

离心法应用于高浊度地表水中氨氮测定预处理过程中的方法

陈俊, 魏蔚, 尹小红, 徐榕
(阜宁县环境监测站, 江苏 阜宁 224400)

摘要:比较多种预处理方法去除浊度对地表水氨氮测定的影响,结果表明在测定高浊度地表水氨氮的过程中,采用离心法可较好地去除悬浮物对水样测定的干扰。较清水样用比色前离心方法,对于较浑浊的水样用絮凝沉淀结合比色前离心方法,可明显去除浊度的干扰,得到稳定的氨氮数值。2种方法的准确度和精密度均满足质控要求。

关键词:氨氮;浊度;预处理;离心;比色

中图分类号:O658.6⁺;X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2015)06-0000-00

Methodological Investigation on the Application of Centrifugation during the Pretreatment Step of Ammonia Nitrogen Determination in High Turbidity Surface Water

CHEN Jun, WEI Wei, YIN Xiao-hong, XU Rong

(Funing Environmental Monitoring Station, Funing, Jiangsu 224400, China)

Abstract: By comparing the efficiencies of various pretreatment methods in removing the turbidity effect on the determination of ammonia nitrogen in high turbidity surface water, it was found that centrifugation could fairly reduce interferences of the suspended substance. For clear water samples, centrifugation before colorimetric measurement can effectively remove the turbidity interference, and for water samples with high turbidity, it is more effective to combine flocculation precipitation with centrifugation before colorimetric measurements. These two pretreatment methods show high accuracy and precision that comply with quality control.

Key words: Ammonia nitrogen; Turbidity; Pretreatment; Centrifugation; Colorimetry

氨氮是地表水中主要污染物之一,其测定方法有纳氏试剂比色法、气相分子吸收法、苯酚-次氯酸盐(或水杨酸-次氯酸盐)比色法和电极法等^[1]。纳氏试剂分光光度法操作简便、灵敏度高,其测定地表水中氨氮,对于含有悬浮物、余氯、钙镁离子、硫化物和有机物的水样,需进行预处理。用硫代硫酸钠可去除余氯,用酒石酸钾钠可消除钙镁离子的干扰,文献[2]中列出絮凝沉淀法、蒸馏法2种水样预处理方法消除悬浮物对测定结果的影响。上述2种预处理方法,在实际操作过程中存在以下几方面问题:第一,饮用水源水样氨氮浓度值低,采用蒸馏法预处理,虽可得到清澈待测样,但加标回收率低,难以落在质控范围内;第二,饮用水源水站比对时,经水站格栅过滤后的清澈水样,加入酒石酸钾钠和纳氏试剂后,清澈水样逐渐浑浊,透光率较低,干扰测定;第三,采用絮凝沉淀法预处理,水

样加絮凝沉淀剂后,沉淀速度快但容易分层不清,上层液呈白色浑浊,需经滤纸过滤,使测得值偏大;第四,水样经离心或经絮凝沉淀后离心,得到较清待测样,加入酒石酸钾钠和纳氏试剂后,随着显色时间的延长,水样出现反浑现象。选择合适的预处理方法,减轻浊度对水中氨氮准确测定的影响十分必要。

1 常用预处理方法

针对采集的通榆河、灌溉渠、射阳河的水样,采用多种预处理方法,分别对同一水样进行分析^[3-4]。

(1) 静置不同时间取上清液作试份测氨氮值;

收稿日期:2014-10-24;修订日期:2015-06-10

作者简介:陈俊(1976—),女,工程师,本科,从事环境监测相关工作。

(2) 稀释后,取上清液作试份测氨氮值;

(3) 水样经离心机离心分离后取适量水样作试份测氨氮值;

(4) 经絮凝沉淀后取上清液作试份测氨氮值;

(5) 水样经絮凝沉淀后再用中速滤纸过滤,取过滤液作试份测氨氮值;

(6) 预蒸馏后取适量馏出液作试份测氨氮值;

(7) 较清水样不作预处理,直接加酒石酸钾钠和纳氏试剂显色,将待测样经离心分离后测氨氮值;

(8) 水样经絮凝沉淀后,加入酒石酸钾钠和纳氏试剂显色,将待测样经离心分离后测氨氮值。

1.1 不同预处理方法的操作比较

静置法可有效去除水样浊度,且去浊效果与静置时间成正比,但测定氨氮过程中,加入显色剂后,水样又逐渐出现浑浊现象,导致无法在分光光度计上读数,因此适用性不高;稀释法虽降低了水样浊度,但同时降低了水样浓度,且地表水本身氨氮浓度偏低,容易造成结果误差较大,在后续实验中也无法读取吸光度;水样离心法能够得到较清澈的水样,但加入酒石酸钾钠和显色剂显色 3~5 min 后,

