

实验技术与方法

双系统离子色谱同时测定饮用水中氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐的含量

章骅¹,赵婷¹,宋文华²

(1. 天津出入境检验检疫局,天津 300461; 2. 天津市环境保护科学研究院,天津 300191)

摘要:目的 建立准确、快速测定饮用水中氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐含量的方法。方法 水样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后,部分含盐量高的水样采用固相萃取柱净化,通过阴、阳离子双系统离子色谱仪,分别以氢氧化钾和甲烷磺酸作为流动相,高容量阴、阳离子交换色谱柱分离,抑制型电导检测器检测得到数据。结果 对水样进行 6 次平行测定,加标回收率为 89.6% ~ 101.5%,RSD 为 5.7% ~ 8.0%,方法检出限为 0.001 ~ 0.002 mg/L。结论 该方法操作简便、快速、选择性好,检测限可满足饮用水水质分析的要求。

关键词:双系统色谱;氨氮;硝酸盐;亚硝酸盐;饮用水

中图分类号:R155.5;R123;P578.5 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)06-0525-03

Determination of ammonia nitrogen, nitrate and nitrite content in drinking water by dual system ion chromatography

ZHANG Hua, ZHAO Ting, SONG Wen-hua

(Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300461, China)

Abstract: Objective To establish an accurate, rapid method for determination of ammonia nitrogen, nitrate and nitrite in drinking water. **Methods** Water samples were filtered through 0.22 μm filter membrane, and high salt water samples were cleaned up by solid phase extract. Samples were separated by a high-capacity anion/cation exchange column with potassium hydroxide and methane sulfonic acid as mobile phase, and detected by suppressed conductivity detector. **Results** The limit of detection was 0.001 - 0.002 mg/L. The recoveries were 89.6% - 101.5%, and the RSD was 5.7% - 8.0%. **Conclusion** This method is simple, fast selective, and suitable for environmental water quality analysis.

Key words: Dual system ion chromatography; ammonia nitrogen; nitrate; nitrite; drinking water

随着城市化、工业化进程的不断加快,人口集中和工业发展导致了污染物排放量增大,加之农业生产使用的化学肥料大量流失,使地表水体中的氨氮达到了较高的浓度。水中的氨在氧的作用下可以生成亚硝酸盐,并进一步形成硝酸盐。同时水中的亚硝酸盐也可以在厌氧条件下受微生物作用转化为氨。亚硝酸盐氮和硝酸盐氮,与氨氮一起简称“三氮”^[1]，“三氮”对水质造成污染,引起水体富营养化,如果作为饮用水源饮用,水中的亚硝酸盐和蛋白质硝酸盐结合形成强致癌物质亚硝胺,对人体健康极为不利。在饮用水源突发污染事故中,“三氮”通常作为水质污染的重要指标。

氨氮的测定方法,通常有纳氏试剂分光光度法、气相分子吸收光谱法、流动分析光度法、蒸馏-中和滴定法和水杨酸分光光度法^[2-6]。亚硝酸盐氮和硝酸盐的测定方法主要有分光光度法、气相分子吸

收光谱法、离子色谱法^[7-9]等。这些方法操作繁琐、干扰因素较多,需配置多种试剂,保存时间短且包括一些有毒试剂,存在二次污染环境等问题。

传统的检测方法难以同时检测饮用水中的“三氮”,且操作繁琐,试剂毒性较大。本文在前人研究的基础上进行创新,采用双系统离子色谱,可在双系统中完成同一水样中阴、阳离子的同时检测,用于分析饮用水中的氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。试验证明,该方法具有简单快速、灵敏度高、多组分定量、线性范围宽等优点,检测效果较好。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

样品:瓶装纯净水(娃哈哈)、自来水(天津市)。

仪器:离子色谱仪(Dionex ICS-3000型),配有DionexIonpac AG 19 阴离子保护柱(4 mm × 50 mm)、AS 19 阴离子分离柱(4 mm × 250 mm)、ASRS 300 自动再生抑制器(4 mm)、DionexIonpac CG 12A 阳离子保护柱(4 mm × 50 mm)、CS 12A 阳离子分离柱(4 mm × 250 mm)、CSRS 300 自动再生抑制器(4 mm)、色谱

收稿日期:2013-08-22

作者简介:章骅 男 工程师 研究方向为食品检验

E-mail:agdy5000@163.com

工作站、电导检测器、甲烷磺酸自动发生装置、氢氧化钾自动发生装置(美国戴安公司)。

试剂:100 mg/L 氨氮标准溶液 [GBW (E) 080220, 成分为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$], 100 mg/L 亚硝酸盐氮标准溶液 [GBW (E) 080223, 成分为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$], 1 000 mg/L 硝酸盐标准溶液 [GBW (E) 080264, 成分为 NO_3^-], 均购于国家标准物质研究中心。

