

地表水中氨氮测定不同预处理方法的对比分析

董家佺 郑蔡雁

中山公用水务投资有限公司，广东中山，528403；

摘要：本文选取不同时期、不同浊度的地表水，分别采用混凝沉淀法、滤纸过滤法、滤膜抽滤法、离心分离法等四种常见的氨氮测定预处理方法，通过纳氏试剂分光光度法检测，对不同预处理方法的测定结果进行对比分析。结果：当地表水浊度低于200NTU时，滤膜抽滤法与混凝沉淀法的实验结果无显著性差异，实际样品中精密度、加标回收率均符合标准要求，因此在浊度低于200NTU时，预处理方法可以采用滤膜抽滤法替代混凝沉淀法。

关键词：地表水；氨氮；抽滤；预处理

DOI：10.64216/3080-1508.26.01.095

引言

随着社会经济快速发展，水污染问题逐渐成为社会关注的热点问题，地表水中氨氮尤为突出。氨氮在水中主要以游离胺和铵盐形式存在，两者的比例与水体的pH值有关。当水中微生物与氨作用后会产生硝酸盐和亚硝酸盐，对水中生物及人体健康均会产生影响^[1]。因此，氨氮是地表水水质检测的一项重要指标，该项目常用的测定方法为纳氏试剂分光光度法、水杨酸-次氯酸盐光度法、气相分子吸收法，其中纳氏试剂分光光度法具有操作简便、灵敏等特点。然而地表水本身带有色度或浊度过高时，会影响氨氮的测定，因此需要对水样进行一定的预处理。

本文针对不同时期、不同浊度的地表水水样，通过对不同预处理方法对应处理后的地表水中氨氮结果进行分析，比较得出相对稳定性好、准确度高、高效节能的预处理方法。

1 实验部分

1.1 实验原理

以游离态的氨或铵离子等形式存在的氨氮与纳氏试剂发生淡红棕色络合物，该络合物的吸光度与氨氮含量成正比，于波长420nm处测量吸光度。

1.2 试剂和仪器

DR6000紫外分光光度计、高速离心机、抽滤系统、纳氏试剂、酒石酸钾钠溶液、10%硫酸锌溶液、25%氢氧化钠溶液、0.45μm滤膜、中速定性滤纸

1.3 地表水水样

实际样品取自西江流域东海水道。根据2023年东海水道地表水浑浊度统计汇总得知，地表水浑浊度低于200NTU的天数占全年的99.6%。

1.4 预处理方法

常用的预处理方法一共有五种：混凝沉淀法、滤纸过滤法、滤膜抽滤法、离心分离法以及蒸馏法。

1.4.1 混凝沉淀法

往200mL样品中加入2mL10%硫酸锌溶液，混匀。加入25%氢氧化钠溶液，使pH值为10.5，静置数分钟，倾出上清液50mL分析用。

1.4.2 滤纸过滤法

样品用中速定性滤纸过滤，取适样品进行测定。

1.4.3 滤膜抽滤法

用0.45μm滤膜抽滤水样后进行测定。真空泵单口满载压力为-0.095Mpa。

1.4.4 离心分离法

样品经离心机离心后(3000r/min 15min)，取适量样品进行测定。

1.4.5 蒸馏法

对样品进行加热煮沸后在硼酸溶液中将蒸馏管口进行没入，进行冷却处理，等待溶液进行冷却后在一定体积下加热停止，定容混合液后进行测定。

1.5 不同预处理方法优缺点对比

不同预处理方法的选择需结合实际检测样品的特

点,以东海海水地表水为例,常年地表水浊度低于200NTU,色度低于10度,具有低浊度、低色度的特点,主要检测干扰来源于地表水中的颗粒物,其中泥占比最高。因此,综合表1和实际水样分析考虑,本文剔除了蒸馏法作为预处理方法,主要考虑其余4种预处

理方法。

混凝沉淀法作为国标纳氏试剂分光光度法中的指定预处理方法^[2],本文将以其为参比对象,与其余3种方法进行对比分析,得出相对稳定性好、准确度高、高效节能的预处理方法。

