

分析与监测

纳氏试剂比色法测定水中氨氮影响因素的实验研究

于洋, 纪峰, 王龙岩, 姜旭, 朱灵敏, 陈媛, 王儒静
(哈尔滨供水集团有限责任公司水质中心, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)测定水中氨氮, 针对对氨氮检测结果有显著影响但标准中未规定的影响因素进行了具体的研究和分析, 包括前处理絮凝剂的选择、掩蔽剂的配制方法、纳氏试剂的配制比例、显色时间的影响。结果表明, 前处理絮凝剂硫酸锌应选用优级纯及以上级别的药剂、掩蔽剂酒石酸钾钠配制时应加入少量的碱、纳氏试剂的配制比例应严格遵循 HgCl_2 : KI 为 20.44 : 50、显色时间固定为 10 min, 可以保证氨氮检测的灵敏度和准确度最佳。

关键词: 纳氏试剂比色法; 氨氮; 影响因素

中图分类号: X832 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)12-0119-04

Experimental Study of Influence Factors for Determination of Ammonia Nitrogen in Water by Nessler's Reagent Colorimetry

YU Yang, JI Feng, WANG Long-yan, JIANG Xu, ZHU Ling-min, CHEN Yuan,
WANG Ru-jing

(Water Quality Center, Harbin Water Supply Group Co. Ltd., Harbin 150080, China)

Abstract: Water Quality — Determination of Ammonia Nitrogen — Nessler's Reagent Spectrophotometry (HJ 535-2009) was used for determination of ammonia nitrogen. The influence factors that have significant effect on determination of ammonia nitrogen but not specified in the standards were researched and analyzed, including the selection of pretreatment flocculating agent, the preparation method of the masking agent, the preparation ratio of Nessler's reagent and the chromogenic time. The results revealed that the pretreatment flocculating agent, zinc sulfate should be GR or above levels; a small amount of alkali should be added in preparation of masking agent, sodium potassium tartrate; the ratio of HgCl_2 to KI in preparation of Nessler's reagent should be 20.44 : 50 strictly, and the chromogenic time was fixed at 10 minutes. All these can ensure the optimum sensitivity and accuracy in determination of ammonia nitrogen.

Key words: Nessler's reagent colorimetry; ammonia nitrogen; influence factors

测定氨氮的方法主要有纳氏试剂比色法、酚盐比色法、水杨酸盐比色法。其中, 纳氏试剂比色法操作简便、显色时间短、灵敏度高, 成为氨氮测定普遍采用的方法^[1,2]。环保部标准《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)对标准适用范

围、方法原理、干扰消除、分析步骤等进行了具体的规定^[3]。但在实际检测过程中笔者发现了以下问题: 水样经前处理絮凝沉淀后氨氮的含量反而远高于未经絮凝处理的水样、按标准方法配制的纳氏试剂灵敏度略低、检测结果受显色时间影响较大等, 为

完善标准的细节,优化反应条件,笔者对前处理絮凝剂的选择、掩蔽剂的配制方法、纳氏试剂的配制比例、显色时间的影响进行了研究。

1 方法原理

存在于水中的游离氨或离子氨会与纳氏试剂($K_2[HgI_4]$)在碱性条件下生成黄棕色的化合物(NH_2Hg_2OI),此化合物在420 nm的波长下有最大的吸收,其色度与氨氮含量成正比。

2 仪器与试剂

新世纪 T6 紫外可见分光光度计。

所有试剂均用不含氨的超纯水配制。氨氮标准溶液:国家标物中心氨氮标物(1 000 $\mu g/mL$, $U_{rel} = 0.5$);氨氮标准贮备液(100 mg/L);氨氮标准使用液(10 mg/L);酒石酸钾钠溶液(50%);纳氏试剂;氢氧化钠溶液(240 g/L);AR级硫酸锌溶液(10%);GR级硫酸锌溶液(10%)。

