

DOI:10.16136/j.joel.2021.08.0034

基于紫外吸收光谱法的水中氨氮浓度测量方法研究

蔡树向¹, 孙冰¹, 冯巍巍^{2,3,4*}, 徐东升¹

(1. 烟台大学机电与汽车工程学院, 山东烟台 264005; 2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东烟台 264003; 3 中国科学院海洋科学研究中心, 山东青岛 266071; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 氨氮是水中常见的污染物, 是各类水质检测重要的指标。水中氨氮含量超标会影响水生植物、动物的生长, 导致水体环境恶化, 水环境受到污染。因此, 加强水中氨氮的监测尤为重要。本文基于紫外光谱检测技术, 搭建了水中氨氮浓度紫外光谱检测系统。通过检测系统将液相氨氮转换为气相氨气, 获得氨气在190—235 nm波长间的紫外吸光度, 并分别采用傅里叶滤波和傅里叶变换两种数据处理方式对吸光度信号进行分析。结果表明, 经傅里叶滤波后氨气的吸光度在190—235 nm波长间存在明显的周期性的峰值, 周期约为4 nm, 随着氨气浓度的增加其吸光度峰值也增大。通过最小二乘法拟合发现, 氨气的吸光度和浓度之间存在着良好的线性关系, 相关系数为0.99814。经傅里叶变换后的吸光度信号在频域中存在特征频率, 通过拟合发现, 振幅强度与氨氮浓度之间同样存在线性关系, 相关系数为0.98686。实验证明可以根据氨气吸光度获得氨氮的浓度, 为水中氨氮浓度的检测提供了新的检测手段。

关键词: 紫外光谱; 傅里叶变换; 特征频率; 吸光度; 氨氮

中图分类号: O439 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2021)08-0888-06

Research on measurement method of ammonia nitrogen concentration in water based on ultraviolet absorption spectrum

CAI Shuxiang¹, SUN Bing¹, FENG Weiwei^{2,3,4*}, XU Dongsheng¹

(1. School of Electromechanical and Automotive Engineering, Yantai University, Yantai, Shandong 264005, China; 2. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China; 3 Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266071, China; 4. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ammonia nitrogen is a common pollutant in water, and it is an important indicator of various water quality detection. Excessive ammonia nitrogen content in water will affect the growth of aquatic plants and animals, which will lead to water environment deterioration and water environment pollution. Therefore, it is very important to strengthen the monitoring of ammonia nitrogen in water. In this paper, based on the UV spectrum detection technology, the UV spectrum detection system of ammonia nitrogen concentration in water was built. Through the detection system, ammonia nitrogen in liquid phase is converted into gas phase ammonia, and the ultraviolet absorbance of ammonia gas in the wavelength range of 190—235 nm is obtained, and the absorbance signal is analyzed by Fourier filtering method and Fourier transform. The results show that after Fourier filtering, the absorbance of ammonia has obvious periodic peaks in the wavelength range of 190—235 nm, and the period is about 4 nm. With the increase of ammonia concentration, the absorbance peak also increases. It was found that there was a good linear rela-

* E-mail: wwfweng@yic.ac.cn

收稿日期: 2021-3-21 修订日期: 2021-05-13

relationship between the absorbance and concentration of ammonia by least square method, and the correlation coefficient was 0.998 14. After Fourier transform, the absorbance signal has characteristic frequency in frequency domain. Through fitting, it is found that there is also a linear relationship between amplitude intensity and ammonia nitrogen concentration, and the correlation coefficient is 0.986 86. The experimental results show that the concentration of ammonia nitrogen can be obtained according to the absorbance of ammonia, which provides a new detection method for the concentration of ammonia nitrogen in water.