表1 五种预处理方法优缺点对比表

方法	优点	缺点
混凝沉淀法	有明显的去除颗粒物、悬浮物效果,属于国标指定方法。	加氢氧化钠溶液时需调控pH值;需要添加消耗化学试剂;沉淀耗时较长。
滤纸过滤法	可以去除大部分大颗粒悬浮物干扰。	对滤纸的除氨要求较高,需要用无氨水对滤纸进行多次冲洗;若清洗不够完全则会使检测结果偏高。
滤膜抽滤法	操作简单、方便快速、可有效除去水样颗粒物、悬浮物。	水样浊度过高时,过滤效果不够完全,会使测定结果偏高。
离心分离法	直接对样品离心处理,部分颗粒物,悬浮物固定在容器底部。	水样有明显色度时无法消除色度的干扰,导致测定结果偏高。
蒸馏法	多适用于高浊度、高色度干扰的水样。	预处理时间过长,实际操作不方便;存在蒸馏温度过高、蒸馏速度过快、仪器连接不紧密导致氨氮不能被硼酸完全吸收导致检测结果偏低等问题。此方法不适用于较清洁的水 ^[3] 。

1.6 实验步骤

在相同实验环境下,对不同浑浊度的同一水样,分别采用混凝沉淀法、滤纸过滤法、滤膜抽滤法、离心分离法四种不同的方法进行预处理,在处理后的溶液中取50mL水样,分别加入1mL酒石酸钾钠和1mL纳氏指示剂,放置十分钟后,以纯水为参比,在波长为420nm的分光光度计下进行测定。

2 结果与分析

选取不同时期、不同浊度的地表水样品,按照实际检测经验,以200NTU作为分界点,分别采用低于200NTU和高于200NTU的地表水进行对比分析。其中混凝沉淀法作为国标纳氏试剂分光光度法中的指定预处理方法,在本次对比分析中将该方法处理后的测定结果作为参照结果。

2.1 相关性对比分析

地表水浊度低于200NTU

选取27个地表水样品,按照4种不同方法进行预处理。由表2可知:滤纸过滤法与混凝沉淀法的泊松相关系数为0.847,滤膜抽滤法与混凝沉淀法的泊松相关系数为0.990,离心分离法与混凝沉淀法的泊松相关系数为0.865,均属极强相关性,其中滤膜抽滤法与混凝沉淀法的相关性要优于其余两种方法。

滤纸过滤法与混凝沉淀法的t检验值为3.022,离心分离法与混凝沉淀法的t检验值为2.952,均高于t检验临界值2.052,说明两种方法实验结果与混凝沉淀法均存在显著性差异;滤膜抽滤法与混凝沉淀法的t检验值为0.488,低于t检验临界值2.052,说明两种方法实验结果无显著性差异。

表2 实验室内水样浊度低于200NTU时4种预处理方法结果对比表

序号	浊度(NTU)	不同预处理方法后的氨氮值(mg/L)			
		混凝沉淀法	滤纸过滤法	滤膜抽滤法	离心分离法
1	234	0.063	0.099	0.069	0.099
2	237	0.058	0.172	0.074	0.166
3	239	0.063	0.105	0.074	0.105
4	241	0.074	0.110	0.089	0.110
5	243	0.058	0.099	0.069	0.099
6	244	0.063	0.084	0.074	0.084
7	249	0.074	0.110	0.084	0.105
8	252	0.058	0.089	0.069	0.084

9	257	0.063	0.110	0.074	0.110
10	274	0.063	0.099	0.074	0.105
11	277	0.053	0.089	0.069	0.089
12	278	0.058	0.110	0.074	0.120
13	286	0.058	0.105	0.069	0.110
14	298	0.084	0.192	0.099	0.187
15	319	0.074	0.105	0.079	0.099
16	352	0.063	0.172	0.074	0.161
17	442	0.105	0.182	0.110	0.171
18	502	0.136	0.177	0.141	0.177
均值		0.070	0.122	0.081	0.121
标准偏差		0.020	0.036	0.018	0.033
样本			18	18	18
泊松相关系数			0.620	0.986	0.625
自由度			17	17	17
t 检验值			6.182	2.564	6.372
t 检验临界值				2.101	

2.1.1 地表水浊度高于 200NTU

选取 18 个地表水样品，按照 4 种不同方法进行预处理。由表 3 可知：滤纸过滤法与混凝沉淀法的泊松相关系数为 0.620，离心分离法与混凝沉淀法的泊松相关系数为 0.625，均属中等相关性；滤膜抽滤法与混凝沉淀法的泊松相关系数为 0.986，属极强相关性。

滤纸过滤法与混凝沉淀法的 t 检验值为 6.182，离心分离法与混凝沉淀法的 t 检验值为 6.372，滤膜抽滤法与混凝沉淀法的 t 检验值为 2.564，均高于 t 检验临界值 2.101，说明三种方法实验结果与混凝沉淀法均存在显著性差异。

