

蒋艳, 雍晓蕾, 黄朝颜, 等. 次氯酸钙-水杨酸钠分光光度法测定水质中氨氮[J]. 净水技术, 2022, 41(10):166-170.

JIANG Y, YONG X L, HUANG C Y, et al. Determination of ammonia nitrogen in water by photometric method of calcium hypochlorite-salicylic acid [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10):166-170.



扫我试试?

次氯酸钙-水杨酸钠分光光度法测定水质中氨氮

蒋艳¹, 雍晓蕾^{1,*}, 黄朝颜¹, 刘煦¹, 佟玲¹, 王照丽²

(1. 成都市排水有限责任公司, 四川成都 610063; 2. 成都市环境保护科学研究院, 四川成都 610072)

摘要 文中建立了次氯酸钙-水杨酸钠分光光度法快速简便测定水中的氨氮含量。通过选择化学稳定性好的次氯酸钙试剂, 并配制水杨酸钠、酒石酸钾钠、亚硝基铁氰化钠和氢氧化钠混合显色剂以测定水质中的氨氮含量, 20 min 便可实现显色反应, 同时氨氮检测的质量浓度为 0~2.50 mg/L, 方法检出限为 0.008 mg/L。与《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009) 标准方法相比, 该方法检测范围是标准方法的 2.5 倍, 显色时间是标准方法的 1/3。测定不同实际水样, 该方法与国标水杨酸法无明显差异, 且相对标准偏差 RSD 在 0.69%~2.07%, 加标回收率在 94.0%~102.6%, 表明该方法精密度和准确度均较好, 适用于不同水样中氨氮的测定。

关键词 次氯酸钙 水杨酸钠 分光光度法 氨氮 检测

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)10-0166-05

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.10.024

Determination of Ammonia Nitrogen in Water by Photometric Method of Calcium Hypochlorite-Salicylic Acid

JIANG Yan¹, YONG Xiaolei^{1,*}, HUANG Chaoyan¹, LIU Xu¹, TONG Ling¹, WANG Zhaoli²

(1. Chengdu Drainage Co., Ltd., Chengdu 610063, China;

2. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China)

Abstract A calcium hypochlorite-sodium salicylate spectrophotometric method for the determination of ammonia nitrogen in water was established. By selecting the calcium hypochlorite reagent with good stability and preparing the mixed reagent of sodium salicylate, sodium potassium tartrate, sodium nitroferricyanide and sodium hydroxide to determine the content of ammonia in water, the color reaction could be realized in 20 min. Meanwhile, the linear range of ammonia nitrogen detection was 0~2.50 mg/L, and the method detection limit was 0.008 mg/L. Compared with *Water Quality-Determination of Ammonia Nitrogen-Salicylic Acid Spectrophotometry* (HJ 536—2009), the detection range was 2.5 times and the coloration time was one third of the specified time. There was no significant difference between this method and the national standard salicylic acid method in the determination of different water samples, and the relative standard deviation was 0.69%~2.07%, the spiked recovery was 94.0%~102.6%, indicated that this method had good precision and accuracy. The method may apply to ammonia nitrogen determination with different types of water.

Keywords calcium hypochlorite salicylic acid spectrophotometric method ammonia nitrogen determination

水处理中, 氨氮是指水中以游离氨(NH₃)或离

子铵(NH₄⁺)形式存在的氨, 是水和废水监测和评价的重要指标之一。水环境中氨氮主要来源有两个, 即工农业污水的排放和生活污水中含氮有机物的分解。氨氮超标的危害反映在对水体的污染上, 氨氮排入水中, 易引起水中微生物及藻类的大量繁殖, 使生态系统失衡, 从而导致水体富营养化, 除了造成