Key words: ultraviolet spectrum; fast fourier transform; characteristic frequency; absorbance; ammonia nitrogen

1 引言

氨氮是水体中最常见的污染物之一,它主要来源于生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物、某些工业废水以及农田排水等。水中的氨氮呈弱酸性,它由铵根离子(NH_4^+)和游离氨(NH_3)组成,两种含氮物质之间存在一种动态平衡。当水体中氨氮含量过高时,会造成水体富营养化、藻类爆发,同时也会对鱼虾等水中生物产生毒副作用,最终会影响人们的健康。近年来,我国在加强经济建设的同时也加大了对生态环境的保护和治理,尤其是在水污染的监测和治理方面。氨氮作为水污染的重要指标,加强水中氨氮的检测有利于水环境的保护和治理。目前,氨氮已成为我国各类水质质量检测中的重要指标^[1]。

目前氨氮检测方法有纳氏试剂分光光度法^[2]、水杨酸氧化法^[3]、次溴酸盐氧化法^[4]、气相分子吸收光谱法^[5]等。这些方法都存在着一定的缺点,纳氏试剂法不适合用于高浓度氨氮水中,其中使用的试剂含有剧毒,废液会对环境产生很大的污染。水杨酸分光光度法适用于淡水,当水中 Mg^+ 、 Ca^+ 含量较高时会影响检测结果,且显色时间30 h,检测时间长^[6]。次溴酸盐氧化法和气相分子吸收光谱法不适合用于污染重、含有机物多的水体,因此溴酸盐会将水中部分氨基酸氧化,影响测量结果,此外水体中的亚硝酸盐也会对检测结果造成重大影响^[7]。气相分子吸收光谱法操作步骤繁琐,使用试剂多,水中亚硝酸盐和硝酸盐都会对测量产生严重干扰,需处理后再进行检测^[8]。本文采用紫外吸收光谱法对水中氨氮的含量进行测定,它区别于传统的在液相下测量含有氮元素的有色物质的吸光度,利用简单的化学反应制取出氨气,在气态下完成氨氮浓度的检测。此种方法适用于各种水体,不受水中污染物、有机物、颗粒物等的干扰,具有操作简单、检测时间短、使用试剂少等优点。废液无毒无害不会对环境产生污染,是一种环保的检测方法。

2 测量原理与技术

2.1 气相紫外吸收光谱法

气相紫外吸收光谱法测氨氮基于与液相相平衡的氨气紫外吸收光谱的分析^[9]。通过搭建氨氮测量实验平台,将少量浓的氢氧化钠溶液加入到待测水质中,使溶液 pH 大于 11,从而 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 化学反应向右进行,水中氨氮变成氨气,而水中剩余的氨氮则可以忽略不计,低于总量的 0.1%^[10]。将生成的氨气导入到吸收池,测得氨气在 190—235 nm 处对紫外光的光谱,基于朗伯比尔定律计算氨气的吸光度。经过光谱分析和数据处理获得氨氮浓度与氨气吸光度之间的关系,从而推算出氨氮浓度。测量实验结构如图 1 所示。

2.2 Lambert-Beer 定律

法国物理学家 Pierre B 和德国物理学家 Johann H L and August B 在 18、19 世纪共同发现了光吸收定律,即 Lambert-Beer 定律。

Lambert-Beer 定律是描述物质对某一波长光吸收的强弱与吸光物质的浓度及其液层厚度间的关系的定律,它是光吸收的基本定律。朗伯比尔定律适用于所有的电磁辐射和所有的吸光物质,包括气体、固体、液体、分子、原子。目前,已经广泛用于环境检测、生物医学化学化工等领域的物质检测和分析^[11,12]。

朗伯比尔定律的数学表达式为

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = Kbc \quad (1)$$

在本次试验中 A 为氨气的吸光度, I_0 为入射光强度,由于空气中的水蒸气仅在 183—193 nm 波段存在吸收,对氨气的测量影响很小,可以忽略不计^[13], CO_2 、 O_2 在紫外区域对氨气测量没有影响^[14],因此把空气光谱减去暗电流光谱得到的光强作为入射光强。 I_t 为出射光强度,由氨气光谱减去暗电流光谱得到。 K 为常数, b 为测量时的光程, c 为氨气的浓度。在获得入射光强度 I_0 、出射光强度 I_t 、测量光程 b 后,通过公式可以得到氨气浓度和吸光度之间的关系。

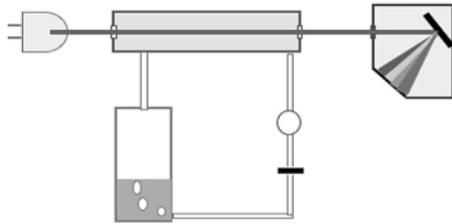


图 1 基于紫外吸收光谱法的氨氮浓度测量实验结构图

Fig. 1 Experimental structure of ammonia nitrogen concentration measurement based on UV absorption spectrometry