所用实际水样 A、B 均为松花江哈尔滨江段朱顺屯断面原水样品,取样时间分别为2015年4月13日、8月3日。

3 对 HJ 535—2009 的实验优化

3.1 前处理药剂硫酸锌和氢氧化钠的选择

絮凝沉淀法操作简便,处理水样快速、效果较好,是消除样品中浊度和色度干扰最常用的前处理方法^[4]。标准方法规定氨氮检测的前处理药剂为硫酸锌和氢氧化钠,但没有指定药剂的纯度。由于不同纯度等级的商品试剂杂质含量不同,如果杂质中含有氨氮,就会在絮凝过程中将药剂中的氨氮引入到水样中,使处理后的水样氨氮含量增加。根据标准规定的水样絮凝方法,考察了不同纯度硫酸锌和氢氧化钠中的氨氮含量,实验结果见表1。

表1 不同纯度硫酸锌和氢氧化钠溶液中氨氮的含量

Tab.1 Ammonia nitrogen content of different purity zinc sulfate and sodium hydroxide solution $mg \cdot L^{-1}$

项 目	厂家一	厂家二	厂家三
硫酸锌(AR)	0.410 天津博迪	0.880 天津巴斯夫	1.030 天津风船
硫酸锌(GR)	<0.025 天津科密欧	<0.025 天津大茂	<0.025 上海沃凯
氢氧化钠(AR)	<0.025 天津科密欧	<0.025 天津致远	<0.025 丹东胜利
氢氧化钠(GR)	<0.025 天津科密欧	<0.025 天津光复	<0.025 天津基准

由表1可以看出,AR级硫酸锌溶液中氨氮含

量较高,如水样采用AR级硫酸锌作为絮凝剂,含有的氨氮会直接混入到水样中,将这部分含量直接附加于水样的氨氮含量,对检测结果影响较大,故氨氮的检测应选用GR级硫酸锌处理水样。不同纯度的氢氧化钠溶液对氨氮含量没有影响,其原因在于氢氧化钠溶液的浓度是240 g/L,属于强碱溶液,氨氮在强碱溶液中无法以稳定的铵根离子存在,只能以氨的形式挥发,根据经济性原则选择AR级氢氧化钠即可。

3.2 掩蔽剂酒石酸钾钠溶液配制方法的改良

为消除水样中钙、镁等金属离子的干扰,需加入酒石酸钾钠进行掩蔽处理。由于酒石酸钾钠试剂含有铵盐或者配制过程中有可能会引入空气中的氨,国标规定了用加热煮沸的方法去除。但该方法不能完全去除氨,从而导致空白不理想。基于国标方法进行改良,在酒石酸钾钠溶液配制过程中,加入一小片氢氧化钾使溶液呈碱性,氨在碱性条件下能更好地挥发,进而降低空白吸光度,改良前和改良后的空白吸光度见表2。

表2 配制改良前、后空白吸光度

Tab.2 Blank absorbance before and after improvement preparation

项 目	1	2	3
改良前	0.051	0.050	0.050
改良后	0.045	0.045	0.046

3.3 纳氏试剂配制方法的改良

纳氏试剂中的显色物质为 $K_2[HgI_4]$,可由 $HgCl_2$ 与KI在碱性环境中以一定比例配制而成。其中, $K_2[HgI_4]$ 含量的多少直接决定了纳氏试剂显色能力的大小。国标规定 $HgCl_2$ 与KI配制生成 $K_2[HgI_4]$ 的比例为25:50,但在配制过程中,还未等 $HgCl_2$ 加入完全,就会产生大量 HgI_2 红色沉淀,导致 $K_2[HgI_4]$ 浓度降低,显色能力下降。因而,需根据生成 $K_2[HgI_4]$ 的反应方程式对KI与 $HgCl_2$ 的比例进行优化。