[收稿日期] 2022-04-06

[作者简介] 蒋艳(1993—)女, 硕士, 工程师, 从事环境监测相关工作, E-mail: 919865356@qq.com。

[通信作者] 雍晓蕾, 硕士, 高级工程师, 从事水务环保相关工作, E-mail: 1065087434@qq.com。

水质异味、影响水处理运行外,其毒性会使水中溶解氧下降,造成水生动物的大量死亡,危害人类生存环境和水体安全。

氨氮检测方法有分光光度法、电极法、滴定法等。分光光度法由于灵敏度高、稳定性好,是氨氮检测最常用的方法,主要以纳氏试剂分光光度法和水杨酸分光光度法为主^[1-3]。近些年,由于配制纳氏试剂的多种方法均含有汞的化合物和强碱,对环境和人体危害严重,产生的废液不可直接排放,需另行处理,大大增加了检测成本^[2]。目前越来越多的检测人员更愿选择所用试剂无毒、对环境污染小、产生废液可以直接排放的水杨酸法检测氨氮,更符合现代检测机构的环保理念^[4-7]。

国标方法水杨酸法检测氨氮的检出上限仅为 1.00 mg/L,同时需要显色 60 min,耗时较长,在较高氨氮浓度的工业废水以及应急快速检测等方面均有较大限制^[1]。此外,该法所用次氯酸钠溶液化学性质不稳定,需要经常对其有效氯及游离碱进行验证,较短的保质期也增加了新溶液配制频率,带来了检测的不便和浪费。水杨酸法检测氨氮是通过检测氨氮与次氯酸盐和水杨酸盐反应生成的水溶性蓝色化合物的吸光度变化来确定氨氮的含量,目前已有不少研究者选择稳定性更好的二氯异氰酸钠代替次氯酸钠用于水质氨氮检测^[6-9]。次氯酸钙作为一种含氯稳定、价格更便宜的次氯酸盐,目前还尚未有用于水质氨氮检测的报道。本研究选择次氯酸钙代替次氯酸钠,通过优化其与水杨酸钠等试剂的加入比、显色时间、显色温度等条件,拟为水质氨氮快速、准确检测提供一种更优的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:普析 TU-1901 紫外-可见分光光度计;上海雷磁 PHS-3C 型 pH 计;梅特勒 AL204 电子天平;北京中兴伟业 DZKW-4 电子恒温水浴锅;10 mL 具塞比色管;电子移液器、移液管等。所有玻璃器皿在使用前均先用每升含有 100 g 氢氧化钾和 900 mL 乙醇的清洗溶液清洗,再用去离子水多次冲洗。

试剂:水杨酸钠、酒石酸钾钠、亚硝基铁氰化钠、次氯酸钙(有效氯含量为 60%)、NaOH 均为分析纯,购自 Sigma-Aldrich 公司;氯化铵(NH_4Cl)为优级纯。其中混合试剂 A 为亚硝基铁氰化钠、水杨酸钠、酒

石酸钾钠、NaOH 质量比为 4:60:20:5 的混合溶液,即每 100 mL 混合试剂 A 含 1.0 g 亚硝基铁氰化钠、15.0 g 水杨酸钠、5.0 g 酒石酸钾钠、1.25 g NaOH。混合试剂 B 为 NaOH 和次氯酸钙质量比为 6:1 的混合溶液,即每 100 mL 含 3.0 g NaOH 和 0.5 g 次氯酸钙。1 000 mg/L 的氨氮标准贮备液的配制为称取在 100~105 °C 干燥 2 h 的 NH_4Cl 3.819 0 g,溶于无氨水,再转移到 1 000 mL 棕色容量瓶中,稀释至标线备用,以此为基础稀释成试验所需的不同浓度的氨氮标准溶液。

1.2 试验原理

本研究基于《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009)^[2],即在亚硝基铁氰化钠存在下,水中的 NH_3 、 NH_4^+ 在碱性溶液中与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物,其颜色深浅与氨氮含量成正比,通过在 697 nm 处用分光光度计测量吸光度,从而计算出水中氨氮浓度。

1.3 试验方法

取 300 μL 混合试剂 A 和 300 μL 混合试剂 B 的上清液加入 10.0 mL 具塞比色管,再分别加入 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00 mL 质量浓度为 1.00 mg/L 的氨氮标准使用液和 1.00、2.00、2.50 mL 质量浓度为 10.0 mg/L 的氨氮标准使用液,配制成 0、0.05、0.10、0.30、0.50、1.00、2.00、2.50 mg/L 8 个不同质量浓度的标准系列,混匀定容。在室温反应 20 min 后,用 10 mm 比色皿在 697 nm 比色测定其吸光度并做 3 个平行,参比溶液为去离子水。实际样品则在最优试验条件下进行氨氮浓度测定。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的选择

