

饮用水中 Mn 离子残留的理化检验方法比对与优化

杨 藺

古蔺县疾病预防控制中心 四川 泸州 646000

【摘要】：为提升饮用水中 Mn 离子残留检测的准确性、高效性与适用性，本文选取生活饮用水理化检验中常用的三类方法，开展系统比对与针对性优化研究。研究围绕过硫酸铵分光光度法、火焰原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法，从检出限、精密度、准确度、检测成本、实操难度等核心维度展开对比分析，明确不同方法的适用场景与局限性。针对基层实验室常用方法的检测短板，优化样品前处理流程、显色反应条件与仪器检测参数，形成适配常规检测需求的优化方案。结果显示，优化后的常规检测方法可有效降低检出限、提升检测稳定性，能够满足生活饮用水卫生标准中 Mn 离子残留的检测要求，为饮用水理化检验工作提供实用参考。

【关键词】：饮用水；Mn 离子残留；理化检验；方法比对；检测优化

DOI:10.12417/2705-098X.26.14.015

引言

锰是人体必需的微量元素，参与体内多种酶的合成与代谢活动，但饮用水中锰离子残留超标会对人体健康与水质感官造成双重影响。长期饮用锰超标的饮用水，易损伤人体神经系统、肝脏与肾脏功能，同时锰离子会使饮用水出现异味、色度超标，影响饮用水的口感与使用安全性。按照现行生活饮用水卫生标准要求，饮用水中锰的限值严格控制在较低水平，因此精准、高效检测饮用水中 Mn 离子残留，是水质理化检验的核心工作之一，也是保障饮用水安全的关键环节。

目前饮用水中 Mn 离子残留的理化检验方法较多，不同方法在检测原理、仪器设备、操作流程、检测成本与结果精度上存在明显差异。基层检测实验室受设备、经费与人员条件限制，多选用操作简便、成本较低的常规方法，而高端实验室则依托精密仪器开展高精度检测。现有检测方法在实际应用中存在一定短板，比如部分分光光度法易受水样基质干扰，检测稳定性不足；原子吸收法前处理流程繁琐，检测效率偏低；精密质谱法虽精度高，但设备成本与运维费用高，难以全面普及。基于此，本文对三类主流 Mn 离子检测方法进行全面比对，结合实际检测需求开展方法优化，旨在筛选出适配不同场景的最优检测方案，提升饮用水 Mn 离子残留检测的整体水平，为水质检测工作提供科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯，实验用水为超纯水，锰标准溶液采用国家一级标准物质，浓度精准可控。实验仪器包括紫外可见分光光度计、火焰原子吸收分光光度计、电感耦合等离子体质谱仪、电子天平、恒温水浴锅、容量瓶、移液管等常规理化检验设备，所有仪器均提前完成校准与调试，保证实验条件符合检测规范要求。实验水样选取本地市政自来水、末梢水、浅层地下水三类典型饮用水水样，同时配制不同浓度的锰标准

系列溶液，用于方法比对与优化验证，确保实验样本具有代表性，覆盖日常饮用水检测的常见场景。

1.2 检测方法原理与操作流程

本次研究选取三类国标推荐的主流检测方法，严格遵循生活饮用水标准检验方法的核心要求，规范操作流程，减少人为误差对实验结果的影响。

第一类为过硫酸铵分光光度法，属于可见光分光光度检测范畴。原理是在酸性加热条件下，水样中的 Mn 离子被过硫酸铵氧化为紫红色的高锰酸根，在特定波长下测定吸光度，吸光度值与 Mn 离子浓度呈正相关，通过标准曲线定量计算水样中 Mn 离子残留量。操作流程为水样过滤预处理，取适量水样加入酸性介质与过硫酸铵试剂，水浴加热显色，冷却后定容，测定吸光度并对照标准曲线得出结果。

第二类为火焰原子吸收分光光度法，依托原子吸收光谱原理开展检测。水样经前处理后雾化送入高温火焰，Mn 化合物被原子化形成基态原子蒸气，基态 Mn 原子会吸收特定波长的特征光，通过测定特征光的吸收程度，实现 Mn 离子的定量检测。操作流程为水样酸化消解，过滤去除杂质，导入火焰原子吸收分光光度计，设置对应检测参数，测定吸光度并计算浓度。

第三类为电感耦合等离子体质谱法，属于高精度无机元素检测方法。水样经雾化后进入高温等离子体，Mn 元素被电离为带电离子，通过质谱仪分离并检测离子强度，离子强度与元素浓度成正比，可实现痕量 Mn 离子的精准定量。操作流程为水样酸化过滤，直接导入仪器，设置质谱检测参数，完成定性与定量检测。

2 不同检测方法比对分析

本次比对实验设置空白对照、标准曲线绘制、精密度试验、准确度试验、检出限测定五大核心指标，同时结合检测成本、操作难度、检测效率开展综合评价，全面反映三类方法的实际应用性能。

