省深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518073;
9 福建省福州市疾病预防控制中心, 福州 350005

[摘要] 氨氮可对水体环境、鱼类等水生生物造成危害,并且引起饮水卫生问题,因此成为水质的重要监测指标之一。现行氨氮国标检测方法存在操作繁琐、引入污染、干扰因素多等弊端。与国标方法相比,离子色谱法具有检测形态更稳定、特异性强、干扰因素少、操作简单、环境友好等特点,且其灵敏度高、准确度高、重现性好,在基层生活饮用水检测工作中更具优势,但目前该法尚未被纳入国标方法中。为顺应当前标准方法向无害化、仪器化方向发展的趋势,促进广大基层水质检测工作高效、便捷、环保展开,建议增加离子色谱法作为生活饮用水中氨氮的国标检测方法,替代纳氏试剂分光光度法。

[关键词] 离子色谱法; 饮用水; 氨氮; 氨

DOI: 10.19971/j.cnki.1006-4028.240202

[中图分类号] R155

[文献标识码] B

[文章编号] 1006-4028(2024)08-0899-06

Expert Consensus on the Application of Ion Chromatography in the Detection of Ammonia Nitrogen in Drinking Water

LI Yongxin^{1,2}, LIU Miao³, WU Dan^{4,5}, ZENG Hongyan^{1,2}, ZHOU Chunjie^{4,5},
WANG Lian^{2,6}, LYU Guang⁷, JIANG Jie⁸, LIN Jie⁹

- 1 West China School of Public Health, Sichuan University, Chengdu 610044, Sichuan Province, China.
2 Sichuan Prevention Medicine Association Health Inspection Branch, Chengdu 610066, Sichuan Province, China.
3 Yuzhong District Center for Disease Control and Prevention, Chongqing 400010, China..
4 Chongqing institute of Food and Drug Inspection and Testing, Chongqing 401121, China..
5 State Key Laboratory of Market Regulation (Condiment Regulation Technology), Chongqing 401121, China.
6 Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610066, Sichuan Province, China.
7 Tianjin Center for Disease Control and Prevention, Tianjin 300011, China.

基金项目: 四川大学实验技术项目 (项目编号: 2015184)

作者简介: 李永新(1977-), 女, 博士, 教授, 卫生(理化)检验

通信作者: 刘淼(1978-), 女, 本科, 副主任技师, 卫生(理化)检验, E-mail: 43737371@qq.com

8 Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518073, Guangdong Province, China.

9 Fuzhou Center for Disease Control and Prevention, Fuzhou 350005, Fujian Province, China.

Abstract Ammonia nitrogen has become one of the important monitoring indicators of water quality due to its harm to aquatic environment, fish and other aquatic organisms, and sanitation problems caused in drinking water. The existing national standard method of ammonia nitrogen has many disadvantages such as cumbersome operation, pollution and interference. Compared with the current national standard methods, ion chromatography has the characteristics of more stable detection form, strong specificity, less interference factors, simple operation and environmental friendliness, and its high sensitivity, high accuracy and good reproducibility, which is more advantageous in the detection of grass-roots drinking water, but it has not been included in the national standard methods until now. To conform to the trend of the current standard methods towards harmlessness and instrumentalization, and to promote the efficiency, convenience and environmental protection of water quality testing at the grassroots level, it is recommended to add ion chromatography as a national standard method for the detection of ammonia nitrogen in drinking water, instead of Nessler's reagent spectrophotometry.

Keywords Ion chromatography; Drinking water; Ammonia nitrogen; Ammonia

氨氮作为水质监测的重要指标之一,在生活饮用水监测工作中主要依靠化学分光光度法进行检测,然而此类方法存在操作繁琐、干扰多、引入污染等弊端^[1-2]。为了推进基层水质检测工作向无害环保、高效便捷方向发展,结合离子色谱法操作简捷、环境友好等特点以及在环境、水质中应用普及情况,制定本共识,旨在明确离子色谱法在生活饮用水氨氮检测的可行性、实验原理、实验条件、实验步骤以及对比国标方法的优势。

1 共识背景

水中氨在GB/T 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》中称为氨氮,GB/T 5750.5-2023《生活饮用水标准检验方法 第5部分:无机非金属指标》中变更为氨(以N计),是指以游离氨(NH₃)或铵离子(NH₄⁺)形式存在的化合氮^[1-3]。为避免混淆,后文中统一以氨氮表示。