2.1.1 药剂的选择

水杨酸法检测氨氮是在亚硝基铁氰化钠存在下,氨氮与水杨酸盐和次氯酸盐生成水溶性蓝色化合物,其显色吸光度与氨氮含量成正比,满足朗伯定律。国标法 HJ 536—2009 测氨氮时水杨酸溶解需要调 pH,且选用次氯酸钠作为次氯酸离子的来源,使用时需准确测定其有效氯和游离碱值,步骤繁琐且次氯酸钠不稳定,不宜长期存贮。目前已有不少研究者选择二氯异氰酸钠代替次氯酸钠用于水质氨氮检测^[5-8],而次氯酸钙与二氯异氰酸钠一样具有有效氯含量高、缓释时间长和性质稳定等优点,且更易得,价格也更

便宜,故本文选择次氯酸钙参与显色反应。

2.1.2 试剂用量选择

在空白样和含有 0.50、2.50 mg/L 氨氮的标准溶液中加入不同量的混合试剂 A 和混合试剂 B,在 (25±2)℃ 的室温下显色 20 min 后,用 10 mm 比色皿在 697 nm 测定吸光度,结果如表 1 所示。由表 1

表 1 混合试剂 A 与混合试剂 B 的用量对显色吸光度的影响
Tab. 1 Effect of Mixed Reagent A and B Dosages on Color Absorbance

| 序号 | 试剂用量/ μL | | 吸光度 | | | 稳定性 |
|----|---------------------|--------|-------|------------------|------------------|-----|
| | 混合试剂 A | 混合试剂 B | 空白样 | 0.50 mg/L 氨氮标准溶液 | 2.50 mg/L 氨氮标准溶液 | |
| 1 | 200 | 200 | 0.015 | 0.473 | 2.107 | 不稳定 |
| 2 | 300 | 300 | 0.018 | 0.486 | 2.171 | 稳定 |
| 3 | 400 | 400 | 0.031 | 0.491 | 2.183 | 不稳定 |

2.1.3 显色时间选择

分别取 0.30、1.50、2.50 mg/L 的氨氮标准溶液,在 (25±2)℃ 室温下,按照 1.3 小节试验步骤进行试验。从加样定容就开始进行吸光度的扫描,记录 90 min 的结果如图 1 所示。不论低、中、高氨氮浓度均在加入 5 min 左右就开始出现快速的化学反应;10~15 min 时,吸光度逐渐趋于平衡;待显色 20 min 后,化学反应完全完成,吸光度基本不变。由此可知,采用本法测定水中氨氮的显色时间为 20 min,这是 HJ 536—2009 标准规定的 60 min 显色时间的 1/3。

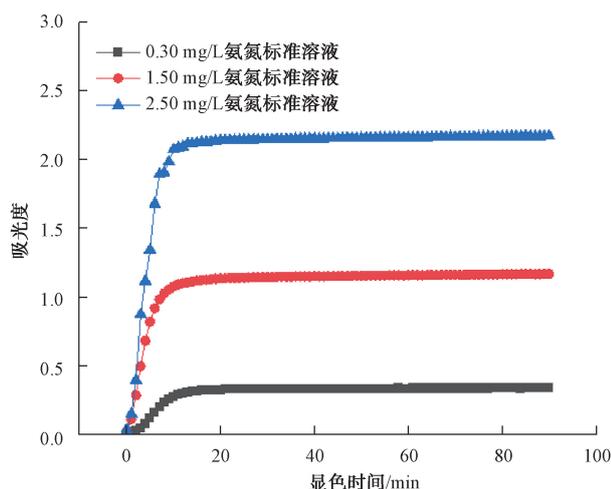


图 1 时间与吸光度的变化曲线

Fig. 1 Change Curve of Absorbance with Time

2.1.4 显色温度选择

选取 0.50 mg/L 和 2.50 mg/L 氨氮标准溶液,

可知,随着混合试剂 A 和混合试剂 B 加入量的增加,其吸光度值也随之增加。但在加入 400 μL 混合试剂 A 和混合试剂 B 时,溶液显色受试剂亚硝基铁氰化钠影响,稳定性不佳,且空白样吸光度大于 0.030^[1-2]。故混合试剂 A 和混合试剂 B 的用量均为 300 μL 最佳。