3 实验和结果分析

3.1 实验仪器及试剂

光谱仪, 氘灯光源, 反应容器(容量 500 mL), 吸收池(15 cm), 空气泵(DC24 V), 蠕动泵(DC24 V), 无氨水, 1 000 mg/L 的自配氨氮标准液, 10% 氢氧化钠溶液, 5% 的稀硫酸溶液等。

3.2 实验过程

1) 搭建好实验系统, 使用无氨水将氨氮标准液分别配置成 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, 1 000 mg/L, 1 500 mg/L 浓度的氨氮标准液。

2) 分别测得不同浓度的氨氮标准液的紫外光谱。

3) 对光谱数据进行处理, 获得不同氨氮浓度的吸光度。

3.3 光谱处理

对采集到的光谱分别进行傅里叶滤波处理和傅里叶变换。傅里叶滤波是信号预处理中常用的滤波方法, 它能够去除信号中无用的低频信号和高频的噪声信号, 是抑制和防止干扰的重要手段。首先通过 Lambert-Beer 定律公式(1), 获取不同氨氮浓度标准液的吸光度谱线, 然后本文选用 FFT 滤波器对含有丰富氨气吸光度信息的 190—235 nm 波段的谱线进行傅里叶滤波处理, 结果如图 2 所示。从图 2 可知, 氨气在 190—220 nm 之间存在多个吸收峰, 且峰强度随着氨氮浓度的提高而增强。傅里叶变换的原理是将光谱信号分解为一系列具有不同频率正弦波的叠加, 把信号从时域转换到频域进行分析, 获取信号的频域特征。变化公式为:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(X)e^{-i\omega X} dx \quad (2)$$

在光谱信号的傅里叶变换中, 为了减少因为有限的分析区间所导致的光谱泄漏以及减少“旁瓣”的

影响, 对其进行加窗处理。在实际处理时, 选用 Hamming 窗, 表达式如下:

