

分析与监测

地表水中氨氮的三种测定方法比对试验研究

左 嘉, 戴书浩, 魏宝梅, 邱 兰, 涂晓彬
(南昌市环境监测站, 江西 南昌 330038)

摘 要: 采用纳氏试剂光度法和气相分子吸收光谱法、离子色谱法分别测定地表水中的氨氮含量, 对方法检出限、精密度和准确度以及加标回收率等指标进行比较分析, 并对实际水样的测定结果进行 t 检验。结果表明, 3 种方法均能满足实验室质量控制要求, 测定结果无显著性差异。与纳氏试剂光度法相比, 气相分子吸收光谱法和离子色谱法操作更加简便、快速、无污染, 可用于大批量地表水中氨氮的含量测定。

关键词: 气相分子吸收光谱法; 离子色谱法; 纳氏试剂光度法; t 检验; 地表水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)06-0128-03

Comparison Experiment on Determination of Ammonia Nitrogen in Surface Water with Three Methods

ZUO Jia, DAI Shu-hao, WEI Bao-mei, QIU Lan, TU Xiao-bin
(Nanchang Environmental Monitoring Station, Nanchang 330038, China)

Abstract: The analysis methods of Nessler's reagent spectrophotometry, gas-phase molecular absorption spectrometry and ion chromatography were respectively used to determine ammonia nitrogen in surface water. The detection limit, precision, accuracy and recovery rate of three methods were compared, and the determination results of the actual water samples were analyzed by t -test. The results showed that these three methods all could meet the requirement of the laboratory quality control, and there was no significant difference in the determination results. Compared with Nessler's reagent spectrophotometry, the operation of gas-phase molecular absorption spectrometry and ion chromatography was more convenient, more fast and without pollution, which can be used for the determination of ammonia nitrogen in a large number of surface water samples.

Key words: gas-phase molecular absorption spectrometry; ion chromatography; Nessler's reagent spectrophotometry; t -test; surface water

水中氨氮的测定方法包括纳氏试剂分光光度法、气相分子吸收光谱法和离子色谱法等^[1]。纳氏试剂光度法需要较多试剂, 其中需要用到的碘化汞还是有毒试剂, 测定之后还面临废弃物处理等环境安全问题。气相分子吸收光谱法^[2]的原理是将水中氨和铵盐转化为亚硝酸盐, 在酸性介质和乙醇的共同作用下, 将水样中的亚硝酸盐转化为 NO_2 气

体, 再用氮气作为载气, 进入气相分子吸收光谱仪的吸光管, 测定其对 Zn 空心阴极灯的吸光度, 通过绘制校准曲线测定水样中氨氮浓度。离子色谱法测定氨氮^[3]的优势在于, 灵敏、准确, 且不受水体中钙、镁、铁等金属离子, 醛类、硫化物等非金属以及颜色和浊度的影响, 水样直接通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤即可测定。此次试验目的是通过对气相分子吸收光谱

法、离子色谱法和纳氏试剂光度法进行对比^[4],证明三种方法无显著性差异。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

上海北裕公司气相分子吸收光谱仪 GMA3380。无氨水,6 mol/L 盐酸,体积分数为 25% 盐酸和体积分数为 30% 的乙醇混合溶液,质量分数为 40% 的氢氧化钠溶液,次溴酸盐氧化剂(按照标准方法 HJ/T 195—2005 配制),所用试剂均为分析纯试剂。电阻率为 18.2 M Ω ·cm 的超纯水。

瑞士万通公司 883 Basic IC plus 离子色谱仪,863 Compact Autosampler 自动进样器,Metrosep C4 150-4 分离柱,Metrosep C 4 Guard/4.0 保护柱,MSM 万通抑制模块,882IC Compact plus 电导检测器,MagIC Net 2.3 色谱工作站,0.45 μ m 微孔滤膜。电阻率为 18.2 M Ω ·cm 的超纯水。

纳氏试剂光度法所需试剂:按照标准方法《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)的要求配制和购买。

