

纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的影响因素分析

姚清涛 王银芳 杜丽丽 (山东龙信监测科技有限公司, 山东 烟台 265700)

摘要: 氨氮是水中的重点污染物, 其含量的多少可用来判断水体污染的程度。纳氏试剂分光光度法是测定水中氨氮的国家标准方法, 也是目前测定水中氨氮最好的方法。本文主要对纳氏试剂法测定水中氨氮过程中的相关影响因素, 如纳氏试剂的配制方法、水样存放时间、水样浑浊问题、实验室用水、水样前处理过滤滤纸以及显色时间等一系列问题进行了分析和探讨, 以提高测定的准确度和精密度。

关键词: 水质检测; 氨氮; 纳氏试剂分光光度法

氨氮是指水中以游离氨(NH₃)和铵离子(NH₄⁺)形式存在的氮, 是影响水质感官指标的因素之一。氨氮的浓度与有机物的含量、溶解氧的大小有着相关性, 标志着水污染的程度。水中氨氮的来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物, 如氨基酸的分解; 其次是来源于某些工业废水, 如焦化厂废水、氮肥废水以及农田排水; 再次是缺氧条件写硝酸盐在反硝化细菌的作用下还原为氨。氨氮含量较高时, 会消耗水中的溶解氧, 造成藻类大量繁殖, 水体发臭, 对鱼类呈现毒副作用, 对人体也有不同程度的危害。

纳氏试剂分光光度法是测定水中氨氮含量的重要方法, 它具有操作简便、灵敏、适用范围广等特点。2009年, 国家环境保护标准 HJ 535-2009 发布, 替代了原有的 GB 7479-1987。本文主要对按照 HJ 535-2009 进行氨氮测定的过程中遇到的问题进行分析和探讨。

1 方法原理

以游离态的氨或铵离子等形式存在的氨氮与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物, 该络合物的吸光度与氨氮含量成正比, 于波长 420nm 处测量吸光度。

剂反应生成淡红棕色络合物, 该络合物的吸光度与氨氮含量成正比, 于波长 420nm 处测量吸光度。

2 适用范围

本方法适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。当水样体积为 50mL, 使用 20mm 比色皿时, 本方法检出限为 0.025mg/L, 测定下限为 0.10mg/L, 测定上限为 2.0mg/L。

3 实验室环境及条件

3.1 实验室环境

分析氨氮时, 室内要保持清洁, 不应有扬尘、铵盐类化合物, 不要与硝酸盐氮等同时进行检测。使用的试剂、玻璃器皿等试验用品要单独存放, 专项专用, 避免交叉污染。同时, 应保持室内恒温。

3.2 使用仪器

在使用分光光度计前 30min, 先进行校对, 用无水乙醇对石英比色皿进行清洗。采用铬酸对玻璃器皿(比色管、吸量管、移液管等)进行反复润洗, 然后, 再用

表 1 不同存放时间及条件对测定氨氮浓度的影响

水样	氨氮浓度 / (mg/L)							RSD/%
	1d	2d	3d	4d	5d	6d	7d	
地表水	2.50	2.56	2.64	2.66	2.67	2.68	2.70	2.77
地表水 4℃ 保存	2.50	2.50	2.52	2.51	2.52	2.53	2.55	0.70
地下水	0.553	0.552	0.547	0.540	0.532	0.528	0.514	2.65
地下水 4℃ 保存	0.553	0.553	0.550	0.550	0.547	0.543	0.539	0.96
有机废水	7.50	7.64	7.93	8.05	8.16	8.24	8.31	3.84
有机废水 4℃ 保存	7.50	7.55	7.59	7.63	7.67	7.70	7.72	1.06
无机废水	5.41	5.44	5.41	5.44	5.46	5.46	5.45	0.37
无机废水 4℃ 保存	5.41	5.43	5.41	5.44	5.43	5.45	5.45	0.31

表 2 水样 pH 值对氨氮浓度测定的影响

水样 pH	氨氮浓度 / (mg/L)
2~4	0.220
5~6	0.249
7	0.280
8~10	0.294
11~14	浑浊

表 3 不同显色时间对氨氮浓度测定的影响

显色时间 /min	氨氮浓度 / (mg/L)	
	水样 1	水样 2
5	0.168	0.224
10	0.193	0.236
30	0.195	0.237
60	0.208	0.245
90	0.218	0.256

去离子水对比色管进行清洗。

4 影响因素

本实验采用单因素实验,即在考察一个因素条件时,其他因素的条件保持不变。通过单因素多水平实验,分别对影响氨氮测定的水样存放时间及条件、纳氏试剂配置、实验用水、水样前处理、水样 pH、显色时间等因素进行实验。

4.1 水样存放时间及条件

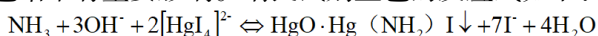
通过测定地表水、地下水、有机废水和无机废水四种不同水样中的氨氮浓度,分析不同保存时间以及保存条件对氨氮浓度的影响,实验结果见表 1。由表 1 中的数据可以看出,在室温保存的情况下,地表水中的氨氮含量随水样存放时间的延长而不断增加,而且存放前期的变化幅度较大,而后期变化幅度逐渐趋于平缓。地下水中的氨氮浓度随水样存放时间的延长反而降低,前期变化幅度较小,后期变化幅度逐渐变大。有机废水中氨氮随时间的延长增大很快。无机废水浓度随时间变化较慢,水样保存七天,氨氮浓度变化不明显。在 4℃ 保存的条件下,4 个水样的氨氮浓度 7 天内的变化幅度均较小,因此在水样不能立即测定的情况下,建议 4℃ 保存。

