文章编号：1006-3617(2012)01-0034-03　　中图分类号：R115　　文献标志码：B

【实验方法】

# 在线渗析－离子色谱法测定医疗机构污水中的铵氮

王永根，陈淑莎，王剑波

**摘要：**［目的］建立一种简便、快速分析医疗机构污水中铵氮的离子色谱测定方法。［方法］取一定量的水样用超纯水稀释定容后，通过在线渗析技术对试样溶液进行前处理并直接进行分析。［结果］铵氮在0.20~20 mg/L内具有良好的线性，相关系数（$r$）>0.999 9，方法的检出限$NH_4^+$-N为0.018 mg/L，相对标准偏差（*RSD*）<3.0%，加标回收率为96.2%~100.1%。［结论］在线渗析的前处理方法能有效去除复杂水样中的有机等干扰物，较好地净化试样溶液，该方法用于医疗机构污水中铵氮测定，快速简便，结果令人满意。

**关键词：**在线渗析；离子色谱法；医疗机构污水；铵氮

**Determination of Ammonium Nitrogen in Medical Organization Sewage by On-line Dialysis with Ion Chromatography**

*WANG Yong-gen, CHEN Shu-sha, WANG Jian-bo (Department of Laboratory, Pinghu Center for Disease Control and Prevention, Pinghu, Zhejiang* 314200, *China*)　*· The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.*

**Abstract:**［Objective］To establish an ion chromatography method for the simple and rapid analysis of ammonium nitrogen in medical organization sewage.［Methods］After a certain amount of samples diluted to volume with ultrapure water, on-line dialysis was developed for the solution pretreatment.［Results］The linear range of this method was 0.20-20 mg/L with the correlation coefficient $r$>0.999 9. The detection limit of $NH_4^+$-N was 0.018 mg/L, the relative standard deviation (*RSD*) was less than 3.0%, and the recovery was between 96.2% and 100.1%.［Conclusion］The on-line dialysis pretreatment can effectively eliminate organic and other interfering substances to purify the samples. It is a quick and simple method to determine the ammonium nitrogen in medical organization sewage.

**Key Words:** on-line dialysis; ion chromatography; medical organization sewage; ammonium nitrogen

医疗机构污水指医疗机构门诊、病房、手术室、各类检验室、病理解剖室、放射室、洗衣房、太平间等处排出的诊疗、生活及粪便污水。当医疗机构其他污水与上述污水混合排出时一律视为医疗机构污水。由于医疗机构污水对生活环境和人体健康的危害性很大，国家制定了《医疗机构水污染物排放标准》（GB 18466—2005）[1]，要求医疗机构污水消毒和处理达标后排放。加强对医疗机构污水排放的控制和管理，是预防和控制传染病的发生和流行，保障人体健康，维护良好的生态环境的重要举措。铵氮是水污染物排放指标中的一项，其测定方法为蒸馏和滴定法[2]、纳氏试剂比色法[3]。由于经消毒和处理后的医疗机构污水成分复杂，为保证测定结果的准确性，方法中的前者需要蒸馏测定，但水样中大量存在的尿素、挥发性胺、氯胺等可使测定结果产生正干扰；后者需要对水样中悬浮物、余氯、钙、镁等金属离子、硫化物和有机物等进行多项预处理，步骤繁杂。当水样pH和温度一定时，铵氮能定量反映氨氮。对铵的分析是离子色谱法对阳离子分析的突出贡献[4]，但离子色谱法也需要对样品净化处理，直接进行污水样品的分析尚未见报道。本项目拟结合在线渗析样品的前处理技术，运用离子色谱法直接测定医疗机构污水中铵氮。本文报道该项研究结果。

［基金项目］平湖市科技局科研课题项目（编号：2010-53）

［作者简介］王永根（1965—），男，大学本科，副主任技师；研究方向：卫生检测；E-mail：yonggenwang@sina.com

［作者单位］平湖市疾病预防控制中心检验科，浙江 平湖 314200

## 1　材料与方法

### 1.1　仪器与试剂

861精密型离子色谱仪（瑞士万通中国有限公司）；863精密型离子色谱自动进样系统（瑞士万通中国有限公司）；电导检测器；IC Net 2.3工作站。超纯水：电阻率为18.2 MΩ·cm（25℃）；铵氮标准溶液（购自上海市计量测试技术研究院，1 000 mg/L，用时10倍稀释）；吡啶二羧酸（分析纯）；硝酸（优级纯）。