通过水浴条件考察了 5、10、20、25、30、35、40、45 °C 温度条件下,显色 20 min 后的吸光度值(图 2)。结果表明,低于 10 °C 和高于 35 °C 时,氨氮反应液的吸光度值均偏低,当温度在 10~35 °C 时,其吸光度变化误差不大于 2%。因此,反应温度以 10~35 °C 为宜。

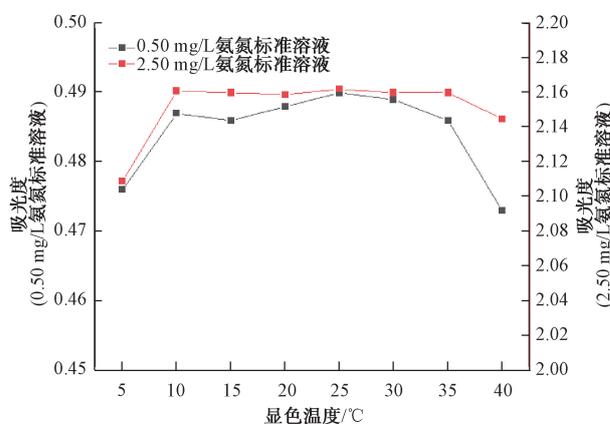


图 2 不同温度下吸光度变化

Fig. 2 Absorbance Changes under Different Temperatures

2.2 试剂稳定性

随着混合试剂 A 和混合试剂 B 的失效,所测得的氨氮浓度会比实际值低。为确定混合试剂 A 和混合试剂 B 的有效使用时间,试验采用固定间隔时间在同一温度下,即 25 °C 时,对最高量程氨氮浓度按照 1.3 小节试验方法进行结果测定,根据此测量值较实际浓度降低的误差来确定混合试剂 A 与混合试剂 B 的有效使用时间^[9]。试验连续 10 周,每

间隔一周检测 2.50 mg/L 氨氮标准溶液的检测结果。由图 3 可知,第 1~8 周的结果相对误差均小于 2%,但到了第 9 周,检测结果显著降低,相对误差也超过了 5%。因此,本方法所用混合试剂 A 与混合试剂 B 需要于 4 ℃ 低温密封避光存放,有效期为 2 个月。

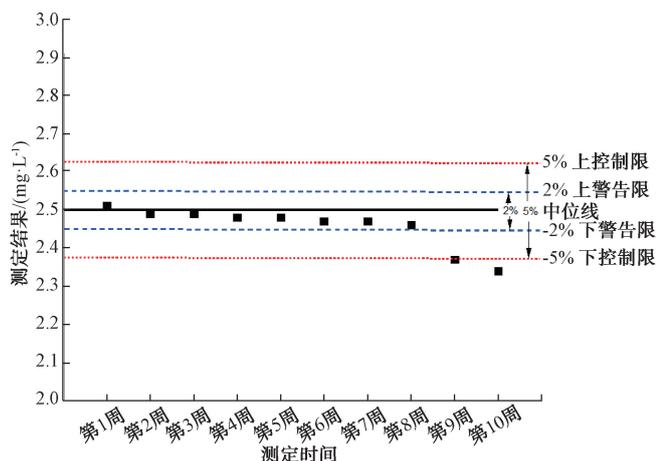


图 3 混合试剂 A 和混合试剂 B 的有效使用时间试验
Fig. 3 Effective Usage Time of Mixed Reagent A and B

2.3 标准曲线与检出限

由图 4 可知, NH₄Cl 质量浓度在 0~2.50 mg/L 时,其含量与吸光度呈良好线性关系,线性方程为 $y=0.867x+0.007$,线性相关系数 R 为 0.999 8,说明该方法检测范围相比 HJ 536—2009 扩大了 2.5 倍。