氨氮可在水体细菌作用下转化为亚硝酸盐氮,对水体富营养化有间接促进作用,进而对鱼类及某些水生生物产生危害^[4]。氨氮浓度较高时会产生臭味、影响感官体验^[5],还会与含氯消毒剂反应生成氯胺等消毒副产物,影响的消毒效果及水质^[6]。水中氨氮来源广泛,从多方面影响饮水卫生,因此成为水质监测的重要指标之一^[3]。

GB/T 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》中推荐的氨氮检测方法有纳氏试剂分光光度法、酚盐分光光度法及水杨酸盐分光光度法,GB/T 5750.5-2023《生活饮用水标准检验方法 第5部分:无机非金属指标》在水杨酸盐分光光度法原理的基础上进行了仪器化改进,增加了流动注射法和连续流动法。以上方法均需配制大量化学试剂(尤其纳氏试剂分光光度法甚至需要使用剧毒物质碘化汞),实验步骤繁琐,并且在一定情况下受到水中钙、镁、铁等金属离子、硫化物、醛和酮类、颜色以及浑浊度等干扰^[1-2]。

离子色谱技术自1975年被提出以后,被广泛应用于饮用水分析、食品分析、环境分析、电子、化工、石化以及公安系统等领域,包括饮用水中常见阴离子、金属及类金属离子、消毒副产物(氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐等)检测,大气和颗粒物、地下水和地表水中的阴阳离子检测,食品中亚硝酸盐检测等。美国国家环保局(EPA)、职业安全与健康署(OSHA)、国际标准组织(ISO)以及国家标准化管理委员会先后发布了有关铵(NH₄⁺)的离子色谱检测方法,见表1。

自2005年国内相继开展离子色谱法在水中氨氮检测的应用和研究,研究结果表明离子色谱法

与传统分光光度法对同一水样中氨氮的检测结果无显著性差异,且在方法精密度和灵敏度上表现更佳^[7-10]。部分国家二级标准物质[GBW(E)]、有证

国家标准样品(GSB)研制生产单位采用离子色谱法对水中氨氮标准物质进行量值核验。

表1 国际国内公布的关于铵(NH₄⁺)检测的离子色谱标准方法

发布单位	方法编号	方法名称	样品基体
美国国家环保局(EPA)	300.7	化学抑制型离子色谱法测定湿沉降中钠、铵、钾、镁和钙	雨水、露水、雪水、冰雹、冻雨
职业安全与健康署(OSHA)	ID-188	车间空气中的氨(固体吸附剂)	空气
国际标准组织(ISO)	14911:1998(E)	消毒副产物中的阳离子和铵离子	水和废水
中国国家标准化委员会	GB/T 5750.6—2006(22.2)	生活应用水标准检验方法 金属指标 钠 离子色谱法*	生活饮用水
中国国家标准化委员会	GB/T 5750.6—2023(25.2)	生活应用水标准检验方法 第6部分: 金属和类金属指标 钠 离子色谱法*	生活饮用水

注:*表示仅为方法原理提及。

2 离子色谱法检测水中氨氮实验原理

离子色谱法检测饮用水氨氮,利用水样中加酸以及酸性淋洗液将水样中游离氨(NH₃)转化成铵离子(NH₄⁺),经过0.45 μm水相滤膜过滤,去除悬浮物和浊度的干扰,直接进样。根据离子交换树脂对阳离子的不同亲和程度,在适宜的流速、淋洗液浓度和进样量条件下进行分离,经分离后的各组分流经抑制器,将强电解的淋洗液转换为弱电解溶液,降低背景电导^[2,11]。流经电导检测系统,测量各阳离子组分的电导率。以NH₄⁺的相对保留时间和色谱峰面积进行定性和定量。

3 离子色谱法检测生活饮用水中氨氮实验参数及步骤

3.1 水样采集 每升水样加入0.8 ml浓硫酸(H₂SO₄),并且于0℃~4℃冷藏避光保存。

3.2 试剂 超纯水,电导<1 μs;淋洗液,甲烷磺酸溶液[c(甲烷磺酸)=10 mmol];氨氮标准储备液[c(氨氮)=1 000 μg/ml];氨氮标准使用液[c(氨氮)=100 μg/ml]。

