

纳氏试剂法测定水中低浓度氨氮的预处理方法的改进

李红亮,赵辉,许晓翠,朱泽军
(河南省环境监测中心,河南 郑州 450004)

摘 要:选用纳氏试剂分光光度法测定氨氮时,比较蒸馏法中分别以硼酸和纯水为吸收液时氨氮的检测效果。结果显示,当氨氮质量浓度 $>1.0\text{ mg/L}$ 时,用纯水或硼酸作吸收液均可;当氨氮质量浓度 $<1.0\text{ mg/L}$ 时,应以纯水为吸收液。

关键词:氨氮;纳氏试剂分光光度法;蒸馏法;吸收液

中图分类号:0657.32 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2016)04-0037-03

Improvement on Pretreatment for the Determination of Low-concentration Ammonium Nitrogen in Water Using Nessler Reagent Method

LI Hong-liang, ZHAO Hui, XU Xiao-cui, ZHU Ze-jun
(Henan Province Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: Comparison was made between using boric acid and pure water as the absorption solution during distillation using the Nessler reagent spectrophotometric method for determining the concentration of ammonium nitrogen in water. The results showed that when the concentration of ammonium nitrogen was higher than 1.0 mg/L , either boric acid or pure water could be used as the absorption solution. When the concentration was less than 1.0 mg/L , pure water was a better choice.

Key words: Ammonium nitrogen; Nessler reagent spectrophotometry; Distillation; Absorption solution

氨氮是环境监测和环境评价的重要指标之一,它的形态组分比取决于水体的 pH 值、水温、盐度等^[1]。水环境中的氨氮主要来源于工农业废水和生活污水中氮及含氮有机物的微生物分解^[2]。氨氮超标会导致水体富营养化,影响渔业生产和水体安全,同时,氨氮硝化作用的产物硝酸盐和亚硝酸盐能诱发高铁血红蛋白症和产生致癌的亚硝胺,危害人体健康^[3]。因此,提高水体中氨氮测定的准确度对环境监测尤为重要和紧迫。

目前,水质监测中氨氮的测定多采用文献[4]方法。该法预处理方法中的蒸馏法,可有效去除水样中色度、悬浮物、余氯、硫化物、钙镁等金属离子和有机物对氨氮测定的干扰^[5-6]。但是,该法以硼酸为吸收液,对低浓度氨氮的测定效果并不理想(常出现未检出或者刚过检出限的情况)^[7]。针对这一情况,现对纳氏试剂法中的蒸馏法预处理过程进行改进,比较分别以硼酸和纯水为吸收液,氨氮的检测效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

723 分光光度计(北京瑞利分析仪器公司),智能一体化蒸馏仪,50 mL 比色管,500 mL 凯氏烧瓶等。

1 000 mg/L 铵标准储备液;纳氏试剂:碘化汞-碘化钾-氢氧化钠溶液;500 g/L 酒石酸钾钠;0.5 g/L 的溴百里酚蓝指示剂;20 g/L 硼酸吸收液;1 mol/L 氢氧化钠溶液;100 g/L 硫酸锌溶液。

1.2 测试方法

蒸馏法预处理:将 50 mL 硼酸吸收液或纯水移入 250 mL 容量瓶中,确保冷凝管出口在溶液液面以下。取一定量的待测样品,移入烧瓶中,加入 5~6 滴溴百里酚蓝指示剂,用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调整 pH 值至 6.0(指示剂呈黄色)~7.4(指

收稿日期:2016-02-25;修订日期:2016-3-29
作者简介:李红亮(1978—),男,工程师,本科,主要从事环境监测与管理工作。

示剂呈蓝色),加入 0.25 g 轻质氧化镁及数粒玻璃珠,立即连接冷凝管。加热蒸馏,使馏出液速率约为 10 mL/min,待馏出液达到 200 mL 时,停止蒸馏,加水定容至 250 mL^[4]。

絮凝法预处理:取 100 mL 水样到烧杯中,加入 1 mL 10% 的硫酸锌,用 25% 的氢氧化钠溶液调节 pH 值约为 10.5,混匀,放置使沉淀。用经无氨水洗涤过的中速定性滤纸过滤,弃去初滤液 20 mL^[4]。

样品检测波长为 420 nm,用 20 mm 比色皿,以水作参比,测量吸光度^[4]。

2 结果与讨论

2.1 标准溶液比对结果

以 0.500 mg/L 的氨氮标准溶液作为样品,蒸馏法进行预处理,分别以硼酸和纯水为吸收液,其他条件相同,氨氮测定结果见表 1。

表 1 标准溶液氨氮测定结果

吸收液	硼酸					纯水				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
测定值/(mg·L ⁻¹)	0.200	0.145	0.236	0.176	0.222	0.525	0.502	0.480	0.513	0.483
相对误差/%	60	71	53	65	56	5	0.4	4	3	4

由表 1 可见,以纯水作吸收液,测定的相对误差≤5%,符合实验室质量控制指标要求;而以硼酸作吸收液,测定的相对误差为 53%~71%,不符合质量控制指标要求。即对于 0.500 mg/L 的氨氮样品,蒸馏法预处理时,用纯水作吸收液测定结果较