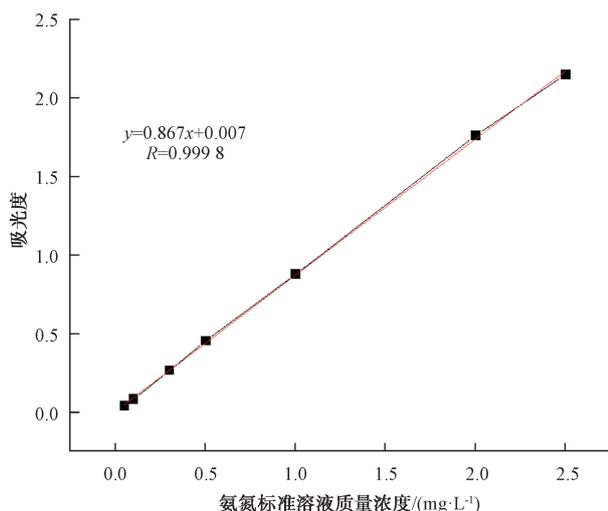


图 4 氨氮的标准曲线

Fig. 4 Standard Curve of Ammonia Nitrogen

对质量浓度为 0.03 mg/L 的氨氮标准使用液分

两组各测定 8 次,吸光度分别为 0.033、0.035、0.038、0.037、0.032、0.035、0.038、0.034 和 0.032、0.036、0.038、0.037、0.035、0.036、0.034、0.036,带入曲线得到氨氮质量浓度分别为 0.030、0.032、0.036、0.035、0.029、0.032、0.036、0.031 mg/L 和 0.029、0.033、0.036、0.035、0.032、0.033、0.031、0.033 mg/L。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)^[10] 中附录 A1.1 的一般确定方法,按式(1)得到方法检出限(MDL)分别为 0.008 mg/L 和 0.006 mg/L,均满足选择的氨氮标准使用液在所得 MDL 的 3~5 倍的要求,故选择较大数据(0.008 mg/L)为本方法的 MDL。

$$MDL=t(n-1,0.99) \times S \quad (1)$$

其中: n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$,置信度为 99% 时的 t 分布值(单侧);

S —— n 次平行测定的标准偏差。

当平行测定次数为 8 时, t 值为 2.998。

2.4 准确度和精密度试验

按照 1.3 小节试验方法的样品分析的全部步骤,用本法对生态环境监测标准样品研究所的标准样品 [GSB 07-3164-2014 号,保证值为 (9.13 ± 0.36) mg/L] 进行 7 次平行测定。7 次测定结果分别为 9.17、9.05、9.28、9.19、9.31、9.22、9.01 mg/L,均满足保证值的不确定度要求,样品的平均值为 9.18 mg/L,相对标准偏差为 1.21%。选取某城镇污水处理厂再生水及地表水分别进行 0.20 mg/L 和 0.50 mg/L 两个质量浓度氨氮的加标,加标方法为在 100.0 mL 水样中加入 0.2 mL 或 0.5 mL 质量浓度为 100.0 mg/L 的氨氮标准溶液,每种样品做 3 个平行样,得到再生水和地表水的加标回收率分别为 94.0%、102.6% 和 102.0%、99.4%,说明该方法的精密度和准确度均良好(表 2)。此外,HJ 536—2009 国标方法在消除干扰中提到水样中存在高浓度的钙会影响检测结果,而本研究所用次氯酸钙溶液为上清液,且用量较小,且从方法的精密度和准确度良好也验证了少量钙离子对检测结果不存在干扰,这与团体标准 T/CPMA 021—2020^[11] 结论一致。

2.5 实际样本测定

选取某工业废水、某城镇生活污水、再生水和地表水 4 类实际水样,用该方法与 HJ 536—2009 国标

表2 加标回收试验 ($n=3$)
Tab. 2 Standard Recovery Tests ($n=3$)

| 样品名称 | 本底值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 加标质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 实测结果/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | 平均值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 平均回收率 |
|------|---------------------------------------|--|--|-------|-------|---------------------------------------|--------|
| 再生水 | 0.383 | 0.20 | 0.568 | 0.570 | 0.575 | 0.571 | 94.0% |
| | | 0.50 | 0.891 | 0.899 | 0.897 | 0.896 | 102.6% |
| 地表水 | 0.325 | 0.20 | 0.533 | 0.524 | 0.529 | 0.529 | 102.0% |
| | | 0.50 | 0.827 | 0.818 | 0.821 | 0.822 | 99.4% |

