

论采用统一前处理法（絮凝沉淀法）测定 地表水氨氮、总磷、六价铬指标的结果分析评价

潘秀峦（湖南省永州生态环境监测中心，湖南 永州 425002）

摘要：地表水的浊度或色度会影响氨氮、总磷、六价铬的测定效果，在以往氨氮、总磷、六价铬的测定分析过程中所采用的前处理方法，效率低，比较繁琐。作者根据多年的工作实践经验，建立了一种统一的前处理方法（絮凝沉淀法），可适用于地表水中氨氮、总磷、六价铬的测定，测定时效可得到提升。

关键词：地表水；氨氮；总磷；六价铬；统一前处理法；絮凝沉淀法

0 引言

地表水中的氨氮、总磷、六价铬是水质分类常测的关键指标，目前我国对三项指标的国标测定方法分别采用纳氏试剂分光光度法、钼酸铵分光光度法、二苯碳酰二肼分光光度法。对低悬浮物、低色度的清洁地表水也可直接测定，但是对浑浊、有色度的样品氨氮采用絮凝沉淀法需要进行预处理，总磷需要采用浊度色度补偿进行校正，六价铬采用色度校正或钼盐沉淀分离法进行预处理。本文所论述采用统一前处理法（絮凝沉淀法）对氨氮、总磷、六价铬三个指标项目进行测定，通过试验“加标回收率、精密度、准确度”“空白”等关键指标与国标方法进行结果对比分析，评价是否可行用于试验操作。

1 絮凝沉淀法试验过程

1.1 仪器设备及实验试剂

试验所需仪器设备：紫外可见分光光度计（A380型翱艺仪器上海有限公司），离心机（上海碧欧）；试验所需试剂：硫酸锌、氢氧化钠、钼酸铵、酒石酸锑氧钾、酒石酸钾钠等试剂，分析纯及以上级别。所需氨氮、总磷、六价铬标液及标样来自环保部标准样品研究所。

1.2 样品采集

按照地表水和污水监测技术规范（HJ/T91-2002），采集城区某饮用水断面的水样。由于前期降雨较多，采样时水体较浑浊，采用采水器将塑料采样桶内的水注满混匀，现场沉降30min，取上清液，测定氨氮和总磷的水样加入硫酸做固定剂，使pH小于2，测定六价铬的水样加入氢氧化钠做固定剂，调节pH在8-9之间。采集河流断面左右河岸两边的样品，带回实验室进行试验分析。

1.3 样品的预处理过程

取测定氨氮和总磷的水样100mL放入比色管，取测定六价铬的水样100mL放入另一比色管，各加入100g/L硫酸锌溶液1mL，250g/L氢氧化钠溶液若干滴，调节pH在8-9左右，混匀静置，取上清液测定。必要时取上清

液于100mL离心管中，低速离心20min，静置，再取上清液使用。絮凝沉淀前处理方法是《水质氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ535-2009）中规定的前处理方法，标准中指出氨氮浓度为1.21mg/L的标准溶液，重复性限为0.028mg/L，再现性限为0.075mg/L，加标回收率在94%-104%之间。所以后续试验只需验证该预处理方法对总磷和六价铬的适用性，不涉及到氨氮。

1.4 比对试验

根据《水质总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB11893-89）的方法规定，将上述预处理后的水样调节至中性后加入过硫酸钾溶液消解，另取一份水样完全按照方法的要求调节pH后直接加入过硫酸钾溶液消解同时配置一个空白试样进行色度校正，绘制标准曲线，算出结果后，进行吸光度和监测结果的比较。按照《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB7467-87）的方法规定，取上述预处理后的水样50mL，按照标准曲线测定的步骤显色测定，另取一份水样按照方法的要求配置一个空白试样进行色度校正进行检测，算出结果后，进行六价铬吸光度和监测结果进行比较。由于该预处理方法是《水质氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ535-2009）规定的前处理方法之一，所以无需做氨氮的比对实验。

1.5 加标回收率的测试

试验进行加标回收率测试，在样品预处理时进行加标，按照样品测定浓度的0.5倍和1倍进行加标，保证加标后的浓度在曲线绘制范围之内，进行加标回收率的计算。

1.6 精密度测试

为验证预处理方法的平行性，本实验进行精密度测试，左右两边同时取6份水样，按照预处理方法处理，测试后进行精密度的计算。

1.7 空白实验

为验证预处理方法是否给六价铬、总磷的测定带来污染，本实验进行了空白验证。用实验用水替代水样，

进行预处理,然后按照与样品测定相同的步骤测量吸光度,与国标方法要求的空白值对比,验证是否符合要求。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的建立

