

主波长分光光度法测定水中氨氮

郜 洪 文

(安徽省淮北市环境保护监测站, 淮北 235000)

摘要 在碱性介质中, 氨与 Nessler 试剂反应生成黄色化合物。用依据悬浮颗粒对光吸收原理建立显色反应的主次双波长光度测定氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 新方法。方法检出限 0.02mg/L , 精密度 $\text{RSD} < 2\%$, 加标回收率 $93\%-105\%$, 且计算曲线稳定, 适合于天然水、废水等环境水质监测。

关键词 主波长, 分光光度法, 氨氮。

氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 常以游离氨 (NH_3) 和铵盐 (NH_4^+) 形式存在于环境水体中。它是饮用水和地面水控制指标之一。一般采用 Nessler 试剂显色比色分析, 本文采用主次双波长分析方法, 它具有精密度和灵敏度高, 回收完全, 且操作快速方便, 计算曲线稳定等优点, 适合于 $>0.02\text{mg/L}$ $\text{NH}_3\text{-N}$ 环境样品监测。

1 实验部分

1.1 实验理论

1.1.1 光谱示意曲线

稳定悬浊体系, 吸光度 (A) 与入射光波长 (λ) 及悬浮微粒性质参数 (φ, ε) 关系^[1]式如下:

$$A = \varphi \varepsilon^{-2} \lambda^{-\alpha} \quad (1)$$

示意光谱如图 1 中 a 曲线。

在碱性溶液中, 氨氮与碘化汞钾 (Nessler 试剂) 反应生成淡红棕色物质^[2]。示意光谱如

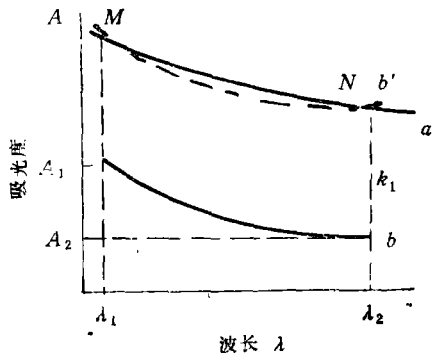


图 1 光谱曲线示意图

图 1 中 b 曲线。

1.1.2 主次双波长分析理论

图 1 中, 向上移动曲线 $b k_1$ 距离后至 b' 位置交曲线 a 于 M, N 二点, 因此在相对应双波长 λ_1, λ_2 下 $\text{NH}_3\text{-N}$ 显色液对光的吸收可当量为悬浮颗粒对光的吸收, 因此由式 (1) 得:

$$\begin{cases} A_1 + k_1 = k_2 \lambda_1^{-\alpha} \\ A_2 + k_1 = k_2 \lambda_2^{-\alpha} \end{cases} \quad (2)$$

实验表明当 $k_1 = 1$ 时, k_2 值是氨氮浓度 (x) 的指数函数。令 $k_2 = y$, 则

$$y = \alpha x^\beta \quad (3)$$

α, β 分别是由 $\text{NH}_3\text{-N}$ 标准溶液回归常数。变式 (2) 得:

$$\frac{A_1 + 1}{A_2 + 1} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-\alpha} \quad (4)$$

为使分析具有最高灵敏度, 波长 λ_1 应选择显色液最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$) 处, 但由于氨氮显色液最高吸收进入紫外区, 为避免样品中有有机物的强吸收, 选择 $\lambda_1 = 420\text{nm}$, 定义此波长为主波长 (λ_p): $\lambda_p = \lambda_{\max}$ 。波长 λ_2 可任意选择, 为降低空白, 宜 $\lambda_2 > \lambda_1$, 此时 $k_3 > 0$, 但是不同的 λ_2 对应不同的 α, β 值。一般地 λ_2 选择在一半最强吸收所对应波长附近, 定义此波长为次波长 (λ_s)。 (4) 式变为:

$$\frac{A_p + 1}{A_s + 1} = \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_s} \right)^{-\alpha} \quad (5)$$