方法进行对比。由表3可知,本试验方法与 HJ 536—2009 国标方法在精密度和准确度上基本一致,说明方法准确可靠。另外,由于该方法的检测范围比 HJ 536—2009 国标方法扩大了 2.5 倍,对于氨氮含量比较高的水样减少了取样过程中的稀释倍数,使得最终的测量结果相对误差略微低于 HJ 536—2009 国标方法,表明检测量程范围的扩大有利于提高方法准确性。

表3 该方法与 HJ 536—2009 的对比 ($n=3$)
Tab. 3 Comparison of the Method and HJ 536—2009 ($n=3$)

| 样品名称 | 方法 | 测定结果/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | RSD |
|--------|-------------|--|-------|-------|-------|
| | | 1次 | 2次 | 3次 | |
| 工业废水 | HJ 536—2009 | 26.1 | 26.9 | 27.2 | 2.13% |
| | 本方法 | 26.7 | 26.4 | 26.8 | 0.78% |
| 城镇生活污水 | HJ 536—2009 | 17.5 | 17.9 | 16.7 | 3.52% |
| | 本方法 | 17.3 | 17.8 | 17.1 | 2.07% |
| 再生水 | HJ 536—2009 | 0.387 | 0.379 | 0.383 | 1.04% |
| | 本方法 | 0.382 | 0.386 | 0.381 | 0.69% |
| 地表水 | HJ 536—2009 | 0.323 | 0.327 | 0.319 | 1.24% |
| | 本方法 | 0.328 | 0.325 | 0.321 | 1.08% |

3 结论

本研究建立了次氯酸钙-水杨酸钠分光光度法,可快速简便测定水质中的氨氮含量。通过配制水杨酸钠、亚硝基铁氰化钠混合显色剂,优化试剂配比,结果表明仅需反应 20 min,氨氮便可显色完全,且氨氮质量浓度在 0~2.50 mg/L 时与吸光度线性良好,线性相关系数达到 0.999 0 以上。与 HJ 536—2009 国标法比较,检测范围扩大了 2.5 倍,显色时间为规定时间的 1/3,准确度和精密度与 HJ 536—2009 国标法基本一致。另外,碱性次氯酸钙

溶液与水杨酸钠、亚硝基铁氰化钠混合显色剂分别仅需加入 300 μL 参与反应,不仅节省了反应试剂用量,还降低了人工劳动强度,操作更简便。所建立新方法通过混合试剂的开发缩短了检测时间,并且不存在有毒有害试剂,不造成环境二次污染,可广泛推广于地表水、再生水、生活污水、工业废水等不同水体的氨氮测定。

参考文献

- [1] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法: HJ 536—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [2] 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, 2009.
- [3] 田波, 战春梅, 姜瞻梅, 等. 几种分光光度法测定氨氮含量的对比分析[J]. 食品工业, 2014, 35(8): 251-253.
- [4] 邓金花, 吴清平, 廖富迎, 等. 环境水质氨氮的快速检测[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 34-36.
- [5] 黄蓉, 吴志超, 王巧英, 等. 次氯酸钠对氨氮及硝酸盐氮测定结果的影响和消除策略[J]. 净水技术, 2021, 40(6): 65-70.
- [6] 黄杰华, 侯化明, 梁鸿, 等. HACH 氨氮水质自动监测分析仪进口试剂国产化配方研究[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 69-71.
- [7] 娄红杰, 刘威, 胡艳晶, 等. 水杨酸分光光度法测定水中氨氮[J]. 化学分析计量, 2020, 29(4): 25-29.
- [8] 吴丹, 周素锐, 刘英. 水质中氨氮的快速检测方法[J]. 分析试验室, 2015, 34(4): 429-432.
- [9] 马芮, 刘嘉骥, 刘永. 水杨酸法检测水质氨氮的改进方法[J]. 中国环境监测, 2019, 35(5): 160-164.
- [10] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制订修订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [11] 中华预防医学会. 生活饮用水中氨氮现场检测仪器法 水杨酸法: T/CPMA 021—2020[S].