

水质氨氮检测影响因素探讨

陈佳（博慧检测技术（上海）有限公司，上海 201800）

摘要：氨氮检测过程中的各种影响因素致使氨氮检测结果的不稳定，包括但不限于水样本身带来的影响，检测过程中试剂，器皿等带来的影响。本文将基于纳氏试剂分光光度法日常检测分析过程中遇到的问题，对水质氨氮检测分析的影响因素进行分析总结。

关键词：氨氮；无氨水；浊度；前处理；显色

0 前言

氨氮中的氮元素过高会发生水体的富营养化，氨氮过高也会使水体本身发出恶臭，影响周边生活环境。氨氮在某些条件下会转换成亚硝酸盐，而亚硝酸盐是一种致癌物质，影响人类健康。所以氨氮作为水质检测的主要指标之一，其重要性不言而喻。氨氮的检测结果也将对后续水质处理等产生重大影响。所以氨氮检测分析结果的准确性将是检测分析过程中的重点。

1 试剂的影响

氨氮检测过程中所用到的主要试剂分别为纳氏试剂和酒石酸钾钠。

配制酒石酸钾钠溶液时所用试剂为分析纯的酒石酸钾钠，分析纯酒石酸钠中的铵盐含量有时会比较高的，从而致使氨氮的空白值偏高。通常经加热煮沸过后，空白吸光度基本能满足要求。在仅加热煮沸去除氨不能达到目的时，可加入少量氢氧化钠，再进行加热煮沸，蒸发掉溶液体积 20%~30%，使其中的铵盐转化为游离氨，更容易加热驱赶尽，再用无氨水定容至原体积。

纳氏试剂的配制有两种方法，二氯化汞法以及碘化汞法。因碘化汞法配制过程较二氯化汞法的配制更为简单且保存期限更长，所以通常使用碘化汞法配制纳氏试剂。目前除了实验室自配纳氏试剂使用外，也出现了市售可直接使用的纳氏试剂，其配制方法亦为碘化汞法。

实验室自配纳氏试剂需要使用碘化汞或二氯化汞，两者皆属于剧毒品，配制过程中需格外注意，并且剧毒品的管控格外严格。购买市售纳氏试剂则可减少实验人员接触高浓度剧毒品的机会，提高了实验人员的安全。

现对实验室自配碘化汞法纳氏试剂与市售碘化汞纳氏试剂分别进行 6 次平行测定，以分析两种纳氏试剂对氨氮空白值的影响见表 1。

按标准要求，氨氮空白吸光度在 1cm 比色皿的值需小于 0.030Abs。因日常使用及曲线，使用 2cm 比色皿测定氨氮空白吸光度。

从表 1 中可以看出两种碘化汞法配制的纳氏试剂均符合标准要求。其中市售纳氏试剂的氨氮空白吸光度值要明显小于自配纳氏试剂的氨氮空白吸光度值，由此可见，纳氏试剂对于氨氮的影响较大。在条件允许的范围

内，更推荐使用市售纳氏试剂进行检测分析，其使用更为便利，本底空白也更低。

表 1 纳氏试剂对氨氮的影响

	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次
市售纳氏试剂	0.025	0.026	0.024	0.024	0.027	0.026
自配纳氏试剂	0.055	0.053	0.053	0.054	0.053	0.055

2 实验用水的影响

在氨氮的整个检测分析过程中，实验用水的占比很大，在试剂配制，样品稀释时都需要用到，而根据标准规定，氨氮的测定需要使用无氨水进行。

无氨水的制备方式有：离子交换法、蒸馏法以及纯水器法。

先根据实验室日常使用，选取纯水器法新制备的无氨水、蒸馏法新制备的无氨水以及纯水器法制备的放置一天的无氨水进行比对。

表 2 实验用水对氨氮的影响

	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次
无氨水（纯水器法新制备）	0.025	0.025	0.026	0.028	0.025	0.026
无氨水（纯水器法隔一天）	0.028	0.030	0.028	0.027	0.029	0.029
无氨水（蒸馏法新制备）	0.025	0.023	0.026	0.024	0.023	0.023

从表 2 中可以看出，蒸馏法新制备的无氨水优于纯

水器法新制备的无氨水优于纯水器法隔一天制备的无氨水,但三者的吸光度差别并不是很大,即都可满足氨氮的分析要求。但从日常使用便捷程度,以及实验要求来看,最好使用纯水器法新制备的无氨水进行检测分析工作。