A_p 、 A_s 分别为 λ_p 、 λ_s 所对应主次吸光度。

从(5)式可见, 当操作环境如室温、湿度等条件改变时, A_p 、 A_s 同步增大或减小, 实验表明 $\frac{A_p + 1}{A_s + 1}$ 值变化不大, 所以说式(5)具有环境条件修正性, 计算模型(3)中 α 、 β 参数亦较稳定可长期使用不需经常校正。

1.2 实验仪器与试剂

722 光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂); 50.0ml 比色管; 10mm 比色皿。

Nessler 试剂: 称取 5 g 碘化钾固体(KI, A.R.)溶于 5ml 离子交换水。另称取 2.5 g 氯化高汞(HgCl_2)溶于 10ml 煮沸热水中, 分批加入前述碘化钾溶液中, 并搅拌使红色溶解, 直至微有朱红色沉淀不再溶解。冷却后加入 30ml 50% (m/v) 氢氧化钾(KOH, G.R.)溶液, 并加离子交换水至 100ml。该溶液呈澄清浅黄色。

酒石酸钾钠溶液: 称取 50 g 酒石酸钾钠溶于 120ml 水中并加热煮沸几分钟去除溶液中氨, 冷却后加水至 100ml。该溶液用作干扰金属离子掩蔽剂。

铵标准贮备液: 准确称取经 100℃干燥 1h 的 NH_4Cl 固体(A.R.) 3.819 g 溶于少量水转入 1000ml 容量瓶, 并用离子交换水定容 1000ml。该溶液 1.00ml 含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 1.00mg。

10.0 $\mu\text{g/ml}$ $\text{NH}_3\text{-N}$ 标准溶液: 用贮备液配制。

10% (m/v) 硫酸锌(ZnSO_4)溶液, 絮凝预处理用。

25% (m/v) 氢氧化钠(NaOH)溶液, 絮凝预处理用。

硫酸($\rho=1.84$), 供蒸馏吸收液用(0.01mol/L)。

1.3 测定方法

清洁水可直接测定。

对色度及有严重干扰的废水样品须经过絮凝沉淀法或蒸馏法预处理^[3]。取 50ml 处理后样品于比色管中, 加入酒石酸钾钠溶液 1.0ml, 用 25% 氢氧化钠溶液调节至 pH8—9, 然后加

入 1.5ml Nessler 试剂, 混合后放置反应 10—15min。以零浓度空白为参比用 10mm 比色皿分别在 420、480nm 波长下测定透光率($T\%$)。按 $A = -\log T$ 计算吸光度(中间步骤保留 3 位有效数字)。

2 结果与分析

2.1 吸收光谱

任取一浓度 $\text{NH}_3\text{-N}$ 标准液实验, 其吸收曲线如图 2。

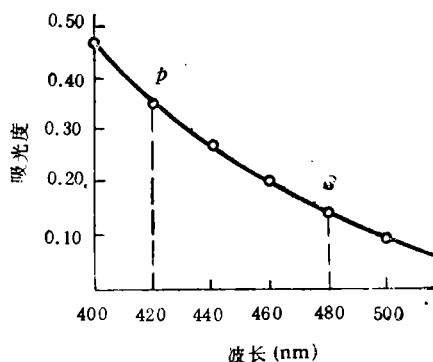


图 2 $\text{NH}_3\text{-N}$ 显色液光谱

选定主波长 $\lambda_p = 420\text{nm}$, 次波长 $\lambda_s = 480\text{nm}$ 。

2.2 氨氮标准溶液实验

2.2.1 $y(x)$ 计算模型

分别量取 10.0 $\mu\text{g/ml}$ 氨氮标准溶液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0ml 按测定方法进行实验。分析结果列表 1。