3.3 仪器设备 ICS-900离子色谱仪(ED50电导检测器);Chromleon 7.0工作站;CS12A色谱柱及CG12A保护柱,或其他等效柱;AXW-8柱温箱;CERS 500(4 mm)抑制器;水相滤膜(0.22 μm或0.45 μm)及滤器。

3.4 实验步骤

3.4.1 仪器条件 按照仪器说明书,开启离子色谱仪,设置1.0 ml/min流速,10 mmol甲烷磺酸淋洗液

等度淋洗,抑制器电流60 mA,柱温30℃,池温35℃,使仪器达到基线稳定。

3.4.2 标准系列 取7支100 ml容量瓶,分别准确吸取加入氨氮标准应用液0、200、400、600、800和1 000 μl,超纯水定容。

3.4.3 样品分析 水样经水相滤膜过滤,自动进样器进样,进样体积10 μl。

3.5 试验数据处理 工作站识别保留时间定性,峰面积定量,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标拟合标准曲线。氨氮的质量浓度(mg/L)可在标准曲线直接查得。

4 离子色谱法测定生活饮用水中氨氮的解读

4.1 样品采样条件 水中氨氮是以游离氨(NH₃)或铵离子(NH₄⁺)两种形式存在,两者的组成比取决于水的pH值和温度。在碱性条件下铵离子(NH₄⁺)会与OH⁻反应生成氨水,主要以游离氨(NH₃)形式存在;在酸性条件下游离氨(NH₃)或氨水会与酸反应生成比较稳定的铵盐。温度高的时候铵盐也会分解转化为游离氨(NH₃)。由于游离氨(NH₃)不稳定,GB/T 5750.2-2006《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》与GB/T 5750.2-2023《生活饮用水标准检验方法 第2部分:水样的采集与保存》中规定氨氮样品采集每升水样加入0.8 ml浓硫酸(H₂SO₄),并且于0℃~4℃冷藏避光保存^[2,13]。

4.2 淋洗液选择 GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》及GB/T 5750.6-2023《生

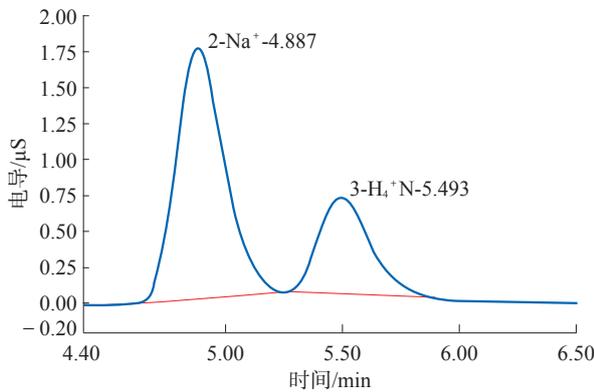
活饮用水标准检验方法 第6部分:金属和类金属》中钠的离子色谱法使用盐酸淋洗液^[2,11]。文献报道的水中氨氮检测的研究中分别使用硝酸或硫酸、甲烷磺酸作为淋洗液^[7-10,14-15],为了减少杂质干扰,建议选择甲烷磺酸作为淋洗液^[15]。

4.3 淋洗液浓度及流速 淋洗液的流速和浓度对 NH_4^+ 的保留时间、峰面积以及 Na^+ 峰和 NH_4^+ 峰的分度均产生影响。参照生活饮用水标准钠检验方法条件及仪器推荐条件,采用20 mmol/L 甲烷磺酸水溶液作为淋洗液、等度淋洗,流速为1.00 ml/min,此时 Na^+ 峰和 NH_4^+ 峰的分度不佳,尤其当 NH_4^+ 浓度较低时, Na^+ 峰的拖尾会干扰 NH_4^+ 。随着淋洗液流速增加, NH_4^+ 的保留时间减少,峰面积降低, Na^+ 峰和 NH_4^+ 峰的分度降低;同样,随着淋洗液浓