$$\omega(n) = 0.54 - 0.46\cos\frac{2\pi n}{N-1} \quad (3)$$

对多个氨氮浓度的 190—220 nm 之间的吸光度信号进行傅里叶变换, 得到氨气的频率-振幅图, 如图 3 所示。

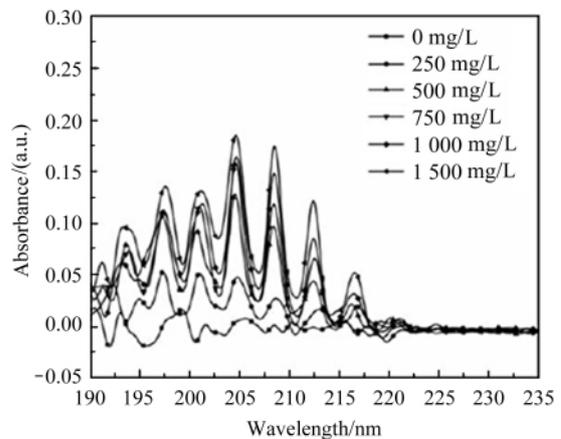


图 2 经傅里叶滤波后的吸光度谱

Fig. 2 Absorbance spectrum after Fourier filtering

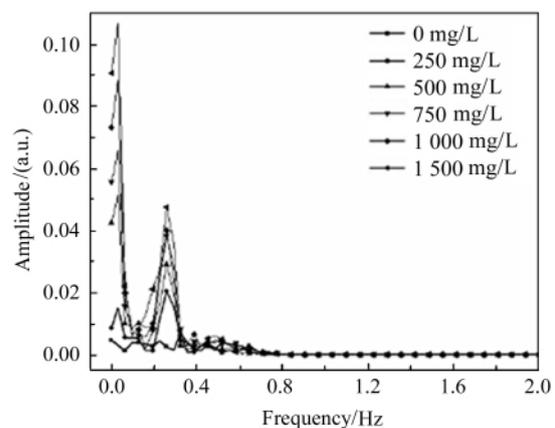


图 3 经傅里叶变换后的频率—振幅图

Fig. 3 Frequency-amplitude diagram after Fourier transform

通过对傅里叶滤波后的光谱进行寻峰处理获取了不同样品溶液在 190—235 nm 波段的特征吸收峰的位置, 如表 1 所示。从表 1 可知, 在 190—235 nm 之间, 除 0 mg/L 的氨氮溶液外, 其他浓度的氨氮溶液的谱线均存在多个特征峰, 吸收峰分别在 193 nm、197 nm、201 nm、204 nm、208 nm、212 nm、216 nm 附近, 相邻两个特征峰之间的距离相差 3.8—4.2 nm, 特征峰具有周期性变化, 分析结果与刘前林^[15]的实验结果相同。通过对经傅里叶变换后的不同氨氮浓

度的振幅信号进行寻峰可得,氨气在频域中存在单一的特征峰,其特征频率为 0.2583 Hz。

表 1 不同浓度的氨氮溶液吸收峰的位置
Tab. 1 Positions of absorption peaks of ammonia nitrogen solution with different concentrations

Ammonia nitrogen / (mg×L ⁻¹)	Peak position/nm
0	No
250	194.899 197.312 201.042 204.758 208.7212.987
500	196.691 197.312 200.681 204.519 208.64212.390 216.303
750	19.933 197.433 200.922 201.6389 208.462212.508 216.776
1000	193.207 197.433 201.282 204.639 208.462212.390 216.421
1500	193.328 197.533 201.162 204.639 208.462212.390 216.539

3.4 相关性分析

由前面所述可知,氨气的吸光度谱在 190—235 nm 之间存在周期性,且氨气吸收峰的强度与氨氮浓度存在相关性。这里本文选取氨气在 212 nm 处的吸光度峰值与氨氮浓度进行最小二乘法拟合。拟合结果如图 4 和表 2。通过对多次测量的多浓度梯度的氨氮溶液的吸光度信号进行傅里叶变换,得到了特征频率下振幅强度与氨氮浓度的散点图,如图 5。

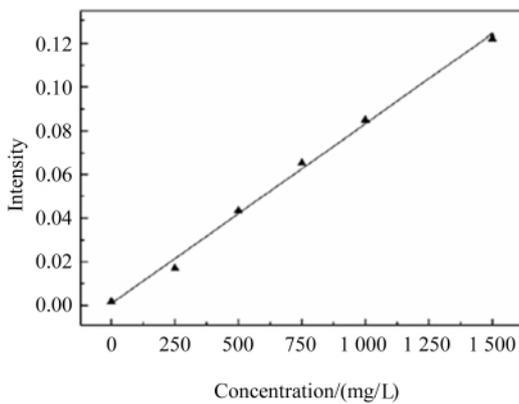


图 4 氨氮浓度与吸光度线性拟合图
Fig. 4 Linear fitting diagram of ammonia nitrogen concentration and absorbance

从图 5 可知,当氨氮溶液浓度在 0—750 mg/L 之间时,振幅强度与氨氮浓度之间存在明显的线性关系;当氨氮浓度大于 750 mg/L 时,振幅强度达到饱和。本文对 0—750 mg/L 的氨氮溶液进行线性拟

合,结果如图 6 和表 3 所示。

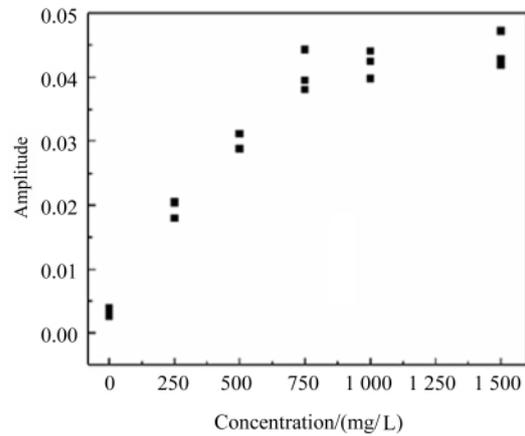


图 5 氨氮浓度与振幅强度散点图
Fig. 5 Scatter plot of ammonia concentration and amplitude intensity