表 3 实验室内水样浊度高于 200NTU 时 4 种预处理方法结果对比表

序号	浊度 (NTU)	不同预处理方法后的氨氮值/(mg/L)			
		混凝沉淀法	滤纸过滤法	滤膜抽滤法	离心分离法
1	234	0.063	0.099	0.069	0.099
2	237	0.058	0.172	0.074	0.166
3	239	0.063	0.105	0.074	0.105
4	241	0.074	0.110	0.089	0.110
5	243	0.058	0.099	0.069	0.099
6	244	0.063	0.084	0.074	0.084
7	249	0.074	0.110	0.084	0.105
8	252	0.058	0.089	0.069	0.084
9	257	0.063	0.110	0.074	0.110
10	274	0.063	0.099	0.074	0.105
11	277	0.053	0.089	0.069	0.089
12	278	0.058	0.110	0.074	0.120
13	286	0.058	0.105	0.069	0.110
14	298	0.084	0.192	0.099	0.187
15	319	0.074	0.105	0.079	0.099
16	352	0.063	0.172	0.074	0.161
17	442	0.105	0.182	0.110	0.171
18	502	0.136	0.177	0.141	0.177
均值		0.070	0.122	0.081	0.121

标准偏差	0.020	0.036	0.018	0.033
样本		18	18	18
泊松相关系数		0.620	0.986	0.625
自由度		17	17	17
t 检验值		6.182	2.564	6.372
t 检验临界值			2.101	

2.2 精密度对比分析

选取 6 个地表水样品，按照 4 种不同方法预处理，各平行测定 7 次，计算出对应的相对标准偏差。由表 4

可知：4 种预处理方法对应结果的相对标准偏差均 $\leq 20\%$ ，符合《环境水质检测质量管理手册》中精密度的要求范围。说明 4 种方法均有较好的稳定性。

表 4 实验室内 4 种预处理方法精密度结果对比表

样品	混凝沉淀法		滤纸过滤法		滤膜抽滤法		离心法	
	实测值 (mg/L)	相对标准偏 差/%	实测值 (mg/L)	相对标准偏 差/%	实测值 (mg/L)	相对标准偏 差/%	实测值 (mg/L)	相对标准偏 差/%
样品一 31.7NTU	0.030,0.036	4.96	0.042,0.048	6.66	0.036,0.036	4.96	0.048,0.054	10.63
	0.031,0.036		0.042,0.042		0.036,0.036		0.042,0.054	
	0.036,0.036		0.042,0.048		0.031,0.036		0.054,0.042	
	0.036		0.048		0.036		0.054	
样品二 156NTU	0.047,0.047	5.89	0.069,0.074	7.86	0.053,0.053	5.39	0.074,0.069	6.69
	0.053,0.053		0.063,0.063		0.047,0.047		0.069,0.063	
	0.047,0.053		0.069,0.074		0.053,0.053		0.074,0.069	
	0.053		0.079		0.053		0.079	
样品三 237NTU	0.058,0.058	4.01	0.115,0.105	4.00	0.074,0.074	4.28	0.110,0.115	4.65
	0.053,0.063		0.120,0.110		0.069,0.079		0.120,0.125	
	0.058,0.058		0.115,0.115		0.079,0.074		0.115,0.110	
	0.058		0.110		0.074		0.110	
样品四 327NTU	0.063,0.058	5.60	0.136,0.125	8.66	0.063,0.069	4.03	0.146,0.136	4.52
	0.063,0.069		0.125,0.156		0.063,0.069		0.136,0.151	
	0.069,0.063		0.136,0.146		0.069,0.069		0.136,0.146	
	0.063		0.156		0.069		0.151	
样品五 447NTU	0.069,0.069	4.97	0.187,0.192	7.76	0.079,0.074	4.78	0.161,0.166	2.35
	0.063,0.069		0.172,0.172		0.074,0.074		0.166,0.172	
	0.074,0.074		0.172,0.182		0.074,0.074		0.172,0.172	
	0.069		0.191		0.084		0.166	
样品六 504NTU	0.079,0.079	4.51	0.192,0.197	3.52	0.089,0.094	2.69	0.172,0.172	2.08
	0.084,0.074		0.187,0.182		0.094,0.094		0.177,0.177	
	0.079,0.074		0.182,0.197		0.089,0.094		0.172,0.172	
	0.074		0.197		0.089		0.182	

2.3 准确度对比分析

选取 5 个地表水样品，按照 4 种不同方法预处理，测出氨氮原始值。通过添加氨氮标准样品于 5 个地表水样品，设定加标量均为 0.1mg/L。再按照 4 种不同方法预处理，各平行测定 7 次，计算出对应的加标回收率。