### 1.2　色谱实验条件

色谱柱：Metrosep C 2-150柱；淋洗液：吡啶二羧酸（0.75 mmol/L）－硝酸（2.0 mmol/L）的超纯水溶液；进样体积：20 μL；流速：1.0 mL/min；在线渗析12 min后测定。

### 1.3　实验方法

样品用超纯水适当稀释后直接经过在线渗析单元，自动分析。根据所得峰面积在标准曲线上查得样品溶液中铵氮（$NH_4^+$-N）的含量。样品来自市中医院、妇幼保健所、红十字会医院污水处理系统的定期检测委托样品。

### 1.4　标准曲线的制作

分别取铵氮标准溶液用超纯水稀释成浓度为：0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、20.0 mg/L的标准系列，经过在线渗析单

元后，自动进行标准曲线的测定，以色谱峰面积 $A$（μS/cm）对离子的质量浓度 $\hat{C}$（mg/L）进行线性回归。

## 2　结果

### 2.1　色谱实验条件的选择

**2.1.1　色谱柱的选择**　柱子的选择主要考虑分离容量、分析时间、重现性、工作寿命和成本等因素。在万通阳离子柱中，选择 Metrosep C 2-150 柱，该柱子具有较佳的 $Na^+/NH_4^+$ 分离效能、较大的浓度差异、较低的检测限和分离较快速的特点。

**2.1.2　淋洗液的选择及其浓度和流速的确定**　有效分离各离子是准确分析的重要前提。在选定柱子后，淋洗液的选择及其浓度和流速的确定是提高分离效果的关键。常用的阳离子淋洗液有酒石酸、甲基磺酸、吡啶二羧酸、硝酸、盐酸等。对于淋洗液，通常其浓度增大，溶质保留值减小；淋洗液流速过大可造成基线不稳定，灵敏度下降，对分离效果产生影响，同时过大的流速使系统的压力增加而对柱子不利。本项目参照色谱柱子生产商提供的常用淋洗液（吡啶二羧酸－硝酸、酒石酸－吡啶二羧酸和硝酸）进行比较实验，结果以吡啶二羧酸（0.75 mmol/L）－硝酸（2.0 mmol/L）作淋洗液、流速为 1.0 mL/min，测定时具有较好的 $Na^+/NH_4^+$ 分离度和较高的信号响应值。

**2.1.3　在线渗析技术**　本实验采用瑞士万通离子色谱仪专用配套装置—在线渗析模块，分析一个试样的时间小于 20 min，分析效率明显提高。

在线渗析主要工作步骤为：①渗析池淋洗。渗析池中有一张多孔薄膜，薄膜将样品液和接受液分开。通过对同一样品连续渗析进样，实验结果表明渗析效率在分析约 60 次医院污水样品后需更换渗析膜。②渗析。接通样品制备阀门，样品液连续通过渗析池，同时接受液在密闭的循环通道中保持静止。在此情况下，被测离子会穿过渗析膜扩散。扩散动力来自渗析膜两边的浓度差，样品液中的离子浓度和接受液中的离子浓度最终达到平衡，即两边等浓度。本实验以 1.0 mg/L $NH_4^+$-N 对比了 4、6、8、10、12、14 min 渗析时间的渗析效率，得到的峰面积和渗析时间的关系如图 1。本实验选定的渗析时间为 12 min。③转移。渗析后需要用蠕动泵将在线制备的样品从渗析池转移至定量环。最佳样品转移时间会受到蠕动泵流速以及渗析池至定量环间距离的影响。固定渗析时间 12 min，用 1.0 mg/L $NH_4^+$-N 测定，改变不同的转移时间测定峰面积。峰面积和转移时间的实验结果如图 2。本实验条件下最佳转移时间为 0.6 min。④进样。一旦纯净的样品充满进样环，仪器便自动注射样品并开始色谱分析。