3 水样自身的影响

大部分待测水样都带有一定的浊度或色度,特别是地表水样,因受河道泥沙的影响而使得水样的浊度较大,这部分水样直接分析显色时,往往会对最终结果产生影响,使的最终结果偏大,影响河道污染的判断。除清洁的饮用水、地下水、天然水等以及污染严重的水样可直接比色外,其余待测样品一般都可采用絮凝沉淀法去除干扰。

即每 100mL 水样中加入 1mL10% 硫酸锌溶液,并用 25% 的氢氧化钠调节 pH 至 10.5 左右,使其出现氢氧化锌沉淀, pH 过高或者过低都会影响絮凝沉淀法的前处理效果,不易形成絮凝沉淀。因为氢氧化锌使两性氢氧化物,即能溶于强酸中形成锌盐,又能溶于强碱中形成锌酸盐。后用中速定性滤纸过滤或用离心管离心后,取上清液进行测定。

污染更为严重的水样,或使用絮凝沉淀法后仍然带有色度或浊度时,可选用蒸馏法进行前处理。即在接受瓶内加入 50mL 2% 硼酸溶液作为吸收液,将冷凝管出口插至吸收液液面下。取 250mL 样品,移入蒸馏瓶中,加数滴溴百里酚蓝指示剂,再用氢氧化钠或盐酸溶液调 pH 值在 6.0~7.4 范围内,加入 0.25g 轻质氧化镁及数粒防爆沸珠,连接蒸馏瓶与冷凝管,加热蒸馏至馏出液为 200mL 时,停止蒸馏,加水至 250mL 刻度处。混匀后,取样测定。

4 前处理的影响

表 3 絮凝沉淀法过滤比对

	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次
中速定性滤纸	0.039	0.034	0.038	0.032	0.036	0.038
离心管	0.030	0.030	0.028	0.031	0.031	0.029

而在日常检测分析中发现,部分较清洁地表水在经过絮凝沉淀法前处理后仍旧带有浊度,有时部分全程序空白样也会出现类似的问题。原因有以下两点:一是水样本身污染物含量较少,对于胶体状的氢氧化锌来说,杂质含量越少就越无法聚集沉降,只能分散在水样中,产

生浊度。二是絮凝沉淀法调节 pH 时, pH 值产生偏差未达到 10.5 左右的范围。此时,应重新取样絮凝,并使用精密 pH 试纸对絮凝时的水样进行测定。

絮凝沉淀法在絮凝完后可采用中速定性滤纸过滤或离心管离心方式取得待测溶液。现对两种絮凝后的处理方法进行比对分析,中速定性滤纸统一用无氨水进行两次冲洗,离心管离心设置为 4000r/min 进行离心,两种方式同步取样测定见表 3。

市面上中性定性滤纸中铵盐的含量参差不齐,但可以确定的是基本都含有铵盐,故在使用中性定性滤纸过滤前,应使用无氨水对滤纸进行多次冲洗,再进行过滤。而离心管离心的前处理方式的干扰相比滤纸过滤的要小的多,且更为省时省力,对于大批量的样品处理选用离心管离心的方式更好,但要注意的是,当使用离心管反复离心时,应注意对离心管的清洗及其清洗后的本底检查,以免样品吸附后,对下一批样品产生污染及干扰。

在整个絮凝沉淀过程中,应带 1~2 个空白样品与其他样品同步操作对其整个过程及试剂进行验证。当空白过高时,应对所用试剂进行排查并重新配制。

除絮凝沉淀法外,有时也用到蒸馏法前处理样品,而蒸馏法前处理中需要注意的是样品加热后,氨氮容易逸出。特别是高浓度的氨氮水样,在蒸馏中期,达到一定温度后,氨氮大量馏出,速度过快,使得吸收液吸收不完全,未被及时吸收的氨氮就会从吸收液中逸出,导致最终检测结果偏低。所以,为了保证吸收效率,一定要控制好加热速率,在前期升温时不宜过快,应缓慢升温,降低氨氮的馏出速率。

与絮凝沉淀法相同,在使用蒸馏法前处理时,也应带 1~2 个空白样品与其他样品同步操作,对整个蒸馏过程及蒸馏过程中所用到的试剂进行验证。当空白过高时,应对所用试剂进行排查并重新配制。

5 环境的影响

实验室的检测参数是多样的,其中挥发酚、总硬度等的检测分析中都有用到氨水。氨水又是一种易挥发溶于水的试剂。当氨水挥发至空气中,又吸收至纯水中,就会对氨氮的空白吸光度乃至氨氮的样品结果都产生影响。