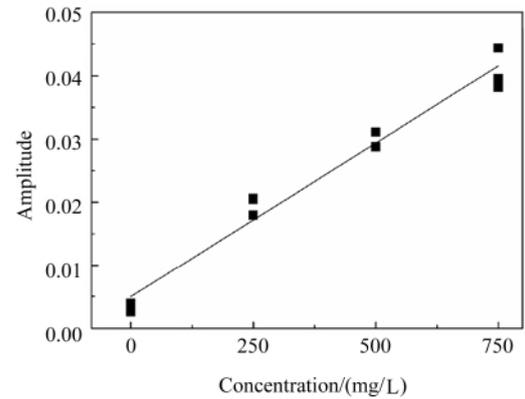


图 6 氨氮浓度与振幅强度拟合结果
Fig. 6 Linear fitting diagram of ammonia nitrogen concentration and amplitude intensity

表 2 氨氮浓度与吸光度线性拟合结果
Tab. 2 Linear fitting results of ammonia nitrogen concentration and absorbance

Ammonia nitrogen / (mg×L ⁻¹)	Absorbance	Linear fitting results
0	0.00170	$a=8.2364 \times 10^{-5}$
250	0.01709	
500	0.04339	$b=2.51233 \times 10^{-6}$
750	0.06538	
1000	0.08493	$r=0.99814$
1500	0.12221	

从图 4 和表 2 可以得到氨氮浓度——吸光度的关系式 $y=8.2364 \times 10^{-5}x+2.51233 \times 10^{-6}$,相关系数 $r=0.99814$ 。从图 6 和表 3 可以得到氨氮浓度——振幅强度的关系式 $y=4.87853 \times 10^{-5}x+$

2.52554×10^{-6} , 相关系数 $r=0.98686$ 。通过对得到的光谱进行两种不同的数据处理发现, 氨氮浓度与氨气吸光度、氨气振幅强度之间均存在良好的线性关系, 表明两种数据处理方式均能够用于氨氮浓度的检测。

表 3 氨氮浓度与振幅强度拟合结果
Tab. 3 Fitting results of ammonia nitrogen concentration and amplitude intensity

Ammonia nitrogen / (mg × L ⁻¹)	Amplitude	Linear fitting results
0	0.00328	$a = 4.87853 \times 10^{-5}$
0	0.00265	
0	0.00392	
250	0.02042	$b = 2.52554 \times 10^{-6}$
250	0.02060	
250	0.01794	
500	0.02875	$r = 98.686$
500	0.03112	
500	0.02880	
750	0.04430	
750	0.03952	
750	0.03809	

4 结 论

本文介绍了基于紫外吸收光谱法的水中氨氮浓度测量的研究。文中采用实验室搭建的测量装置, 对多个浓度梯度的氨氮溶液进行测量, 获取了不同浓度氨气的紫外吸收度。通过对吸光度信号分别进行傅里叶滤波和傅里叶变换处理发现, 212 nm 处的吸光度信号与氨氮浓度之间存在良好的线性关系, 经最小二乘法拟合可得 $y = 8.2364 \times 10^{-5}x + 2.51233 \times 10^{-6}$, 相关系数 $r = 0.99814$ 。在频域中, 吸光度信号存在特征频率, 当氨氮浓度在 0—750 mg/L 之间, 特征频率下的振幅强度与氨氮浓度存在良好的线性关系, 经拟合可得 $y = 4.87853 \times 10^{-5}x + 2.52554 \times 10^{-6}$, 相关系数 $r = 0.98686$ 。分析结果表明, 紫外吸收光谱法可用于水中氨氮浓度的检测。此种方法具有操作简单、测量时间短、使用试剂少、且不受水中颗粒物、色素等污染物的影响。为水中氨氮浓度的测量提供了一种新的技术。

参 考 文 献:

[1] ZHANG S L. UV optical absorption spectroscopy and frequency filtering for flue gas measurements [D]. Hangzhou: ZheJiang University, 2007.

张时良. 紫外吸收光谱和相关频率滤波技术测量燃烧污染气体[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

[2] ZHANG Z Y. Comparative study on continuous flow analysis and Nessler's reagent spectrophotometry in determination of ammonia nitrogen in surface water[J]. Environment and Development, 2020, 32(11): 87-88.