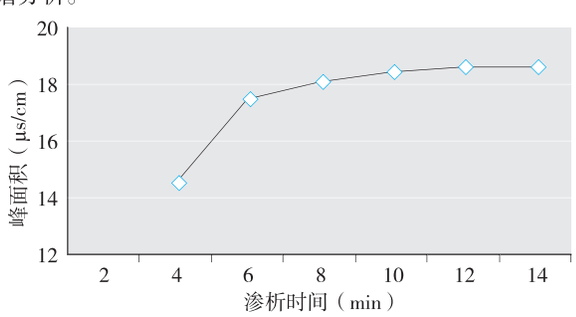


**图 1　峰面积和渗析时间的关系**

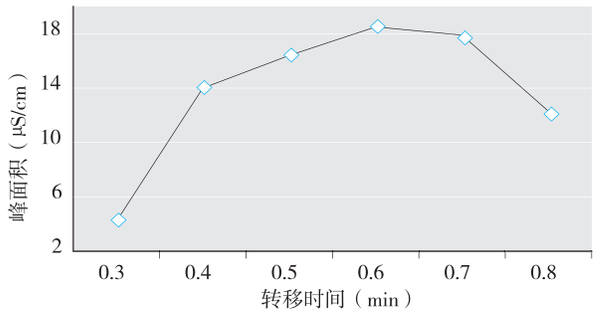


**图 2　峰面积和转移时间的关系**

### 2.2　工作曲线的绘制

分别用超纯水配制 $NH_4^+$-N 浓度为 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00、20.00 mg/L 的标准系列，从低浓度到高浓度对标样进行测定，通过软件积分计算得出浓度（$\hat{C}$）与峰面积（$A$）间的工作曲线和线性相关系数 $\hat{C}$=19.50$A$+0.3468，$r$=0.99993，见图 3。

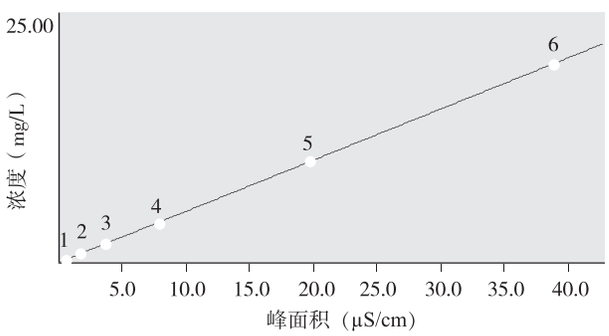


**图 3　$NH_4^+$-N 工作曲线**

### 2.3　样品分析

将样品色谱图与标样色谱图进行比较，根据保留时间进行定性分析，并依据峰面积由工作曲线计算出样品中 $NH_4^+$-N 的含量。若样品中 $NH_4^+$-N 浓度过高可用超纯水稀释后进行测定，使被测组分浓度在曲线范围内。同时对水样选择高、中、低三个浓度进行加标回收试验和精密度测试，测定结果见表 1。图 4 为医院污水样品用超纯水 10 倍稀释后的离子色谱图。由图 4 可见，高浓度的 $Na^+$ 是 $NH_4^+$-N 测定中的主要干扰因素，但在经过适当稀释和优化测定条件后，$Na^+/NH_4^+$ 即得到较好地分离。

### 2.4　方法检出限

方法检出限计算公式：DL=（3 × N/H）× C[5]。式中：DL—方法检出限（mg/L）；N—噪声（μS/cm）；H—峰高（μS/cm）；C—峰高 H 所对应的浓度（mg/L）。基线噪声测定在 0.5 min 内为 0.01 μS/cm，见图 5。测得方法的检出限为 0.018 mg/L，见表 2。以方法检出限 4 倍计算 $NH_4^+$-N 的测定下限为 0.072 mg/L。

**表 1　医院污水样品中 $NH_4^+$-N 的含量（$n$=6）**

| 本底值（mg/L） | 加标量（mg/L） | 平均加标回收率（%） | *RSD*（%） | 样品 $NH_4^+$-N 含量（mg/L） |
|---|---|---|---|---|
| 3.087（10 倍稀释） | 1.00 | 97.7（96.2~98.5） | 2.3 | 30.87 |
| | 3.00 | 98.2（97.6~99.2） | 1.9 | |
| | 6.00 | 98.6（98.2~100.1） | 1.5 | |