水样渐渐呈现颗粒状微小悬浮物,无法在仪器上准确读出数值;絮凝沉淀去浊明显,但絮凝过程受 pH 值影响较大,而且随着显色时间的延长会出现反浑现象,导致吸光度不能稳定读数;絮凝沉淀结合滤纸过滤法中,以氢氧化锌为絮凝沉淀剂,沉淀速度快但容易分层不清,上层液呈白色浑浊,需要过滤。普通滤纸滤料中含有可溶性氨氮,尤以定量滤纸为甚,使得测定结果偏高。选用含可溶性氨氮低的定性滤纸和超细玻纤滤膜过滤,滤前需用纯水反复洗涤滤纸以除去可溶性氨氮,提高方法的准确度和灵敏度^[5]。但反复洗涤滤纸比较繁琐,且比色时同样会出现反浑、吸光度不稳定现象。

1.2 水样蒸馏去浊情况

水样经预蒸馏后,取适量馏出液作试份测定氨氮值,结果见表 1。由表 1 可见,平行样相对允许差均 $\leq 15\%$,满足氨氮精密密度 $\leq 15\%$ 的质量控制要求^[6-8],但加标回收率实验结果不理想,多数样品加标回收率低,仅有 22% 的样品加标回收率满足 95%~105% 的质量控制要求。此外,通过实验发现,样品的浓度愈低,加标回收率也愈低。

表 1 地表水蒸馏预处理氨氮测定结果

河流名称	分析日期	浊度/NTU	水样实测值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		相对允许差/%	加标回收率/%
			1	2		
通榆河	2014-04-09	52	0.852	0.843	0.53	93.2
灌溉渠		18	0.227	0.235	1.73	83.7
射阳河		10	0.152	0.156	1.30	82.5
通榆河	2014-04-10	53	0.877	0.871	0.34	96.7
灌溉渠		17	0.240	0.245	1.03	80.6
射阳河		10	0.136	0.140	1.45	81.8
通榆河	2014-04-11	54	0.806	0.817	0.68	95.3
灌溉渠		18	0.238	0.236	0.42	81.1
射阳河		12	0.152	0.159	2.25	80.4
通榆河	2014-08-01	58	0.727	0.736	0.62	96.2
灌溉渠		19	0.273	0.279	1.09	81.7
射阳河		11	0.645	0.654	0.69	82.4
通榆河	2014-08-02	58	0.749	0.757	0.53	94.7
灌溉渠		20	0.286	0.281	0.88	84.0
射阳河		12	0.626	0.630	0.32	90.6
通榆河	2014-08-03	57	0.745	0.753	0.53	95.9
灌溉渠		19	0.276	0.269	1.28	82.2
射阳河		11	0.640	0.646	0.47	89.3

纳氏试剂比色法测氨氮,采用蒸馏法进行水样预处理,可以很好的去除浊度和其他干扰,但对于较低浓度的地表水样品,回收率较低,且实验过程

繁琐、时间长。

1.3 水样比色前离心去浊情况

较清水样不作预处理,直接加入酒石酸钾钠和

纳氏试剂显色后,在比色前将待测样经离心分离后迅速读取吸光度值。

对于浊度小的较清水样,直接按步骤加入酒石酸钾钠和显色剂,显色10 min后,将待测液倒入离心管中离心分离,离心分离后待测样清澈,较好的得到实验结果。

1.4 水样絮凝沉淀结合比色前离心去浊情况

水样经絮凝沉淀后,加入酒石酸钾钠和纳氏试剂显色10 min,在比色前将待测样经离心分离后迅

速读取吸光度值。

对于较浑浊的水样,先通过絮凝沉淀后,取上清液加入酒石酸钾钠和显色剂显色10 min后,比色前将待测液倒入离心管中离心分离,(通过离心分离,显色后产生的絮凝状悬浮物都可去除,因此可忽略pH值的影响),得到较清的待测液,可在分光光度计上读取准确数值。

1.5 最佳预处理方法初选

各种预处理方法去除浊度的实验比较见表2。

表2 多种预处理方法实验结果比较

预处理方法	去浊效果	氨氮吸光度读取情况	其他影响因素
静置	有效去浊	无法读取	无
水样稀释	浊度降低	无法读取	无
水样离心	有效去浊	无法读取	无
絮凝沉淀	去浊明显	读数不稳定	受pH值影响较大,易出现反浑
絮凝+过滤	去浊明显	读数不稳定	对滤纸要求较高,易出现反浑
蒸馏	有效去浊	可稳定读取	不适于低浓度水样
比色前离心	有效去浊	可稳定读取	无
絮凝沉淀+比色前离心	有效去浊	可稳定读取	无