另外玻璃器皿等也容易吸附氨从而导致氨氮检测结果的偏大。所以在测定氨氮时,应避免与使用氨水的检测参数同室测定,使其能在一个无氨环境进行检测分析。在条件允许的情况下,最好单独配备氨氮的水质检测间。

6 显色时间的影响

标准中提到,在加入酒石酸钾钠与纳氏试剂后,摇匀,显色 10min 后即可测定,未对最长显色时间做出规定。分光光度法中,显色后的稳定性对最终结果的影响

较大。而日常检测时,样品量的多少直接影响到测定吸光度时的样品显色时间。所以,确定一个显色时间范围对于最后结果的准确性就显得尤为重要。

现将室温 25℃ 时,吸光度稳定性与显色时间做比对,选取标准溶液配制的两个浓度点 30 μg、60 μg 进行检测分析,具体数据见表 4:

表 4 显色时间对吸光度的影响

时间 含量	10min	20min	30min	40min	50min	60min
30μg	0.258	0.259	0.26	0.265	0.273	0.282
60μg	0.485	0.485	0.486	0.488	0.493	0.499

从表 4 中可以看出 30 μg 含量吸光度在 10min~30min 时趋于稳定,在 40min 开始增长;60 μg 含量吸光度在 10min~40min 时趋于稳定,在 50min 开始增长,两者皆时间越长吸光度越大。所以应控制测定吸光度时间在显色后 10min~30min 内,以达到分析结果的准确性。当大批量样品,测定吸光度时间无法控制在显色后 10min~30min 之间测定时,应在样品保存期限内做分批次检测分析。并在每一批次样品中带入一个空白样品,以确保检测分析过程的统一、无干扰。

7 样品显色稀释顺序的影响

纳氏试剂分光光度法的测定上限为 2.0mg/L,即 100 μg。若水样中的氨氮浓度超过测定上限,则应减少取样量,再用无氨水定容至 50mL 进行分析测定,使所取样品含量低于 100 μg。由于无法知道水样的大致浓度范围,通常都以检测分析人员经验来取样。即使这样,所取水样含量超过 100 μg 的情况也不时有发生。而在超过检测含量时,可采用两种稀释方式对样品进行重新测定:

- ①重新减少取样量,再进行检测分析;
- ②对已经显色完成的样品进行稀释定容,再比色。

现对两种稀释方法进行比对分析,选取 3 个不同的废水样品,每个样品的每个稀释方式分别进行 3 次平行测定分析并将测定后吸光度代入曲线后计算其浓度值,具体数据见表 5、表 6:

表 5 样品显色前后稀释 吸光度比对

检测分析前稀释	显色后稀释
---------	-------

样品 1 吸光度 (Abs)	0.516	0.518	0.515	0.505	0.508	0.506
样品 2 吸光度 (Abs)	0.381	0.378	0.380	0.374	0.375	0.375
样品 3 吸光度 (Abs)	0.462	0.462	0.464	0.448	0.450	0.447

表 6 样品显色前后稀释浓度比对

	检测分析前稀释			平均值	显色后稀释			平均值
样品 1 浓度 (mg/L)	134	134	134	134	131	132	131	131
样品 2 浓度 (mg/L)	97.5	96.6	97.2	97.1	95.6	95.8	95.8	95.7
样品 3 浓度 (mg/L)	119	119	120	119	116	116	115	116

从表 5 中可以看出在检测分析前稀释的吸光度要比显色后稀释吸光度更大,以表 6 中数据计算样品 1 相对偏差为 1.1%,样品 2 相对偏差为 0.7%,样品 3 相对偏差为 2.9%。三者相对偏差均小于 5%,相对偏差满足要求。所以,对于超出曲线含量范围的样品,也可选用显色后再进行稀释的方式分析,即节省了检测分析时间,又减少了试剂的使用。

8 总结

综上所述,在对水质氨氮的部分影响因素进行了分析比对,排除部分影响因素,将水质氨氮检测分析过程中的干扰项降至最低,使水质氨氮检测分析过程更为便利,提高了检测分析人员的工作效率以及样品检测结果的准确性。

参考文献:

- [1] HJ 535-2009. 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法 [S]. 环境保护部,2009.
- [2] 林仰锋. 纳氏试剂法及水杨酸盐法测定水中氨氮的对比 [J]. 城镇供水,2020(04):69-74.
- [3] 董锦慧. 纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的影响因素 [J]. 新材料与新科技,2019(4).

作者简介:

陈佳 (1992-), 女, 汉族, 籍贯: 上海, 本科学历。