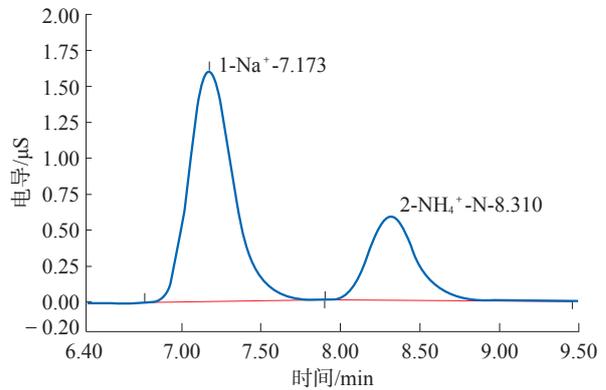
度增大, NH_4^+ 的保留时间减少,峰面积降低, Na^+ 峰和 NH_4^+ 峰的分度也会降低^[15]。保持淋洗液浓度20 mmol/L,降低淋洗液流速至0.6 ml/min, Na^+ 峰对 NH_4^+ 峰的干扰改善不明显^[15];保持淋洗液流速1.0 ml/min,降低淋洗液浓度至10 mmol/L,可有效改善 Na^+ 峰和 NH_4^+ 峰的分度^[7,14]。实验确认结果见图1。

在1.00 ml/min流速、10 mmol/L淋洗液等度淋洗条件下可根据 Na^+ 峰和 NH_4^+ 峰的峰面积调整适宜的进样量获取良好的峰型。

4.4 线性范围 离子色谱法检测氨氮直线线性范围窄^[7,10,14],经实验确认发现浓度低于5.00 mg/L时尚能维持良好的直线线性,当浓度高于10 mg/L时则需要平方拟合曲线,见图2。



(a)20 mmol/L 甲烷磺酸淋洗液条件下 Na^+ 和 NH_4^+ 分离效果



(b)10 mmol/L 甲烷磺酸淋洗液条件下 Na^+ 和 NH_4^+ 分离效果

图1 20 mmol/L与10 mmol/L 甲烷磺酸淋洗液条件下 Na^+ 和 NH_4^+ 分离效果对比

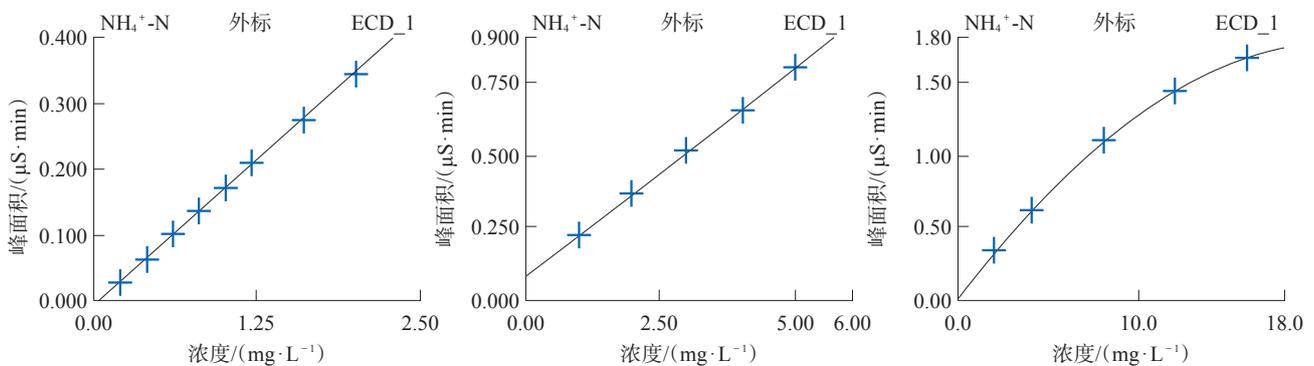


图2 离子色谱法检测水中氨氮不同浓度范围标准曲线

参照GB/T 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》中氨氮标准曲线浓度范围0~1.00 mg/L可获得良好的直线线性。在该浓度范围进行0.0、0.2、0.4、0.6、0.8和1.0 mg/L标准系列检

测,实验确认线性系数可达0.999 6~1.000 0。GB 5749-2023《生活饮用水卫生标准》中规定氨(以N计)的限量值为0.5 mg/L,选取0~1.00 mg/L线性范围完全能满足生活饮用水中氨氮的检测需求。