由表2可见,较清水样采用比色前离心方法,较浑浊的水样采用絮凝沉淀结合比色前离心方法,可明显去除浊度的干扰,得到稳定的氨氮吸光度值,这2种方法有较好的可行性和可操作性,能较快得出实验结果,有较强的时效性。

2 最佳预处理方法准确度和精密度的研究

2.1 离心过程对不同水质检验结果的影响

2.1.1 离心过程对高浊度水样的影响

选取浊度较高的通榆河、灌溉渠、射阳河作为实验对象,将水样分组:第1组水样不离心直接比色,第2组水样在比色前离心,在相同的条件下比较离心过程对这2组水样的影响;第3组水样经絮

凝沉淀后直接比色,第4组水样经絮凝沉淀后,在比色前离心,在都经过絮凝沉淀的条件下比较离心过程对第3、4组水样的影响。

经实验观察,第1组混浊水样加入显色剂后,水样仍然混浊,无法读取吸光度。第2组水样加入显色剂显色10 min,经离心机离心后取样比色,因原水浊度较高,离心过程不能全部去除浊度干扰,水样吸光度值不稳定。第3组虽经絮凝沉淀能得到较清澈的水样,但受pH值影响较大,容易出现反浑,导致读数不稳定。第4组水样先经絮凝沉淀预处理,比色前又经离心,能读取稳定的吸光度值。4组水样实验结果见表3。

表3 高浊度水样直接比色与离心后比色结果对比

河流名称	分析日期	第1组	第2组	第1、2组 比较结论	第3组	第4组	第3、4组 比较结论
		直接比色	比色前离心		絮凝沉淀 后比色	絮凝沉淀+ 比色前离心	
通榆河	2014-04-09	无法读数	读数不稳定	无法比较	受pH值影响较大,易出现反浑	可稳定读数	无法比较
灌溉渠		无法读数	读数不稳定		受pH值影响较大,易出现反浑	可稳定读数	
射阳河		无法读数	读数不稳定		受pH值影响较大,易出现反浑	可稳定读数	
通榆河	2014-04-10	无法读数	读数不稳定		受pH值影响较大,易出现反浑	可稳定读数	
灌溉渠		无法读数	读数不稳定		受pH值影响较大,易出现反浑	可稳定读数	
射阳河		无法读数	读数不稳定		受pH值影响较大,易出现反浑	可稳定读数	

2.1.2 离心过程对清洁水样的影响

通榆河、灌溉渠和射阳河3条河流均有不同程度的混浊现象,采用直接测量或絮凝沉淀后测量均无法获得稳定的吸光度,无法进行离心过程对水样的影响比较,故选取县境内海陵河、串场河的清洁水样作为实验对象。

按文献[5]配制氨氮标准工作溶液,绘制校准

曲线;水样加入显色剂后,一份直接比色,读取吸光度值,另一份在比色前经离心后取上清液比色,读取吸光度值,结果见表4。由表4可见,经离心后比色所读取吸光度值比直接比色的吸光度值略低,将2种样品吸光度分别代入校准曲线后算得的浓度差异微小,控制在0.004 mg/L之内。

表4 清洁水样直接比色与离心后比色做对比

mg/L

河流名称	分析日期	直接比色水样实测值				离心后比色水样实测值			
		1	2	平均值	相对允许差/%	1	2	平均值	相对允许差/%
海陵河	2014-04-09	0.523	0.527	0.525	0.4	0.519	0.524	0.522	0.5
串场河		0.816	0.821	0.818	0.3	0.813	0.819	0.816	0.4
海陵河	2014-04-10	0.486	0.476	0.481	1.0	0.485	0.473	0.479	1.3
串场河		0.820	0.809	0.814	0.7	0.815	0.806	0.810	0.6
海陵河	2014-04-11	0.502	0.493	0.498	0.9	0.500	0.490	0.495	1.0
串场河		0.814	0.796	0.805	1.1	0.811	0.795	0.803	1.0

综上所述,高浊度水若不经絮凝沉淀和比色前离心步骤,得不到稳定可靠的结果;清洁水样直接比色与离心前比色,检验结果误差不大。

2.2 离心法预处理实验

取我县存在水质混浊现象的通榆河、射阳河、灌溉渠水样,在经过絮凝沉淀和比色前离心预处理后进行氨氮的分析。因水样质量浓度均<1.0 mg/L,故均取50 mL絮凝沉淀后的上清液,依次加入