1.2 方法

1.2.1 色谱条件

阳离子系统:淋洗液为甲烷磺酸, 20 mmol/L, 流速为 1.0 ml/min, 抑制电流 50 mA, 进样量 100 μl 。

阴离子系统:淋洗液为氢氧化钾, 0 ~ 10 min, 10 mmol/L; 10 ~ 25 min, 10 ~ 45 mmol/L; 25 ~ 30 min, 10 mmol/L, 流速为 1.0 ml, 抑制电流 112 mA, 进样量 100 μl 。

1.2.2 测定方法

水样经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样测定, 根据标准曲线计算氨氮及亚硝酸盐氮、硝酸盐氮含量。

1.2.3 氨氮的检测原理

氨氮以游离氨 (NH_3) 或铵盐 (NH_4^+) 形式存在于水中, 二者的组分比例取决于水的 pH 值。当 pH 值偏高时, 游离氨的比例较高, 反之, 则铵盐的比例高。pH < 7 时, 水中氨氮几乎都是以离子铵形式存在^[10]。采用甲烷磺酸作为流动相, 流动相 pH 值 ≤ 1.5 , 室温时在此 pH 值下, 水体中的氨氮绝大部分以铵盐 (NH_4^+) 形式存在^[11]。使用离子色谱检测其中的铵盐含量, 即可得到水中的氨氮含量结果。

2 结果与分析

2.1 进样体积的选择

考察了不同进样量, 进样量为 25 μl 时, 被测组分即可得到较好灵敏度, 由于笔者日常检测水中阴、阳离子工作较多, 为满足相应的灵敏度要求及方便起见, 方法选用 100 μl 进样体积, 此法可实现包括氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮在内的多种阴阳离子的同时检测。其离子色谱图见图 1 和图 2。

2.2 标准曲线的绘制

本试验中, 氨氮分别选取 0.00、0.05、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 6 个浓度点; 亚硝酸盐氮、硝酸盐氮分别选取 0.00、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 mg/L 和 0.00、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L 浓度点做标准曲线, 将标准溶液依次注入离子色谱中, 以峰面积与被测组分浓度绘制标准曲线。氨氮在 0.00 ~ 5.0 mg/L 范围内具有较好的线性关系, $y = 0.6368x + 0.2092$, $r = 0.9996$ 。亚硝酸盐氮和硝酸盐氮在 0.00 ~ 0.2 mg/L 和 0.00 ~ 2.0 mg/L 范围内具有较好的

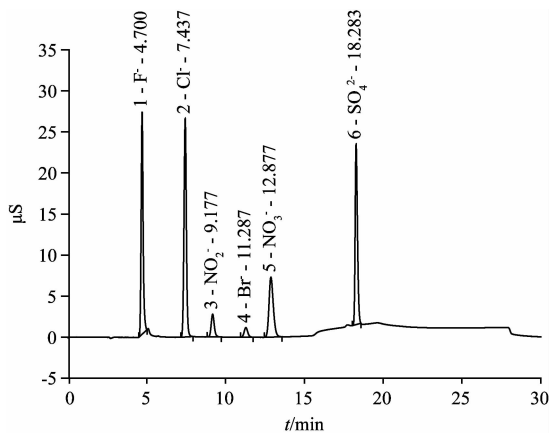


图1 水中氟化物、氯化物、亚硝酸盐、溴化物、硝酸盐、硫酸盐离子色谱图

Figure 1 Chromatogram of fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, sulfate mixture solution

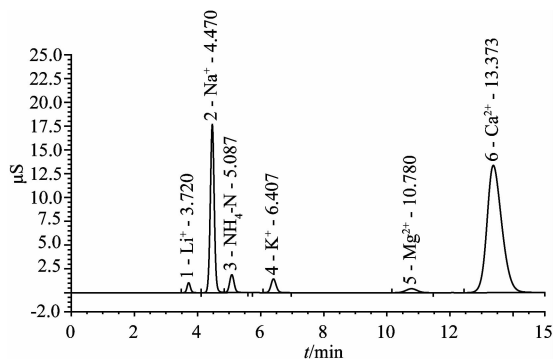


图2 水中锂离子、钠离子、氨氮、钾离子、镁离子、钙离子离子色谱图

Figure 2 Chromatogram of Li^+ , Na^+ , $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} mixture solution

线性关系, 线性方程和相关系数分别为 $y = 2.2557x - 0.0042$ 和 $y = 0.5632x - 0.0071$, $r = 0.9997$ 和 0.9994 。

2.3 方法的最低检出限

选取 1.0 mg/L 浓度的氨氮标准溶液, 进样测定其峰高, 按计量检定规程 JJG 823—1993 离子色谱仪^[12]的最小检出浓度计算公式来计算。该法氨氮最低检出浓度为 0.002 mg/L。同样选取 0.1 和 1.0 mg/L 浓度的亚硝酸盐氮和硝酸盐氮标准溶液进样, 通过计算, 亚硝酸盐氮的检出浓度为 0.002 mg/L, 硝酸盐氮的检出浓度为 0.001 mg/L。

2.4 精密度试验

取 0.1 mg/L 的氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐的标准溶液, 分别连续进样 6 次进行分析, 计算 3 种阴离子的保留时间和峰面积, 测定结果见表 1。