5 质量控制

5.1 灵敏度 在0~1.00mg/L标准曲线中由0.2mg/L标准溶液图谱得到信噪比S/N为438.3,以3倍信噪比计算得到离子色谱法检测水中氨氮检出限为0.0014mg/L,定量下限为0.0046mg/L。

5.2 准确度 在0~1.0mg/L浓度范围内进行高(0.8mg/L)、中(0.5mg/L)和低(0.2mg/L)水平加标,加标回收率分别为99.9%、100.3和98.8%。

5.3 精密度 对0.10mg/L标准溶液进行10次

平行测定,10次平行测定结果的算术平均值为0.1043mg/L,标准偏差为0.001879mg/L,相对标准偏差为1.8%。

6 与现行国标方法比较

6.1 实验原理及操作 氨氮检测国标方法主要是以络合反应为基础检测水中氨(NH₃);离子色谱法是利用离子交换树脂对阳离子的亲和度不同进行物理分离,检测对象为铵(NH₄⁺),国标方法和离子色谱法的详细对比见表2。

表2 饮用水中氨氮国标方法和离子色谱法实验原理比较

方法	实验原理	检测形态	特点
纳氏试剂分光光度法	水中氨与纳氏试剂(K ₂ HgI ₄)在碱性条件下生成黄至棕色的化合物。	氨(NH ₃)	使用化学试剂多,包括剧毒物质碘化汞。干扰因素多。
酚盐分光光度法	氨在碱性溶液中与次氯酸盐生成一氯胺,在亚硝基铁氰化钠催化下与酚生成叫啉酚蓝染料。	氨(NH ₃)	pH要求严苛:一氯胺和叫啉酚蓝的形成与溶液pH有关。在pH10.5~pH11.5之间时,生成的一氯胺和叫啉酚蓝都较为稳定,且呈色最深。其他pH条件下可能转化为二氯胺、三氯胺。配制化学试剂多,干扰因素多。
水杨酸盐分光光度法	在亚硝基铁氰化钠存在下,氨在碱性溶液中与水杨酸盐-次氯酸盐生成蓝色化合物。	氨(NH ₃)	配制化学试剂多,干扰因素多。
流动注射法	同水杨酸盐分光光度法原理	氨(NH ₃)	配制化学试剂多,干扰因素多。
连续流动法	同水杨酸盐分光光度法原理	氨(NH ₃)	配制化学试剂多,干扰因素多。
离子色谱法	阳离子交换树脂对各阳离子的不同亲和程度进行分离	铵(NH ₄ ⁺)	物理分离,使用试剂少,干扰少。

通过对比发现,分光光度法、流动注射法和连续流动法是在碱性条件下将采集水样中铵离子(NH₄⁺)转化成游离氨(NH₃)进行络合反应,反应过程中需要使用大量的化学试剂用于去除干扰、调节pH以及显色反应,甚至包括碘化汞剧毒物质,其中酚盐分光光度法对反应液的pH要求严苛,需要调节酸碱用量。而离子色谱法在维持水样酸性条件下可经0.45μm水相滤膜过滤直接进样,检测铵离子(NH₄⁺),使用的试剂少且环境友好,操作也更加简便。

6.2 潜在干扰因素及其处理 传统分光光度法、流动注射法、连续流动法存在多种干扰因素:水中常见的钙、镁、铁等离子会在反应过程中生成沉淀;水样中余氯与游离氨(NH₃)结合生成氯胺;水中悬浮物、硫化物、铜、醛等也会引起溶液浑浊;脂肪胺、

芳香胺、亚铁等可使碘化汞钾产生颜色,另外,水中的有色物质也会干扰测定,以上干扰需要通过加入掩蔽剂、过滤、沉淀或蒸馏等方式去除^[1-2]。离子色谱法干扰少^[12],采样时酸性条件将游离氨(NH₃)转化为更为稳定的铵离子(NH₄⁺),可减少余氯的干扰;水样经过0.45μm水相滤膜过滤,可去除悬浮物和浊度的干扰,直接进样;经过色谱柱的有效分离,可排除钙、镁、有机胺类等干扰;并且不受颜色的影响。

6.3 实验性能

6.3.1 灵敏度 方法检出限受标准曲线范围以及取样量等因素的影响略有不同,国标方法中检出限为0.02~0.025mg/L^[1-2];文献中离子色谱法检出限可低至0.002mg/L^[9],推荐实验条件下检出限为0.0014mg/L,明显低于国标方法检出限。