1.0 mL酒石酸钾钠溶液、1.5 mL纳氏试剂,放置10 min后,经离心机离心取上清液在波长420 nm下,用20 mm比色皿,以无氨水作参比,在722型分光光度计上测量吸光度。

每批每条流水样均测试6组数据,并测量加标回收率,见表5。鉴于水样中ρ(氨氮)为0.2~0.9 mg/L,加标量均为氨氮标准工作溶液[ρ(N)=10 mg/L]0.5 mL。

表5 地表水氨氮测定结果表

mg/L

河流名称	分析日期	浊度/NTU	水样实测值						平均值	标准偏差	相对标准偏差/%	加标回收率/%
			1	2	3	4	5	6				
通榆河	2014-04-16	55	0.893	0.897	0.893	0.904	0.887	0.893	0.894	0.006	0.6	97.3
灌溉渠		21	0.216	0.213	0.220	0.224	0.233	0.216	0.220	0.007	3.3	95.8
射阳河		12	0.203	0.195	0.210	0.207	0.203	0.203	0.204	0.005	2.5	96.0
通榆河	2014-04-17	57	0.916	0.923	0.912	0.907	0.912	0.920	0.915	0.006	0.6	96.4
灌溉渠		23	0.238	0.231	0.235	0.244	0.244	0.231	0.237	0.006	2.5	96.3
射阳河		14	0.194	0.199	0.190	0.190	0.187	0.187	0.191	0.005	2.4	95.2
通榆河	2014-04-18	55	0.866	0.859	0.863	0.874	0.869	0.878	0.868	0.007	0.8	97.1
灌溉渠		21	0.235	0.240	0.244	0.240	0.235	0.240	0.239	0.003	1.4	96.3
射阳河		15	0.222	0.216	0.212	0.215	0.218	0.212	0.216	0.004	1.8	95.7
通榆河	2014-08-09	58	0.741	0.733	0.749	0.745	0.737	0.745	0.742	0.006	0.8	96.6
灌溉渠		22	0.289	0.293	0.280	0.289	0.280	0.280	0.285	0.006	2.0	98.4
射阳河		14	0.626	0.621	0.621	0.626	0.617	0.630	0.624	0.005	0.8	96.5
通榆河	2014-08-10	56	0.726	0.715	0.711	0.726	0.722	0.715	0.719	0.006	0.9	95.9
灌溉渠		20	0.275	0.275	0.275	0.280	0.271	0.287	0.277	0.006	2.0	96.3
射阳河		15	0.645	0.641	0.650	0.645	0.657	0.645	0.647	0.006	0.9	97.8
通榆河	2014-08-11	56	0.753	0.744	0.760	0.749	0.753	0.749	0.751	0.005	0.7	96.2
灌溉渠		19	0.292	0.284	0.297	0.297	0.289	0.284	0.290	0.006	2.0	95.7
射阳河		14	0.596	0.613	0.599	0.599	0.617	0.613	0.606	0.009	1.5	95.6

综上所述,针对水样的浑浊情况选择是否进行絮凝沉淀预处理,水样加入显色剂静置 10 min 后,经离心再进行比色,分析结果显示每组数据的相对标准偏差在 0.6% ~ 3.3%,加标回收率也符合质量控制的要求。絮凝沉淀结合比色前离心的方法可明显去除浊度的干扰,读取稳定的氨氮吸光度值,得出比较稳定可靠的氨氮数据。此方法操作简便,投资小,具有较好的可行性。

3 结语

针对阜宁县饮用水源存在水质浑浊的现象,有时在去浊后仍影响氨氮的准确测量,研究采取合适的离心方法消除干扰。针对水样的浑浊程度,选择是否进行絮凝沉淀步骤,而后按实验分析步骤在比色前经离心机离心,均可得到清澈的待测液,能得到稳定的吸光度值。该法简便,具有较好的可行性与可操作性,值得推广。

[参考文献]

- [1] 郭敏晓. 不同预处理方法对纳氏试剂比色法测定氨氮的影响[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(10): 41-43.
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 环境保护部. HJ 494-2009 水质 采样技术指导[S]. 北京: 环境科学出版社, 2009.
- [4] 环境保护部. HJ 493-2009 水质采样 样品的保存和管理技术规定[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [5] 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, 2009.
- [6] 环境保护部. HJ 630-2011 环境监测质量管理技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [7] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [8] 林旭芳, 徐彬. 水中总氮快速测定实验方法研究[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(6): 27-28.