作 $\log y - \log x$ 曲线如图 3。

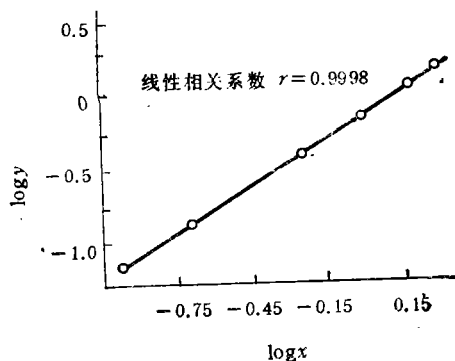


图 3 $\text{NH}_3\text{-N}$ $\log y - \log x$ 曲线

表 1 $\text{NH}_3\text{-N}$ 标准系列分析计算结果

标 准 系 列		透 光 率 (%)		参 数 ($y = k_j$)
加 量 (ml)	x ($\mu\text{g/ml}$)	420nm	480nm	
0	0	100	100	
0.50	0.10	95.0	97.7	0.09
1.00	0.20	90.0	94.9	0.16
3.00	0.60	76.8	89.4	0.46
5.00	1.00	64.7	83.6	0.74
7.00	1.40	50.0	73.1	1.02
10.00	2.00	37.8	65.4	1.38

最小二乘法回归结果: $\log y = 0.923 \log x - 0.134$,

因此 $\alpha = 0.735$, $\beta = 0.923$. 变化得 $\text{NH}_3\text{-N}$ 计算式:

$$x = 1.40y^{1.05} \quad (6)$$

式(6) 适合于 $0-2.00 \mu\text{g/ml}$ $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度范围. 这样对样品分析, 显色比色后按式(5)计算出 y 值后, 再通过式(6)计算 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量.

2.2.2 精密度

通过对 $0.10 \mu\text{g/ml}$, $1.00 \mu\text{g/ml}$ $\text{NH}_3\text{-N}$ 标准浓度分析, 各 6 次平行测定结果分别为 $0.0989-0.102 \mu\text{g/ml}$, $0.986-1.02 \mu\text{g/ml}$, 平均值 $0.0997 \mu\text{g/ml}$, $1.00 \mu\text{g/ml}$, 相对标准偏差分别为 1.1% , 0.3% ; 单波长分析相对标准差分别

为 2.9% , 0.8% .

2.2.3 检出限

该方法采用 $\frac{A_p + 1}{A_i + 1}$ 定量 $\text{NH}_3\text{-N}$, 其计算缓冲性能提高分析精密度, 极低浓度 $\text{NH}_3\text{-N}$ ($0.02 \mu\text{g/ml}$) 20 次平行实验, y 值相对标准偏差 $S_b = 0.005$, 按 $L_{\min} = \frac{kS_b}{S}$ ($k = 3$, 灵敏度 $S \approx \alpha = 0.735$) 计算 $\text{NH}_3\text{-N}$ 检出限^[4]: $0.02 \mu\text{g/ml}$, 比单波长(420nm)比色法 $0.05 \mu\text{g/ml}$ 低.

2.2.4 干扰实验

Nessler 显色反应测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 具有较好的选择性. 一般天然水中的常量离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} ; 另外 10 倍的 NO_2^- 、 Br^- 、 I^- 、 Cr(VI) 、 Zn^{2+} 无干扰; 过

表 2 样品分析结果

样 品	单波长比色法 ($\mu\text{g/ml}$)	$\text{NH}_3\text{-N}$ ($\mu\text{g/ml}$)					
		加标量	测定值			样品浓度	回收率 (%)
GSBZ5005-88-3510105: 2.56(保证值)	2.60						
	2.59	0	2.57	2.57	2.55	2.56	100
	2.58						
饮用水(地下水)	<0.05	0	<0.02			<0.02	102
		0.20	0.20	0.21	0.21		
生活污水	26.3	0	26.3	27.2	26.5		
	27.1		25.6	26.0	27.0		
	26.2	15.0	42.0	42.0	43.0	26.5	102
井 水			40.2	41.7	42.2		
	0.12	0	0.12	0.12	0.12	0.12	96
	0.13	0.10	0.22	0.22	0.22		
鱼 塘 水	0.45	0	0.43	0.47		0.45	93
	0.46	0.50	0.89	0.94			
焦化废水	282	0	278	281		279	105
	285	200	488	490			

(下转第 88 页)