6.3.2 准确度 通过比对实验发现,离子色谱法与传统分光光度法、流动注射法、连续流动法对同一样品检测结果无显著性差异,且加标回收率基本一致^[7-10]。加标回收率均在90%~105%之间。

6.3.3 精密度 离子色谱法与连续流动法的精密度基本一致,略优于分光光度法^[7-10]。相对标准偏差均控制在10%以内。

综上所述,离子色谱法实验原理简单,检测形态稳定,操作环保便捷,干扰因素少,灵敏度更高,可以和现行国标方法获得同样满意的准确度和精密度,在实际应用中更具优势。

7 专家共识产生过程

7.1 共识的筹备和启动 四川省预防医学会卫生检验分会组织高校、多地疾病预防控制中心及食品药品检验检测研究院等机构水质、理化检测领域专家成立核心专家组,选择四川大学华西公共卫生学院卫生检验教研室作为支持团队。

7.2 共识选题及初稿 针对基层水质检测工作中氨氮检测的难点问题,结合离子色谱法的特点及仪器普及应用情况,提出选题。通过查阅文献、收集资料、整理分析试验数据、交流研讨等方式撰写提纲、形成初稿。

7.3 修改及定稿 初稿经核心专家成员审阅修改、集体讨论,再经外部专家审阅并提出修改意见,最终修改完成。

7.4 撰稿人 四川大学华西公共卫生学院卫生检验与检疫系李永新教授及重庆市渝中区疾病预防控制中心刘淼副主任技师作为撰稿人,并负责与专家组成员联络和沟通,推进共识的产生,保证共识专家每位成员充分表达意见;确保对共识专家、外审专家意见、建议的完整收集、准确归纳和清晰表达。

声明 核心专家成员均声明无利益冲突

致谢 衷心感谢四川大学华西公共卫生学院孙成均教授提出的宝贵意见

参考文献

[1]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活应用水卫生标准检验方法 无机非金属指标:GB/T 5750.5-2006[S].北京:中国标准出版社,2007.

[2]国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.生活应用水卫生标准检验方法:GB/T 5750.1~5750.13-2023[S].北京:中国标准出版社,2023.

[3]杨玉珍,王婷,马文鹏.水环境中氨氮危害和分析方法及常用处理工艺[J].山西建筑,2010,36(20):356-357.

[4]詹志薇,谭志,金腊华,等.水源型水库的氮形态分布特征与水体富营养化的关系[J].安徽农业科学,2017,45(10):59-62.

[5]古其会.饮用水源水中苯酚和氨氮微生物降解机制及生物处理技术研究[D].广州:华南理工大学,2017.

[6]魏彬,李君,崔营,等.水厂出水加氯消毒的加氯量确定[J].中国给水排水,2010,26(2):86-92.

[7]黎永艳,陆日贵,陈清德,等.饮用水中氨氮的离子色谱和水杨酸分光光度测定法[J].职业与健康,2012,28(11):1344-1346.

[8]左嘉,戴书浩,魏宝梅,等.地表水中氨氮的三种测定方法比对试验研究[J].中国给水排水,2017,33(6):128-130.

[9]杜艳丽,刘世安,何俊.饮用水中氨氮的3种测定方法比对研究[J].环境卫生学杂志,2020,10(6):602-605.

[10]汤鸿.饮用水中氨氮的离子色谱和水杨酸分光光度测定法比较探讨[J].云南化工,2021,48(3):78-80.

[11]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活应用水卫生标准检验方法 金属指标:GB/T 5750.6-2006[S].北京:中国标准出版社,2007.

[12]周敬峰,朱红霞,王婷,等.无特殊前处理条件下清洁水中低浓度氨氮测定方法的比对[J].中国环境监测,2023,39(5):218-225.

[13]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活应用水卫生标准检验方法 水样的采集与保存:GB/T 5750.2-2006[S].北京:中国标准出版社,2007.

[14]马云云,谭金峰,王斌之.离子色谱法测定环境水样中氨氮[J].环境科学与管理,2011,36(3):92-93.

[15]杨文英,王艳春.离子色谱法测定水中氨氮含量[J].中国卫生检验杂志,2005,15(11):1339-1339.

责任编辑:白雪飞 收稿日期:2024-03-29