国家有色金属及电子材料分析测试中心购买的氨氮单元素标准溶液,批号 GSB 04-2832-2011,标准值及相对扩展不确定度(1 000 \pm 0.7%) mg/L,国家环保部标准样品研究所(IERM)批号 200567 的氨氮标准样品,标准值及不扩展确定度(0.318 \pm 0.018) mg/L。

1.2 试验方法

气相分子吸收光谱仪 GMA3380 参数:输入氮气压力为 0.30 MPa,灯电流为 2.0 mA,工作波长为 213.9 nm,样品泵转速为 50.0 r/min,试剂泵转速为 40.0 r/min,氧化剂泵转速为 30.0 r/min,读数方式:峰高。

883 Basic IC plus 离子色谱仪参数:最大压力为 35.00 MPa,IC Net 2.3 柱温箱(35 $^{\circ}$ C 恒温)2.0 mmol/L HNO₃ 淋洗液(流速为 0.9 mL/min),定量环体积为 20 μ L,计算方式:峰面积自动积分。

上海第三分析仪器厂生产的 721 分光光度计,1 cm 石英比色皿,测定波长为 420 nm。

以上三种方法均通过绘制标准曲线计算样品含量。

2 结果与讨论

2.1 三种测定方法计算出的方法检出限的比较

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导

则》(HJ 168—2010)附录 A 的要求,对空白样品进行连续 20 次重复测定,然后再求出空白值浓度的标准偏差 S_b ,由此计算检出限(3 倍的标准偏差 $3S_b$)。测定结果表明,气相分子吸收光谱法、离子色谱法、纳氏试剂光度法的检出限分别为 0.020、0.010、0.025 mg/L。由此可见,三种方法的检出限接近,而气相分子吸收光谱法和离子色谱法的检出限相对较低。

2.2 三种测定方法的精密度比较

准确配制 0.500 mg/L 的氨氮标准溶液,分别用三种方法各测定 10 次,结果见表 1。

表 1 三种方法精密度的测试结果

Tab. 1 Precision test results of three methods

项 目	气相分子吸收光谱法	离子色谱法	纳氏试剂光度法
测定均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.506	0.502	0.511
标准偏差 $SD/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.003 9	0.003 5	0.015 0
相对标准偏差 $RSD/\%$	0.8	0.7	2.9

由表 1 数据可知,三种测定方法的 RSD 均小于 5%,在允许误差范围内,满足实验室质量控制的要求,其中气相分子吸收光谱法和离子色谱法的测定值的 RSD 均小于 1%,重现性均优于纳氏试剂光度法。

2.3 三种测定方法的准确度比较

本试验选用了国家环境保护部标准样品研究所研制的标准样品(批号 200567)进行测定,分别采用三种分析方法进行测定,每个样品各平行测定 7 次,测定均值都在标准值及不确定度的范围内,结果见表 2。

表 2 三种方法对标准样品的测定结果($n=7$)

Tab. 2 Test results of standard sample of three methods

($n=7$)

项 目	气相分子吸收光谱法	离子色谱法	纳氏试剂光度法
测定均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.322	0.316	0.326
相对误差/ $\%$	1.3	-0.6	2.5
标准值及不确定度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.318 \pm 0.018	0.318 \pm 0.018	0.318 \pm 0.018

2.4 三种测定方法加标回收率的比较

2016 年 1 月取南昌市新建小桥村地表水样品,加入氨氮标准溶液,分别用三种方法测定,结果如表 3 所示。由表 3 可见,加标回收率在 95.1% ~ 103%

之间,符合回收率为90%~110%的实验室质量控制要求。

表3 三种方法加标回收率的比较($n=7$)

Tab.3 Comparison of recovery rate of three methods

($n=7$)

项 目	气相分子吸收光谱法	离子色谱法	纳氏试剂光度法
本底质量/ μg	30.8	32.0	31.6
加标质量/ μg	20.0	20.0	20.0
测定值/ μg	49.3~51.6	50.8~52.8	50.9~52.3
回收率范围/%	95.1~103	96.2~103	97.8~102