可见甜菜渣中有小水节霉菌丝生长,近 20d 可长到做实验用的幼菌丝体。根据实验及几年来的现场调查,水节霉的生长周期约为 40—50d。

3 讨论

为了进一步分析水节霉产生原因,对近 5 年嫩江富上断面水质监测数据进行比较,见表 6。由表可知,水温、pH、流量和溶解氧不是影响水节霉产生的原因。通过现场调查和实验室培养可知,水速和其它化学指标也不是影响水节霉产生的原因,因为在冰封期高流速的吸水泵站滤网上及用化学指标很低的自来水

培养均生长很好。COD 和 BOD₅ 值也不能说明水节霉产生原因,在一些排污口附近及下游的 COD 和 BOD₅ 值是较高的,但并没见其大量生长。只有糖厂废水与水节霉的生长繁殖关系密切,其原因为:① 水节霉的生长时间与糖厂废水排放时间相吻合;② 用绵白糖培养水节霉的生长、死亡过程与江水中水节霉生长、死亡过程的形态、颜色相吻合;③ 用甜菜渣培养不但水节霉生长好,而且在缸底又生长一层水节霉菌丝体,用其它有机物质培养均无此现象。由此得出糖厂废水的排放是引起嫩江齐齐哈尔段水节霉大量生长繁殖的主要原因。

表 6 1986—1990 年嫩江富上断面水质监测情况

时 间	糖厂废水	水 速	pH	水温 (°C)	流 量 (m ³ /s)	DO (mg/L)	CoD (mg/L)	其他化学 指标
生长期	排 放	缓	近中性	0—2	31.80—85.00	2.34—5.83	3.26—15.73	高
死亡期	不排水	缓或稍急	近中性	≥0.5	22.00—丰水期	≥3.55	≤2.58	低

4 建议

(1) 对糖厂废水的排放要严加控制,尽量回收利用的物质,降低有机物浓度,减少废水排放量,同时还要利用糖厂废水毒性低,有机物含量高的特点,开展污灌和厌氧发酵处理的研究。

(2) 水节霉是目前所发现的,适合北方低温处理糖厂废水的最佳生物之一,应尽快开展专门深入的研究。

(3) 水节霉是水体受到一定程度单、双糖或蛋白质污染的指标生物,当它产生气泡漂浮时,即说明在它生长的区域水底溶解氧较低或趋于零。

致谢 本课题是在东北林业大学邵丽平教授、齐齐哈尔师范学院生物系微生物教研室周东坡教授指导下进行的,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 魏景超. 真菌鉴定手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1979: 25
- 2 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1983: 126—130
- 3 任慕莲. 黑龙江鱼类. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 1981: 92

(上接第 84 页)

渡金属离子 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等干扰可用酒石酸钾钠掩蔽; 色浊及有机胺等干扰用蒸馏法预处理可去除。

2.3 样品测定

按照分析方法,分别测定饮用水,污水及工业废水等,结果列于表 2。其中生活污水 6 次平行分析相对标准偏差 RSD 为 2%,水质加标回收率 93%—105%。

3 结论

主次波长光度法测定氨氮方便、准确。国

家标样回收率 100%, 水体加标回收率 93%—105%, 测定计算结果与单波长比色法相吻合(表 2)。该理论和方法同样可用于其他成分如 SO_4^{2-} 、 I^- 等分析。

参 考 文 献

- 1 邵洪文. 分析仪器. 1992, (2): 47
- 2 《环境监测分析方法》编写组. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1983: 109
- 3 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 253
- 4 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 北京: 化学工业出版社, 1987: 233
- 5 邵洪文. 光谱仪器与分析. 1992, (3): 53

Key words: arsenic, kinetic spectrophotometry, wastewater.