由表 5 可知：混凝沉淀法与滤膜抽滤法的加标回收率均在 90%~110% 之间，符合《环境水质检测质量管理手册》中加标回收率的要求范围。而滤纸过滤法与离心分离法均存在加标回收率偏低或偏高的情况。说明混凝沉淀法与滤膜抽滤法的准确度较好，而滤纸过滤法与离心分离法的准确度较差。

表5 实验室内4种预处理方法加标回收率结果对比表

样品	混凝沉淀法		滤纸过滤法		滤膜抽滤法		离心分离法	
	实测值 (mg/L)	加标回收率 /%	实测值 (mg/L)	加标回收率 /%	实测值 (mg/L)	加标回收率 /%	实测值 (mg/L)	加标回收率 /%
样品一 36.INTU	0.079,0.182	93~103	0.089,0.192	103~114	0.079,0.172	93~108	0.089,0.192	98~114
	0.172,0.177		0.197,0.192		0.172,0.177		0.203,0.197	
	0.177,0.177		0.197,0.203		0.172,0.182		0.187,0.203	
	0.182,0.182		0.192,0.203		0.187,0.177		0.192,0.192	
样品二 137NTU	0.048,0.151	98~103	0.069,0.156	87~113	0.053,0.156	98~108	0.063,0.161	93~109
	0.141,0.146		0.166,0.161		0.151,0.156		0.156,0.166	
	0.151,0.146		0.166,0.182		0.161,0.161		0.166,0.172	
	0.151,0.151		0.166,0.161		0.151,0.151		0.161,0.161	
样品三 254NTU	0.053,0.161	98~108	0.099,0.192	93~109	0.063,0.161	93~109	0.089,0.182	98~119
	0.151,0.156		0.208,0.192		0.166,0.172		0.203,0.187	
	0.156,0.156		0.197,0.203		0.166,0.161		0.187,0.203	
	0.161,0.161		0.192,0.203		0.156,0.172		0.208,0.192	
样品四 344NTU	0.063,0.172	98~109	0.146,0.249	88~108	0.074,0.172	98~108	0.136,0.228	87~108
	0.161,0.166		0.244,0.234		0.172,0.177		0.244,0.234	
	0.166,0.166		0.244,0.254		0.172,0.182		0.223,0.223	
	0.172,0.172		0.234,0.249		0.177,0.177		0.234,0.234	
样品五 497NTU	0.084,0.182	98~108	0.187,0.270	77~108	0.094,0.192	98~109	0.166,0.259	90~104
	0.192,0.182		0.275,0.270		0.203,0.203		0.264,0.264	
	0.192,0.182		0.275,0.264		0.192,0.192		0.270,0.270	
	0.192,0.192		0.275,0.295		0.197,0.197		0.264,0.259	

3 结语

(1) 常见的预处理方法中, 滤膜抽滤法与混凝沉淀法具有极强相关性, 且优于滤纸过滤法和离心分离法。抽滤法只需简单的抽滤装置搭配滤膜即可, 无须另行配置试剂且等待时间较短, 具有高效、便捷、节能的优势, 在实际检测应用中可以更好地提高工作效率;

(2) 地表水水样浊度低于200NTU时, 使用滤膜抽滤法作样品预处理, 其测定结果与混凝沉淀法无显著性差异, 重复性较好, 多组数据结果中相对标准偏差、加标回收率均符合《环境水质检测质量保证手册》中对纳氏试剂分光光度法中的精密度和准确度允许差的规定范围, 因此滤膜抽滤法可以替代混凝沉淀法;

(3) 地表水水样浊度高于200NTU时, 三种预处理方法与混凝沉淀法均存在显著性差异, 重复性差, 精密度和准确度难以稳定达到合格范围, 因此建议使用传统

的混凝沉淀法进行预处理, 才能保证检测的准确性;

(4) 西江流域水质优良, 每年地表水浊度都会伴随径流量变化出现较大波动。丰水期时地表水浊度可达800NTU以上, 枯水期时地表水浊度可达10NTU以下, 根据地表水浊度汇总数据统计, 2023年全年, 东海水道地表水浊度低于200NTU的天数占99.6%, 因此在多数时间, 滤膜抽滤法可以作为地表水中氨氮检测预处理方法的首选。

参考文献

- [1] 帕提古力·阿不都米吉提. 地表水氨氮测定不同水样预处理方法的试验对比及选择探讨[J]. 陕西水利, 2021, (07): 135-137.
- [2] 陶黎. 采用纳氏试剂分光光度法监测地表水氨氮时样品预处理方法[J]. 资源信息与工程, 2018, 33(01): 16-117.