2.5 实际样品的比对测试

2016年1月取南昌市新联(样品1)、南昌市金溪咀刘家(样品2)、南昌市吉里(样品3)、南昌市进贤下艾村(样品4)、南昌市湾里港下村(样品5)、南昌市丰城后关村(样品6)、南昌市经开风顺码头(样品7)共七处地表水样品,分别用三种方法测定,结果见表4。

表4 实际样品测定结果对比($n=7$)

Tab.4 Test results of actual samples $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	气相分子吸收光谱法	离子色谱法	纳氏试剂光度法
样品1	0.287	0.285	0.288
样品2	0.378	0.376	0.379
样品3	0.381	0.380	0.385
样品4	0.383	0.386	0.388
样品5	0.426	0.425	0.428
样品6	0.407	0.406	0.409
样品7	0.295	0.293	0.297

按照文献要求,对三种测定方法的数据两两对比,对检测结果进行 t 检验。

计算方法按照文献[5]中两种不同方法测定均值比较,对三种分析方法的测定结果进行 t 检验。

离子色谱法和纳氏试剂光度法的 t 检验结果: $t=0.114$,查表得 $t_{0.05(12)}=2.179$, $t=0.114<2.179$,说明两种方法的测定结果无显著性差异。

气相分子吸收光谱法和纳氏试剂光度法的 t 检验结果: $t=0.083$,查表得 $t_{0.05(12)}=2.179$, $t=0.083<2.179$,说明两种方法的测定结果无显著性差异。

离子色谱法和气相分子吸收光谱法的 t 检验结果: $t=0.031$,查表得 $t_{0.05(12)}=2.179$, $t=0.031<2.179$,说明两种方法的测定结果无显著性差异。

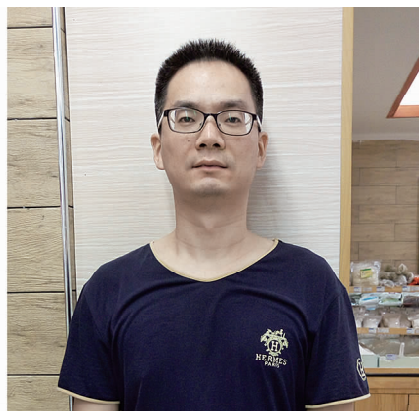
3 结语

气相分子吸收光谱法、离子色谱法和纳氏试剂

光度法对地表水中氨氮的测定结果经过 t 检验无显著性差异。气相分子吸收光谱法和离子色谱法都具有取样量少、分析时间短、比纳氏试剂光度法更加快捷的优点,同时两者检出限均低于国标中氨氮的限值,精密度和准确度也都较好。在当前国家对地表水环境样品监测点位日益增加,仪器测定的效率均优于手工法的条件下,用仪器法完全可以满足地表水的监测分析要求,同时能够成功应对大批量样品的监测分析。此外,气相分子吸收光谱法对于测定水中的硫化物、亚硝酸盐氮等常规监测项目都具有准确快速的特点,同时测定氨氮时在测定时间上也优于离子色谱法。

参考文献:

- [1] 何群华. 水体中氨氮测定方法的研究进展[J]. 广东化工, 2013, 40(14): 154-155.
- [2] 徐运, 肖国起. 气相分子吸收光谱法测定印染废水中的氨氮[J]. 福建分析测试, 2011, 20(6): 39-40.
- [3] 马云云, 谭金峰, 王斌之. 离子色谱法测定环境水样中的氨氮[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(3): 92-93.
- [4] 尚玲伟, 张剑平, 张红丽, 等. 离子色谱法和纳氏试剂光度法测定地表水中氨氮的比较试验[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(3): 143-147.
- [5] 中国环境监测总站, 《环境监测人员持证上岗考核试题集》编写组. 环境监测人员持证上岗考核试题集(下册, 第3版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.



作者简介:左嘉(1981-), 男, 江西南昌人, 大学本科, 工程师, 主要从事水质、环境空气和废气监测分析工作。

E-mail: 64359695@qq.com

收稿日期: 2016-09-04