准确。

2.2 实际水样比对结果

取 18 个实际水样,同时用絮凝沉淀法和蒸馏法(分别以硼酸和纯水为吸收液)进行预处理,氨氮测定的结果见表 2。

表 2 实际水样氨氮测定结果

样品号	水样类型	测定值/(mg·L ⁻¹)			相对偏差/%		
		絮凝沉淀法	蒸馏法		硼酸 ^①	纯水 ^①	硼酸与纯水
			硼酸	纯水			
1	地表水	0.195	—	0.146	88	15	85
2	地表水	0.245	0.043	0.200	71	11	65
3	地表水	0.283	0.038	0.248	77	7	74
4	污水厂出口	0.377	0.056	0.332	75	7	72
5	地表水	0.467	—	0.432	95	4	95
6	地表水	0.500	0.367	0.542	16	4	20
7	地表水	0.500	0.172	0.562	49	6	54
8	污水厂出口	0.694	0.297	0.714	41	2	42
9	地表水	1.41	1.38	1.58	2	6	7
10	污水厂出口	2.00	1.92	1.99	3	0.3	2
11	工业废水	5.03	5.73	5.88	7	8	2
12	工业废水	6.05	6.88	7.00	7	8	0.9
13	工业废水	6.21	7.05	7.08	7	7	0.3
14	工业废水	7.38	7.62	7.88	1.6	4	1.7
15	工业废水	9.20	11.6	12.3	12	15	3
16	污水厂进口	12.7	15.3	15.0	10	9	1
17	污水厂进口	13.2	16.6	16.0	12	10	2
18	污水厂进口	38.1	49.4	41.8	13	10	4

① 与絮凝沉淀法进行比较

由表 2 可见,氨氮质量浓度<1 mg/L 的水样,蒸馏法(硼酸)和絮凝法氨氮测定结果的相对偏差为 16%~95%,蒸馏法(纯水)和絮凝法氨氮测定

结果的相对偏差为 2%~15%。因此,对于低浓度氨氮样品,用蒸馏法预处理时,用纯水作吸收液氨氮测定结果较准确。

氨氮质量浓度 $>1\text{ mg/L}$ 的水样,蒸馏法(硼酸)和絮凝法氨氮测定结果的相对偏差为 $2\% \sim 13\%$,蒸馏法(纯水)和絮凝法氨氮测定结果的相对偏差为 $0.3\% \sim 15\%$,蒸馏法(硼酸)和蒸馏法(纯水)之间氨氮测定结果的相对偏差为 $0.3\% \sim 7\%$ 。说明对于 $\rho(\text{氨氮}) >1\text{ mg/L}$ 的样品,蒸馏法预处理时,用纯水或硼酸作吸收液均可。

在蒸馏法中,不同吸收液(硼酸和纯水)测定水中不同浓度氨氮结果的差异,可能是受水样 pH 值的影响。文献[4]提出,经蒸馏预处理的水样,须加入一定量的氢氧化钠调节水样至中性,就是考虑到了水样 pH 值对分析结果有影响^[8]。文献[9]证实,采用纳氏试剂光度法测定溶液样品氨氮时,样品溶液的 pH 值对其吸光度影响很大,在一定条件下,显色后样品溶液的吸光度随其 pH 值的增大而增大,pH 值 >12.59 时,吸光度趋于稳定;纳氏试剂光度法测定氨氮过程中,必须合理调节显色样品溶液的 pH 值,以确保显色后样品溶液的 pH 值 >12.59 。测量低浓度氨氮样品,用硼酸作吸收液时,由于硼酸的弱酸性,用氢氧化钠溶液调节样品溶液的 pH 值至中性时,样品中的硼酸并没有被全部中和,显色时剩余的硼酸能够和纳氏试剂发生中和反应,从而造成显色后 pH 值偏低,影响最终的测定结果。文献[9]显示,采用纳氏试剂光度法测定溶液样品氨氮,当水样需要进行蒸馏预处理时,如果采用 2% 的硼酸作吸收液,必须将馏出液的 pH 值调至 9.56 以上。因此,纳氏试剂分光光度法测定水中的氨氮,采用蒸馏法进行预处理时,用纯

水作吸收液优于用硼酸作吸收液。

3 结语

纳氏试剂分光光度法测定氨氮过程中,当水样需要蒸馏法预处理时,在低浓度范围,用纯水代替 2% 的硼酸为吸收液,测定值与絮凝法更接近,符合实验室质量控制要求,数值更准确。因此,对于低浓度有悬浮物或色度干扰的氨氮样品,选择蒸馏法预处理时,以纯水为吸收液更合适。

[参考文献]

[1] 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, 2006: 276 – 285.

[2] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 137 – 139.

[3] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 72 – 75.

[4] 国家环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535—2009 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[5] 纪云峥, 唐金楼, 任敬旭. 纳氏试剂比色法测定水中氨氮的干扰分析[J]. 分析试验室, 2007, 26(S1): 28 – 30.

[6] 张庆军. 纳氏试剂光度法测定水和废水中氨氮关键问题的研究[J]. 环境工程, 2009, 27(1): 85 – 88.

[7] 王屹. 污水氨氮测定中蒸馏法预处理研究[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2007, 30(4): 488 – 490.

[8] 魏小玲, 黄伟, 张绚璇. 水样预处理的 pH 控制对氨氮测定的影响[J]. 环境工程, 2009, 27(S1): 581 – 583.

[9] 潘本锋, 韩润平, 鲁雪生, 等. 纳氏试剂光度法测定氨氮时样品溶液 pH 值对分析结果的影响[J]. 环境工程, 2008, 26(1): 71 – 73.

栏目编辑 胡伟

(上接第 30 页)

[参考文献]

[1] 郑浩, 郭阳洋, 周伟峰, 等. 便携式分光光度计法快速测定水中砷方法研究[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 19 – 23, 29.

[2] NORDSTROM D K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water[J]. Science, 2002, 296(5576): 2143, 2145.

[3] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 517 – 568.

[4] WILLIAMS P N, ISLAM M R, ADOMAKO E E, et al. Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwaters[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(16): 4903 – 4908.

[5] ZHU Y G, SUN G X, LEI M, et al. High percentage inorganic

arsenic content of mining impacted and nonimpacted Chinese rice[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(13), 5008 – 5013.

[6] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.

[8] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[9] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.