张臻宇. 连续流动分析法和纳氏试剂分光光度法测定地表水氨氮的比较研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(11): 87-88.

[3] LOU H J, LIU W, HU Y J, et al. Determination of ammonia nitrogen in water by salicylic acid spectrophotometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(4): 25-29.

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.

[4] SONG S Y. Improvement of the method for determination of ammonia nitrogen in river mouth water by hypobromite oxidation method [J]. Scientific Fish Farming, 2017, 12(1): 54-56.

宋荪阳. 次溴酸盐氧化法测定河口中氨氮的方法改进[J]. 科学养鱼, 2017, 12(1): 54-56.

[5] MIAO B W, JIANG K R, FANG Y Y, et al. Determination of ammonia nitrogen in surface water by nessler's reagent spectrophotometry and gas phase molecular absorption spectrometry [J]. Popular Standardization, 2020, 16(1): 229-230.

缪彬微, 蒋卡瑞, 方媛媛, 等. 纳氏试剂分光光度法与气相分子吸收光谱法测定地表水中氨氮[J]. 大众标准化, 2020, 16(1): 229-230.

[6] MA R, LIU J J, LIU Y. The improvement of salicylic acid method to determine ammonia nitrogen in water [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(5): 160-164.

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.

[7] YAN K P, SONG Z W, LIU Y, et al. Impact of nitrite nitrogen on ammonia nitrogen measured by hypobromite oxidation method [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(2): 89-95.

闫坤朋, 宋志文, 刘洋, 等. 亚硝酸盐氮对次溴酸钠氧化法氨氮测定的影响[J]. 中国环境监测, 2018, 34(2): 89-95.

[8] DAI A F, HUANG Y F, FAN H, et al. Determination of NO₂⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ ingroundwater samples by gas-phase molecular absorption spectroscopy [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(1): 75-78.

代阿芳, 黄依凡, 范慧, 等. 气相分子吸收光谱法测定地下水中亚硝酸盐氮、氨氮、硝酸盐氮[J]. 化学分析计量, 2020, 29(1): 75-78.

- [9] HOU C J, WANG X. A novel UV-FFT gaseous phase ammonia water quality on-line analyzer[J]. *Modern Instruments*, 2008, 34(2): 50-53.
侯传嘉,王欣.一种新颖的气相紫外吸收傅立叶变换水质氨氮在线分析仪[J]. *现代仪器*, 2008, 34(2): 50-53.
- [10] LI M, WANG B F. Research of on-line water ammonia analyzer based on ultraviolet (UV) absorbance[J]. *Programmable Controllers and Factory Automation*, 2010, 5(1): 111-112.
李明,王冰峰.紫外吸光度在线水质氨氮分析仪设计[J]. *可编程控制器与工厂自动化*, 2010, 5(1): 111-112.
- [11] YANG Y, FAN L L, ZHANG F, et al. Interventional monitoring method of hemoglobin concentration based on Lambert-Beer law[J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2020, 31(4): 447-452.
杨宇,樊琳琳,张峰,等.基于朗伯比尔定律的血红蛋白浓度介入式监测方法[J]. *光电子·激光*, 2020, 31(4): 447-452.
- [12] LIU D Y, YANG S, FU Y, et al. An embedded mid-infrared methane detection system[J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2018, 29(7): 729-736.
刘大勇,杨硕,付洋,等.一种嵌入式中红外甲烷检测系统的研制[J]. *光电子·激光*, 2018, 29(7): 729-736.
- [13] CHRISTOPHER A C, AUDREY Z, GEOFFREY S T. Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm[J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24(17): 2195-2198.
- [14] MANAP H, DOOLY G, KEEFFE S O, et al. Cross-sensitivity evaluation for ammonia sensing using absorption spectroscopy in the UV region[J]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2010, 154(2): 226-231.
- [15] LIU Q L, WANG L S, HUANG X J. Using Fourier transform to analyse differential optical absorption spectrum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 29(5): 1076-1079.
刘前林,王立世,黄新建.运用傅里叶变换对差分吸收光谱的解析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 29(5): 1076-1079.

作者简介:

冯巍巍 (1980—),男,研究员,主要从事海洋环境监测技术及仪器研制方面的研究。