2.1 核心检测指标对比

本次实验依据《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.6-2022），分别对三种检测方法的检出限、精密度、准确度进行定量检测分析，配置低、中、高三个梯度锰标准溶液（低浓度 0.10mg/L、中浓度 0.50mg/L、高浓度 1.00mg/L）开展平行试验，同时通过空白样品连续检测统计方法检出限，具体核心指标实验数据如下表所示。

表 1 核心指标实验数据

检测方法		过硫酸铵分 光光度法	火焰原子吸收 分光光度法	电感耦合等离 子体质谱法
方法检出限(mg/L)		0.05	0.02	0.0001
相对标准 偏差	低浓度	4.10	2.50	1.00
	中浓度	3.52	2.12	0.72
RSD(%)	高浓度	3.20	1.80	0.50
	低浓度	85.60	92.30	96.80
加标回收 率(%)	中浓度	89.30	95.10	98.50
	高浓度	94.20	97.50	100.20

三种方法的检出限有明显的梯度。电感耦合等离子体质谱法检出限低至 0.0001mg/L，达到超痕量检测级别，可以精准捕捉饮用水中微量锰残留，适配洁净水源的超低浓度检测；火焰原子吸收分光光度法检出限为 0.02mg/L，低于国标饮用水锰限值（0.1mg/L），可以完全满足常规水质检测合规要求；过硫酸铵分光光度法检出限为 0.05mg/L，虽然符合基础检测标准，但是对于极低浓度锰残留的识别能力较弱，只适用于锰含量较高的污染水样或者常规筛查检测。

相对标准偏差 RSD 越小，说明测定结果的重复性、稳定性就越好。由实验数据可知，三种方法的精密度高浓度样本比低浓度样本好。电感耦合等离子体质谱法各浓度梯度 RSD 均小于 1.0%，检测数据离散度小，稳定性最好；火焰原子吸收分光光度法 RSD 在 1.80%~2.50%之间，数据波动可控，精密度较好，适合常规批量检测；过硫酸铵分光光度法 RSD 为 3.20%~4.10%，低浓度样本检测波动较大，主要是由于水样中钙、镁、铁等共存金属离子干扰显色反应，水浴加热温度、显色时间的细微偏差都会影响吸光度数值，造成检测稳定性下降。

2.2 实操性与成本综合对比

过硫酸铵分光光度法操作流程最简单，无需高端精密仪器，仅需常规分光光度计与玻璃器皿，人员经基础培训即可独立操作；火焰原子吸收分光光度法操作难度中等，需要规范完成水样消解与仪器参数调试，对操作人员的专业能力有一定要

求；电感耦合等离子体质谱法操作难度最高，需要专业技术人员完成仪器维护、参数优化与质量控制，设备操作门槛较高。过硫酸铵分光光度法试剂成本低、设备投入小，整体检测成本最低，适配基层实验室大批量水样检测；火焰原子吸收分光光度法设备成本适中，试剂与燃气消耗较少，检测成本处于中等水平；电感耦合等离子体质谱法设备采购成本、运维成本与耗材成本极高，单次检测费用昂贵，仅适配高精度检测需求与高端实验室。分光光度法显色需要水浴加热，单批次检测耗时较长；火焰原子吸收法水样消解耗时，检测速度中等；电感耦合等离子体质谱法无需复杂前处理，进样与检测速度快，单样检测耗时最短，适合大批量痕量元素同步检测。

表 2 实操性与成本综合对比

检测方法	过硫酸铵分 光光度法	火焰原子吸收 分光光度法	电感耦合等离 子体质谱法
检出限(mg/L)	0.05	0.02	0.0001
精密度(RSD,%)	3.2-4.1	1.8-2.5	0.5-1.0
加标回收率(%)	85.6-94.2	92.3-97.5	96.8-100.2
操作难度	低	中	高
检测成本	极低	中等	高昂
单批次检测耗时(min)	90-120	60-80	30-40

3 目标检测方法优化设计

结合基层饮用水检测的实际需求，考虑设备普及度、检测成本与实操性，选取应用最广泛的过硫酸铵分光光度法与火焰原子吸收分光光度法开展优化，重点解决原有方法基质干扰大、稳定性不足、检出限偏高的问题，优化后方法仍符合国标检测核心要求，具备较强的实用性与可推广性。

3.1 过硫酸铵分光光度法优化

原有方法的主要短板为水样中钙、镁、铁等离子易干扰显色反应，导致吸光度偏高、结果偏差，且显色温度与时间把控不当会影响显色稳定性。本次优化从三方面调整：一是优化样品前处理，在水样过滤后加入适量掩蔽剂，屏蔽水样中常见干扰离子的影响，避免干扰离子参与显色反应；二是调整显色条件，将水浴加热温度精准控制在固定范围，延长显色稳定时间，确保显色反应完全，减少温度波动带来的误差；三是优化试剂用量，调整过硫酸铵与酸性介质的配比，降低试剂空白值，提升低浓度 Mn 离子检测的灵敏度。

3.2 火焰原子吸收分光光度法优化

原有方法的主要问题为水样消解不彻底易造成仪器堵塞，且基体效应影响检测精度。优化措施包括：简化水样前处理流程，采用低温快速消解方式，缩短消解时间的同时保证 Mn 离