2.5 方法的回收率与相对标准偏差

选用市售纯净水作为空白基质, 分别以 0.1、1.0、2.0 mg/L; 0.01、0.05、0.1 mg/L; 0.5、1.0、

表1 精密度测定结果(RSD/%)

Table 1 The results of precision

被测离子	保留时间	峰面积
氨氮	0.03	1.2
亚硝酸盐氮	0.03	1.8
硝酸盐	0.05	1.9

2.0 mg/L的水平添加氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮,按本方法进行加标回收试验,每个水平的加标样品分别重复试验6次,结果见表2。3个加标水平的平均回收率为89.6%~101.5%,RSD为5.7%~8.0%,方法显示了较好的准确度与精密度。

表2 样品回收率测定结果

Table 2 The results of recoveries

被测离子	添加浓度/(mg/L)	回收率/%	RSD/%
氨氮	0.1	101.5	8.0
	1.0	99.6	6.4
	2.0	94.5	5.7
亚硝酸盐氮	0.01	96.3	6.8
	0.05	89.6	5.8
	0.1	97.5	6.6
硝酸盐	0.5	92.7	7.4
	1.0	96.8	7.1
	2.0	98.0	6.4

2.6 干扰及消除

测定亚硝酸盐氮和硝酸盐氮时,Cl⁻离子浓度较大时会对NO₂⁻离子造成影响,可采用OnGuard Ag/H柱除去Cl⁻离子后进行测定,试验表明该法可有效消除Cl⁻离子对NO₂⁻离子的干扰。图3为经过OnGuard Ag/H柱处理后的离子色谱图,可发现经过处理后Cl⁻离子被消除,同为卤素的Br⁻离子也被消除。

3 结论

本研究建立了饮用水中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮3种含氮物质的检测方法。阴、阳离子两套分析系统在同一台离子色谱仪中,使用一个工作站软件,同时进行分析,样品经采样过滤后直接进样即可,方法简便、高效、灵敏、准确。此方法使用试剂、简单量少。使用淋洗液自动生成器,只用纯水即可产生淋洗液,相比传统的检测方法,避免了有

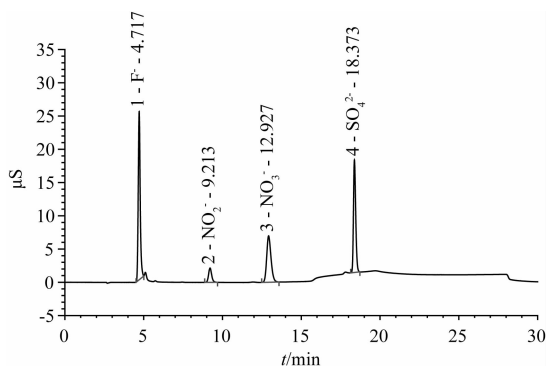


图3 经OnGuard Ag/H柱处理后的离子色谱图

Figure 3 Chromatogram of mixture solution treated by OnGuard Ag/H SPE

毒试剂的使用,有效地减少了二次污染环境的问题,获得了满意的结果。

参考文献

- [1] 陶佳,张武. 水环境中氨氮的两种检测方法的比对研究[J]. 科技生活,2011(7):196-176.
- [2] 环境保护部科技标准司. HJ 535—2009 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [3] 国家环境保护总局科技标准司. HJ/T 195—2005 水质氨氮的测定气相分子吸收光谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2005.
- [4] 李万霞,冯洁频,冯佳和,等. 流动注射-分光光度法测定环境水样中的氨氮[J]. 绿色科技,2011(11):108-109.
- [5] 杨铠齐. 氨氮的测定蒸馏中和滴定法与纳氏试剂分光光度法的比较[J]. 汕头科技,2011(4):48-50.
- [6] 陈凤凰,袁菊,郭道俊,等. 水杨酸钠-次氯酸钠流动注射分析法测定水中的氨氮含量[J]. 分析仪器,2008,(2):28-30.
- [7] 张富强,李守文,李巧欣,等. 对水中亚硝酸盐含量测定的探讨[J]. 青海科技,2011(4):87-88.
- [8] 武和平. 饮用水中亚硝酸盐气相色谱测定法[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(6):712-713.
- [9] ASTM. D 4327-97 Standard test method for anions in water by chemically suppressed ion chromatography[S]. <http://www.tsinfo.js.cn/inquiry/96tdetails.aspx?A100=ASTM%20D4327-2003>.
- [10] 谢建华,刘海静,王爱武. 浅析氨氮、总氮、三氮转化及氨氮在水污染评价及控制中的作用[J]. 内蒙古水利,2011(5):34-36.
- [11] 周伟峰,侯亚明,赵长民. 离子色谱法测定水质样品中氨氮的研究[J]. 河南科学,2006,24(2):205-207.
- [12] 国家标准物质研究中心. JJG 823—1993 离子色谱仪[S]. 北京:中国计量出版社,1993.