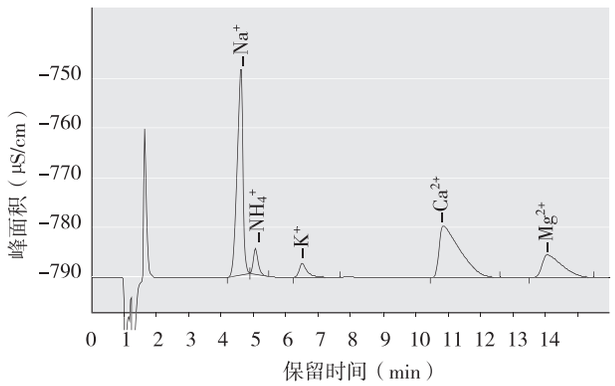


**图 4　医院污水稀释 10 倍后的色谱图**

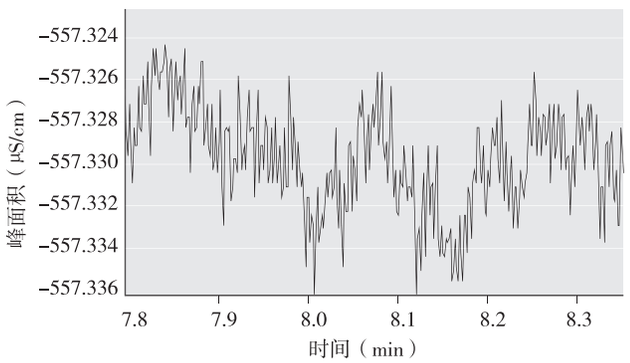


**图 5　阳离子分析时的基线噪声**

**表 2　方法的检出限**

| 基线噪声 N（μS/cm） | 峰高 H（μS/cm） | 浓度 C（mg/L） | 检出限 DL（mg/L） |
|---|---|---|---|
| 0.01 | 1.65 | 1.00 | 0.018 |

## 3　讨论

在线渗析样品前处理技术是基于渗透膜的被动渗析原理，在净化复杂试样时，无需化学试剂对试样溶液进行处理，而是直接对试样溶液进行自动的在线渗析处理。其工作原理是渗析池中有一张多孔薄膜，只有一定大小的离子或分子才能通过这层薄膜，薄膜将样品液和接受液分开。当渗析进行时，样品溶液通过自动进样器上蠕动泵，使样品溶液以一恒定的流速通过渗析池，与此同时，渗析单元中的接收液蠕动泵向渗析池及样品接收池中注满纯净水后随即停止，样品溶液即开始渗析。由于渗析池具有池体积小、渗析膜渗析面积大以及采用了试样连续流动和停止流动接收技术，不仅能快速地使样品中的离子浓度和接收液的离子浓度最终达到平衡，还能有效提高渗析膜的使用寿命。在线渗析技术能有效去除试样中复杂的有机物和颗粒物，避免化学试剂对试样处理时带来的污染，同时可防止试样溶液中待测离子的损失，从而大大简化样品的前处理，并使分离柱子、泵甚至检测器得到有效的保护。

本项目采用上述水样前处理技术，结合自动进样系统，用离子色谱法对医疗机构污水中阳离子——铵测定进行了研究，该方法对同一样品用高、中、低三个不同浓度作加标回收试验，回收率在 96.2%~100.1% 间，方法具有较高的准确度；同时对上述高、中、低三个不同浓度进行精密度试验，*RSD*（%）分别为 1.5、2.1、2.3，方法具有良好的重现性；方法的检出限达 0.018 mg/L，优于文献[ 2 ]的 0.025 mg/L 和文献[ 3 ]的 0.2 mg/L 检出限，且可避免因大量使用纳氏试剂可能对人体的伤害和对环境的污染。该方法省去文献[ 2-3 ]中繁琐的样品前处理步骤，还能使整个测定过程环保、操作大为简化、快速，实现试样预处理和检测过程的自动化。在线渗析－离子色谱法应用于医疗机构污水中的铵氮含量分析测定，方法简便，线性关系良好，回收率高，重现性好，结果令人满意。

（志谢：感谢瑞士万通中国有限公司上海公司费栋老师的指导。）

**·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。**

**参考文献：**

[ 1 ]国家环境保护总局. GB 18466—2005 医疗机构水污染物排放标准[ S ]. 北京：中国环境科学出版社，2005.

[ 2 ]环境保护部. 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，2010.

[ 3 ]环境保护部. HJ 537—2009 水质 氨氮的测定 蒸馏－中和滴定法[ S ]. 北京：中国环境科学出版社，2010.

[ 4 ]牟世芬，刘克纳，丁晓静. 离子色谱方法及应用[ M ]. 北京：化学工业出版社，2004：5.

[ 5 ]张萍. 英蓝渗析—离子色谱法分析奶粉中的硝酸盐、亚硝酸盐[ J ]. 中国卫生检验杂志，2008，18（12）：2582-2584.

（**收稿日期**：2011-04-07）

（英文编审：黄建权；编辑：郭薇薇；校对：徐新春）

【告知栏】

## 欢迎登录《环境与健康展望》（中文版）网页

为方便广大读者第一时间阅读《环境与健康展望》（中文版）的最新文章，现已推出网络版，您登录 http：//www.cehp.niehs.nih.gov 即可实现轻松阅读。