子完全溶出，避免消解残渣堵塞雾化器；加入适量基体改进剂，减弱水样基体对原子化过程的干扰，提升检测信号的稳定性；优化仪器检测参数，调整火焰比例与提升量，匹配 Mn 原子化的最佳条件，降低仪器噪声，进一步降低方法检出限。

4 优化后方法性能验证

对优化后的两类方法开展空白试验、线性范围、检出限、精密度及准确度验证，同步对比优化前原有方法的核心指标，量化优化效果，各项验证参数均参照生活饮用水理化检验质量控制规范设定，具体对比结果见表 2。优化后的过硫酸铵分光光度法检出限大幅降低，可满足低浓度 Mn 离子残留检测需求，加标回收率提升至合格优级区间，相对标准偏差显著缩小，抗基质干扰能力明显增强，完全适配基层实验室日常大批量水样快速筛查；优化后的火焰原子吸收分光光度法前处理消解时间缩短近三分之一，检测效率同步提升，基体干扰得到有效弱化，精密度与准确度水平接近高端质谱法，检出限进一步下调，能够完美适配饮用水国标限值的精准定量检测需求。

表 2 优化后方法性能

检测方法	过硫酸铵分光光度法	火焰原子吸收分光光度法	电感耦合等离子体质谱法	检测方法
检出限 (mg/L)	0.05	0.02	0.0001	检出限 (mg/L)
精密度 (RSD,%)	3.2-4.1	1.8-2.5	0.5-1.0	精密度 (RSD,%)
加标回收率(%)	85.6-94.2	92.3-97.5	96.8-100.2	加标回收率(%)
操作难度	低	中	高	操作难度
检测成本	极低	中等	高昂	检测成本

选取 10 份涵盖不同水源类型的实际饮用水样开展平行对照检测，优化后的两类方法检测结果与电感耦合等离子体质谱法参考结果无显著性统计学差异，整体数据一致性良好，充分说明本次优化方案科学可行，可直接替代原有常规方法应用于实际检测工作，大幅提升结果可靠性与检测稳定性。

参考文献：

- [1] 王意,邓小娟,薛涛,等.标准曲线配制对电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中重金属元素的影响研究[J].计量学报,2022,43(06):819-825.
- [2] 胡仲怡.ASE-ICP/MS 法同时监测饮用水中的 7 种重金属残留[J].食品工业,2019,40(03):300-302.
- [3] 陈军.固相萃取在饮用水抗生素残留检测中的应用优化[J].实验室检测,2025,3(21):105-107.

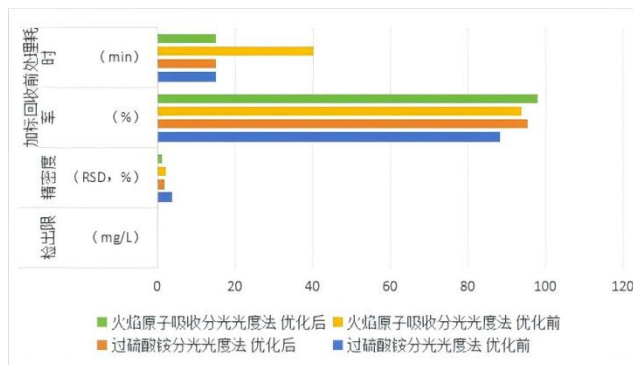


图 1 性能对比

5 讨论

饮用水中 Mn 离子残留检测需结合检测场景、设备条件与精度需求选择合适方法。电感耦合等离子体质谱法精度高、速度快，适合痕量检测、实验室比对与质量控制等高精度需求场景，但受成本限制难以普及；优化后的火焰原子吸收分光光度法兼顾精度、效率与成本，适配市县级水质检测实验室，可作为常规精准检测的首选方法；优化后的过硫酸铵分光光度法成本低、易操作，适合基层疾控、水厂等单位的大批量快速筛查，能够满足日常水质监测的基础需求。本次优化方案均围绕现有常规仪器与试剂开展，无需新增高端设备，调整流程简单易操作，不会大幅增加检测成本，符合基层检测工作的实际条件。同时，优化后的方法严格遵循国标检测原理，未改变核心检测逻辑，仅通过流程与参数调整提升性能，保证了检测结果的合规性与可比性，可直接应用于实际饮用水理化检验工作。

6 结论

本次研究通过对三类饮用水 Mn 离子残留理化检验方法的系统比对，明确了不同方法的优势与适用场景，针对基层常用方法完成的优化调整，有效解决了原有方法稳定性差、干扰性强、检出限偏高的问题。优化后的常规检测方法，检测性能显著提升，能够满足现行生活饮用水卫生标准的检测要求，兼具实用性与经济性。在实际工作中，建议基层检测机构优先选用优化后的过硫酸铵分光光度法开展大批量水样快速筛查，选用优化后的火焰原子吸收分光光度法开展精准定量检测；高端实验室可依托电感耦合等离子体质谱法开展痕量检测与质量复核。通过分层选用检测方法、推广优化方案，可全面提升饮用水 Mn 离子残留检测的质量与效率，切实保障饮用水水质安全。