反应原理为: $HgCl_2 + 4KI \rightleftharpoons K_2[HgI_4] + 2KCl$,其中 $HgCl_2$ 与KI的质量比为20.44:50,即50 g的KI最多能与20.44 g的 $HgCl_2$ 反应,生成59.22 g的 $K_2[HgI_4]$ 。

国标规定的25 g $HgCl_2$ 过量4.56 g,此时反应继续进行,产生红色的沉淀 HgI_2 。反应原理为: $HgCl_2 + K_2[HgI_4] = 2HgI_2 \downarrow + 2KCl$ 。图1为50 g

KI 中 $K_2[HgI_4]$ 生成量随 $HgCl_2$ 加入量的变化情况,根据化学反应方程式,4.56 g 过量 $HgCl_2$ 消耗了纳氏试剂的显色成分 $K_2[HgI_4]$ 13.21 g,生成了沉淀 HgI_2 ,使纳氏试剂的显色能力明显降低,降低了汞盐利用率,同时增加了汞盐排放的环境风险。故纳氏试剂配制时应严格遵循反应原理,控制 $HgCl_2$: KI 为 20.44 : 50。

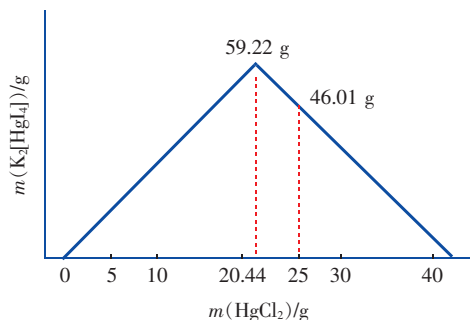


图1 50 g KI 中 $K_2[HgI_4]$ 生成量随 $HgCl_2$ 加入量的变化

Fig.1 Change of amount of generation of $K_2[HgI_4]$ with the $HgCl_2$ in 50 g KI

表4 显色时间对吸光度的影响

Tab.4 Influence of chromogenic time on the absorbance

显色时间/min		8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12	12.5
吸光度	空白	0.044	0.044	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
	标样(0.8 mg/L)	0.318	0.320	0.323	0.323	0.324	0.324	0.325	0.324	0.324	0.325
	实际水样 A	0.380	0.387	0.395	0.402	0.408	0.415	0.421	0.425	0.428	0.430

由表4可以看出,显色时间对空白基本上没有影响,主要原因为空白中几乎没有氨氮,没有显色反应的发生;标样在9~10 min 时即可显色完全,随着时间增加,标样吸光值基本不变,受时间影响较小;而实际水样的吸光度受时间影响较大,10 min 过后,吸光值仍继续增加,12 min 时吸光度比10 min 时增加了近5%,其原因可能在于实际水样多采用絮凝的方式去除浊度和色度的干扰,检测过程中,残留在水样中的氢氧化锌胶体随时间增加发生胶体脱稳形成絮体的倾向,而肉眼观察不到。所以,应控制显色时间为10 min,并保证水样与标准曲线显色时间一致。

3.5 改良方法与国标方法的对比

分别用改良方法与国标方法测定松花江实际水样B的氨氮含量,将反应时间固定为10 min,选取天津博迪 AR 级硫酸锌及天津科密欧 GR 级硫酸锌,按照不同的组合将测定样品分成4组,具体如图2所示。

分别用标准方法配制的纳氏试剂与改良方法配制的纳氏试剂测定1.0 mg/L 的标准样品,吸光度的对比见表3。

表3 改良前、后1.0 mg/L 的标准样品的吸光度

Tab.3 1.0 mg/L standard sample absorbance before and after improvement preparation