分别移取 2mg/L 磷标准使用液 0.0, 0.5, 1.00, 3.00, 5.00, 10.0mL 于 50mL 具塞比色管中,加水至 25mL,然后按测定步骤进行处理,以水做参比,测定吸光度,建立工作曲线,总磷线性回归方程为: $A=0.0292 \cdot C+0.002$, 相关系数 $r=0.9998$ 。

分别移取 1mg/L 铬标准溶液 0.0, 0.2, 0.5, 1.00, 2.00, 4.00, 6.0mL 于 50mL 具塞比色管中,用水稀释至标线,然后按测定样品的步骤进行处理,以水做参比,测定吸光度,建立工作曲线,六价铬线性回归方程为: $A=0.029 \cdot C-0.001$, 相关系数 $r=0.9998$ 。

2.2 样品总磷、六价铬的比对测定结果

统一的预处理方法测定浑浊地表水中总磷、六价铬与国标方法测定的比对结果及精密度结果详见表 1,由表 1 可知同一水样采样预处理方法与国标方法监测结果二者没有明显差异:絮凝沉淀法测定总磷相对标准偏差 15%, 国标法测定总磷相对标准偏差 13%, 凝沉淀法测定六价铬相对标准偏差 0%, 国标法测定六价铬相对标准偏差 0%。通过试验比对,采用絮凝沉淀法进行预处理对总磷和六价铬的监测结果无影响,测定结果相对标准偏差在精密度要求范围内,符合规范要求。

2.3 样品总磷、六价铬的加标回收率比对

使用统一的预处理方法对样品总磷和六价铬进行加标回收率测试,加标浓度总磷、六价铬均 0.1mg/L 和 0.2mg/L。试验成果具体结果见详见表 2:絮凝沉淀法测定总磷加标量 0.1mg/L 加标回收率为 90%, 国标法测定总磷加标量 0.1mg/L 加标回收率为 100%;絮凝沉淀法测

定总磷加标 0.2mg/L 加标回收率为 100%, 国标法测定总磷加标量 0.2mg/L 加标回收率为 105%;絮凝沉淀法测定六价铬加标量 0.1mg/L 加标回收率为 103%, 国标法测定六价铬总磷加标量 0.1mg/L 加标回收率为 104%;絮凝沉淀法测定六价铬加标 0.2mg/L 加标回收率为 105%, 国标法测定六价铬加标量 0.2mg/L 加标回收率为 104%。通过试验比对,测定结果加标回收率均符合规范要求。

2.4 空白实验结果

至少取 2 份空白样品进行验证,空白样品经絮凝沉淀预处理后,采用 3cm 的比色皿,700nm 波长下比色,总磷的吸光度为 0.003, 0.002。采用 3cm 的比色皿,540nm 波长下比色六价铬的空白吸光度分别为 0.002、0.003,均低于国标中对空白吸光度的要求。

3 评价与结语

通过上述各项实验证明絮凝沉淀预处理方法也适用于地表水中总磷和六价铬的分析,同一的预处理方法能同时用于几个项目的分析,对繁冗的地表水分析任务能起到省时省力的效果。

参考文献:

- [1] 孙艳平. 不同前处理方法测定江水中氨氮结果分析 [J]. 江苏科技信息, 2017(16):51-51,73.
- [2] 张玉华, 林凯, 周凤华. 测定总磷时的色度浊度补偿 [J]. 环境监测管理与技术, 2000(12):46-47.
- [3] 刘宏, 秦青, 万旭, 姚欢. 钼酸盐光度法测定水质中总磷过程中色度浊度的校正方法比较 [J]. 四川环境, 2016(6):28-31.
- [4] 尚玲伟, 沙玉欣, 徐凤泰. 测定水中六价铬时消除浊度和色度干扰的方法探讨 [J]. 北方环境, 1996(2):17-18,27.
- [4] 林晴. 分光光度法测定水中六价铬消除浊度和色度干扰的探讨 [J]. 低碳世界, 2017(6):6-7.

表 1 地表水中总磷、六价铬测定结果

监测项目	前处理方法方法	测定结果 (mg/L)						均值 (mg/L)	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6		
总磷	絮凝沉淀	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	15%
总磷	国标法	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	13%
六价铬	絮凝沉淀	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0%
六价铬	国标法	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0.004L	0%

表 2 加标回收率测定结果

监测项目	前处理方法	加标回收率测定结果 (mg/L)					
		测定值	加标量 0.1mg/L	加标回收率	测定值	加标量 0.2mg/L	加标回收率
总磷	絮凝沉淀	0.03	0.12	90%	0.03	0.23	100%
总磷	国标法	0.03	0.13	100%	0.03	0.24	105%
六价铬	絮凝沉淀	0.004L	0.103	103%	0.004L	0.210	105%
六价铬	国标法	0.004L	0.104	104%	0.004L	0.208	104%

备注: L 表示未检出。