4.2 纳氏试剂配置问题的分析

采用二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾(HgCl₂-KI-KOH)方法配置纳氏试剂。此方法配置完成需在暗处静置 24h,静置后生成的沉淀除去,倾出上清液,储存在塑料瓶中,存放暗处,试剂可稳定保存一个月,此方法配置的纳氏试剂空白吸光度较低。在配置纳氏试剂的过程中,对于 HgCl₂ 在 KI 溶液中是否饱和是把握不准的。我发现,在加 HgCl₂ 至出现红色沉淀不易溶解时,改为滴加 HgCl₂ 的水溶液,并充分搅拌至不再有沉淀生成时立即停止滴加,此时可获得最大量的显色基团。在此过程中,若继续加入 HgCl₂,反而促使显色基团不断分解,同时产生大量的红色沉淀,从而使纳氏试剂显色效果降低。另外,配置纳氏试剂时,一定要将碱溶液充分冷却至室温(23℃左右)后,再将汞盐缓缓加入,否则极易出现浑浊和沉淀,导致空白吸光度值偏高。

4.3 水样出现浑浊问题的分析

纳氏试剂法测定氨氮时经常会出现水样浑浊,干扰物质如金属离子(Ca²⁺、Mg²⁺等)和有机物质。而且经常会遇到在离心后的澄清水样中加入酒石酸钾钠掩蔽后,再加纳氏试剂,水样反而又会产生浑浊,无法进行比色的情况。根据显色原理可以发现,水样的 pH 值对显色结果有重要影响。纳氏试剂显色的反应式如下:



加入纳氏试剂后溶液显色的 pH 值适宜范围为 11.8~12.4,在酸性条件反应向反方向进行,不产生显色反应,而当试样在强碱性条件下,溶液中则会产生大量 HgO·Hg(NH₂)I,使试样浑浊而无法进行比色。从表 2 中可以看出, pH 在 8~10 时浓度最高。由于水样在保存运输过程中需加硫酸酸化,因此在水样测定过程中,显色之前

要将其 pH 调节至碱性,且碱性不能太强。

4.4 实验用水的影响

实验用水为无氨水。无氨水的制备有蒸馏法;于蒸馏水中加硫酸进行酸化,在全玻璃蒸馏器中重蒸馏,弃去 50mL 初馏液,接取其蒸馏出液于具塞磨口玻璃瓶中;还可用离子交换法制备无氨水。无氨水应密封保存,空气中氨溶于水或有铵盐进入实验用水中均会导致实验空白达不到要求。因此,制备好无氨水,只要空白吸光度小于 0.030(10mm 比色皿)^[1],就不影响测定结果。

4.5 水样前处理过滤滤纸的影响

在实验中需要将水样通过滤纸过滤进行水样的预处理,滤纸中一般都会有铵盐,这是因为造纸工艺多采用铵法造纸,铵盐会残留滤纸中。有实验表明,通过对滤纸的洗涤次数的增加,空白吸光度呈下降趋势。因此在实验中应少量多次淋洗滤纸,以降低滤纸对测定的影响。

4.6 显色时间的探讨

对于同一个水样,其他条件不变,通过改变显色时间,分析不同显色时间对测定结果的影响,实验结果见表 3。由表 3 中数据可以看出,显色时间为 5min 时,溶液显色不完全,氨氮浓度偏低;显色时间在 10~30min,浓度值基本无明显变化,显色较稳定;当显色时间延长至 30~90min,氨氮浓度随时间延长逐渐增大,浓度值偏高。因此最佳显色时间在 10~30min。

5 结论

配制纳氏试剂时,一定要控制好 HgCl₂ 与 KI 用量的比例,并且将碱液充分冷却到室温后再将汞盐缓缓加入。显色前有先将水样 pH 调至 8~10 后再进行絮凝沉淀等后处理步骤。纳氏试剂分光光度法测定氨氮的最佳显色时间是 10~30min,此过程中显色较稳定。精心制备好无氨水、将滤纸用无氨水充分的淋洗都会降低空白吸光度。另外不种类的水样对存放时间要求不同,无机废水 7d 内随存放时间影响不大,地表水和有机废水中的氨氮含量会随水样存放时间的延长而不断的增加,而地下水中的氨氮浓度呈相反趋势,应尽快测定。在 4℃ 保存的条件下,4 个水样的氨氮浓度 7 天内的变化幅度均较小,因此在水样不能立即测定的情况下,建议 4℃ 保存。

参考文献:

- [1] 杨梅.水中氨氮纳氏试剂分光光度法测定与改进[J].科技信息,2009(35):370.
- [2] 郭智花.水中氨氮的测定方法及结果分析研究[J].科技向导,2015(2):348-367.
- [3] 中华人民共和国国家环境保护标准.HJ535-2009 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法[S].中国环境科学出版社,2009:1.
- [4] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第四版.中国环境科学出版社:278-281.
- [5] 环境保护实用标准汇编水质分析方法[M].北京:中国标准出版社,2014:68.