项 目	1	2	3
改良前	0.330	0.330	0.329
改良后	0.408	0.409	0.409

由表3可见,改良后的纳氏试剂具有更高的显色能力。

3.4 显色时间的确定

对于校准曲线和水样的显色时间,国标规定放置10 min 后测量吸光度,没有规定具体的显色时间。

为了验证显色时间对检测结果的影响,考察了水样空白、0.8 mg/L 的标样、松花江实际水样A 在不同的显色时间下对吸光度的影响,实验结果如表4所示。

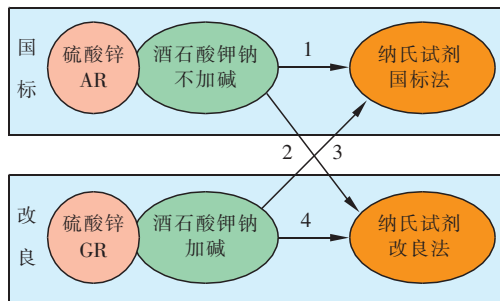


图2 松花江实际水样B 的测定组

Fig.2 Determination groups of actual water samples B of the Songhua River

表5为松花江实际水样B 检测结果,测定组1 完全依照国标进行检测,测定组4 为改良方法,测定组2、3 为对照组。测定组1 和2 中水样B 的浓度分别为0.515、0.522 mg/L,误差为0.415、0.422 mg/L,为AR 级硫酸锌中氨氮引入水样所致;测定组4 由于采用了改良方法,最大限度地减小了误差,保证了检测结果的准确性,且实际吸光度较测定组3 的

实际吸光度大,原因在于改良后的纳氏试剂显色能力增加。而测定组4的空白吸光度小于测定组2,是因为加碱驱赶了酒石酸钾钠中的氨氮,致使空白吸光度减小。同时对测试组4在12 min和15 min的氨氮含量进行了检测,分别为0.104 mg/L和0.108 mg/L,说明显色时间对氨氮检测结果影响较大。

表5 松花江实际水样B检测结果

Tab.5 Values for determination of actual water samples B of the Songhua River

项 目		空白 吸光度	实际 吸光度	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	误差/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
国标组	测定组 1	0.046	0.149	0.515	0.415
对照组	测定组 2	0.050	0.188	0.522	0.422
	测定组 3	0.041	0.027	0.098	—
改良组	测定组 4	0.045	0.034	0.101	—

4 结论

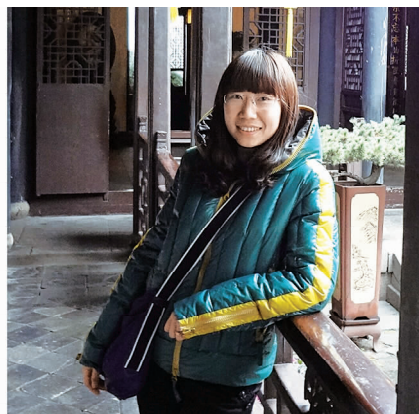
通过实验,考察了纳氏试剂法测定氨氮的诸多影响因素,优化了国标中未规定的一些要求。结论如下:

- ① AR级硫酸锌中含有大量的氨氮,应选用GR级硫酸锌作为前处理药剂;
- ② 配制酒石酸钾钠的过程中应加入一小片氢氧化钾,以最大程度地去除氨;
- ③ 配制纳氏试剂时,应严格控制 HgCl_2 : KI 为20.44:50,以保证最大显色能力;
- ④ 显色时间对实际水样影响较大,宜控制显色

时间为10 min。

参考文献:

- [1] 陈丽琼,胡勇,余东波. 纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮有关问题的探讨[J]. 环境科技,2011,24(S2):63-65.
- [2] GB 3838—2002,地表水环境质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] HJ 535—2009,水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [4] 张邦喜,夏品华,李存雄,等. 氨氮测定中几个问题的探讨[J]. 中国环境监测,2012,28(1):37-40.



作者简介:于洋(1984—),女,黑龙江哈尔滨人,硕士,环境工程师,水质科研部部长,从事水质科研、水质分析工作。

E-mail:clearful@qq.com

收稿日期:2016-10-20

全面规划、统筹兼顾、

标本兼治、综合利用水资源