Determination of Ammonia-N in Water by Primary-Secondary Wavelength Spectrophotometry. Gao Hongwen (Huaibei Environmental Monitoring Centre, Huaibei 235000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 82—84

In alkaline solution $\text{NH}_3\text{-N}$ may react with Nessler's agent forming a yellow compound. Based on the light absorption property of the formed suspended particle a new method for determining $\text{NH}_3\text{-N}$ by primary-secondary wavelength spectrophotometry was developed. The detection limit of the method for $\text{NH}_3\text{-N}$ is 0.02 mg/L, $\text{RSD} < 2\%$ and the recovery is 93%—105%. The method is suitable for the determination of $\text{NH}_3\text{-N}$ natural water and polluted water.

Key words: primary-secondary wavelength,

spectrophotometry, $\text{NH}_3\text{-N}$.

A study on the Cause of Formation of *Leptomitius Lacteus* Agardh in Nenjiang River, Qiqihar Area. Zhou Yanmin, Zhang Wentao (Qiqihar Environment Inspecting Station): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 85—88

The cause of the formation of *Leptomitius lacteus agardh* in Nenjiang River, Qiqihar area was studied through in situ and in vivo methods. Results indicate that the growth and breeding of *Leptomitius lacteus* Agardh in Nenjiang River, Qiqihar area was mainly caused by the effluents from sugar-producing plant. Appropriate suggestions for preventing the river from pollution by this kind of micro-organism are also proposed and discussed.

Key words: *leptomitius lacteus agardh*, Nenjiang River, nutrification, wastewater.

《环境科学》征稿简则

1. «环境科学»是中国科学院环境科学委员会主办的学术性刊物,创刊于1976年,是我国最早正式出版的关于环境科学的学术期刊。本刊宗旨是:面向经济建设和环保实践,报道我国环境科学的最新研究成果,新技术和新方法,交流环境管理经验,介绍国内外环境科学进展和动态,促进环境污染控制和生态环境建设,推动我国环境保护工作和环境科学事业的发展。

2. 本刊辟有研究报告,治理技术,专论与综述,监测分析,调查与评价,问题讨论等栏目。主要读者对象为环境科学研究人员,工程技术人员,环境管理干部和大中专院校有关专业的师生等。

3. 本刊欢迎投稿。来稿请注意下列事项:

(1) 稿件力求观点明确,数据可靠,层次分明,结构完整,文字精练。

(2) 研究报告一般不超过6000字(含图表文献),专论综述不超过7000字(含图表文献),动态和简讯力求简短明确。

(3) 来稿附中英文摘要,关键词,英译题目,作者姓名的汉语拼音和工作单位英文名称。

(4) 来稿应达到定稿要求。钢笔或圆珠笔稿纸誊写,要求字迹工整,标点准确,勿用自造简化字。

(5) 易混淆的外文字母请用铅笔标明文种,大小写,正斜体。文中首次出现的生物名称应注明拉丁学名。

(6) 插图用绘图纸黑墨精绘,并在文中注明图的位置,图题,图注等。图中文字标写清楚,照片必须黑白清晰。

(7) 来稿必须使用国务院颁发的《中华人民共和国法定计量单位》(SI单位)。论文中物理计量单位用符号表示,如mg, m, h, d等。科技名词术语用国内通用写法。作者译的新名词术语,文中第一次出现时请注明原文。

(8) 参考文献择主要的列出,不列入未公开发表的资料。文献按文中出现先后次序编排,书写格式:

期刊: 作者(外文也要姓列名前)。期刊名。年,卷(期): 页

书籍: 作者。书名。版次(第1版不标注),出版地: 出版者,出版年: 页码。

文集: 作者;编者。余同书籍。

专利文献: 作者。题(篇)名。专利文献种类,专利号,年: 页码。

(9) 来稿文责自负。编辑对来稿可作文字上和编辑技术上修改或删节。切勿一稿两投,三个月内未见通知者,作者可另行处理。对未刊稿件一般不退,请自留底稿。

(10) 来稿请注明是否为国家或省部级科技攻关项目,国家自然科学基金项目,国际合作项目等。

(11) 来稿请附单位业务介绍信及详细地址,邮政编码,挂号寄至北京2871信箱«环境科学»编辑部,邮政编码: 100085,电话 2555129 或 2545511—2138,电报挂号: 5499。