

## 分析与检测

## 顺序进样流动注射光度法测定水中氨氮

孙西艳, 付龙文, 吕 颖, 李玲伟, 冯巍巍, 陈令新

(中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003)

[摘要] 将顺序进样与流动注射分光光度法相结合, 研发了氨氮自动在线检测仪, 用于测定水中氨氮质量浓度。实验结果表明: 当进样量为0.39 mL、显色剂体积为0.33 mL、停留时间为5 min、载流液流量为2.0 mL/min时, 氨氮质量浓度 $\rho$ 与吸光度 $A$ 在氨氮质量浓度为0~15.00 mg/L的范围内呈良好的线性关系, 标准工作曲线方程为 $A=0.019 2\rho+ 0.236 2$ , 相关系数为0.999 3( $n=11$ ); 检出限为0.020 mg/L; 相对标准偏差为0.50%~2.38%; 实际水样的加标回收率为94.5%~106.0%。

[关键词] 氨氮; 顺序进样; 流动注射; 分光光度法; 在线测定; 分析方法

[中图分类号] X832 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2012)04-0386-04

## Determination of Ammonia in Water by Sequential Sampling and Flow Injection Spectrophotometry

Sun Xiyan, Fu Longwen, Lü Ying, Li Lingwei, Feng Weiwei, Chen Lingxin

(Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai Shandong 264003, China)

**Abstract:** With the combination of sequential sampling and flow injection spectrophotometry, the ammonia automatic on-line monitor was developed for determination of ammonia mass concentration in water. The experimental results show that: When the injection volume is 0.39 mL, the chromogenic reagent volume is 0.33 mL, the residence time is 5 min and the carrier liquid flow is 2.0 mL/min, the ammonia mass concentration shows a good linear relationship with the absorbance  $A$  at a range of 0-15.00 mg/L, the standard curve equation is  $A=0.019 2\rho+ 0.236 2$  with correlation coefficient of 0.999 3( $n=11$ ); The detection limit is 0.020 mg/L; the relative standard deviation is 0.50%-2.38%; The recovery of standard addition is 94.5%-106.0%.

**Key words:** ammonia; sequential sampling; flow injection; spectrophotometry; on-line determination; analysis method

水中氨氮的来源主要是生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物、某些工业废水及农田排水<sup>[1]</sup>。水体中过量的氨氮可导致水体的富营养化, 严重影响水质, 同时, 鱼类及某些水生生物对氨氮比较敏感, 当水体中氨氮含量过高时会导致鱼类等水生生物死亡, 因此, 对水体中氨氮进行及时而准确的检测具有重要意义。

测定水中氨氮常用的分析方法有纳氏试剂光度法<sup>[2]</sup>、水杨酸-次氯酸盐光度法、电极法、气相

分子吸收光谱法等<sup>[2]</sup>。电极法所用的电极易受到水中表面活性剂等物质的污染和干扰, 且电极使用寿

[收稿日期] 2012-02-09; [修订日期] 2012-04-24。

[作者简介] 孙西艳(1983—), 女, 山东省泰安市人, 硕士, 研究实习员, 主要从事水环境全自动在线监测仪器的研制。电话 15954507197, 电邮 xiyan607@163.com。联系人: 陈令新, 电话 0535-2109130, 电邮 lxchen@yic.ac.cn。

[基金项目] 中国科学院“百人计划”项目; 烟台市科技攻关项目(No 2011426)。

命短、维护量大、重现性方面尚存在一些问题<sup>[3]</sup>；气相分子吸收光谱法所需仪器设备价格昂贵，且不适用于现场测定；水杨酸-次氯酸盐光度法反应时间较长，不利于提高分析仪器的测定频率。近年来，流动注射技术在环境监测领域开始普及<sup>[4-8]</sup>，并实现了与其他各类仪器的联用<sup>[9]</sup>。

本工作将顺序进样技术与流动注射技术相结合，运用灵敏度高的纳氏试剂光度法实现了对水中氨氮的检测，其优点是自动化程度高、分析速度快、试剂消耗量少、重现性好、检测精度高。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯；实验用水及载流液均为无氨水。

显色剂(纳氏试剂)：称取16 g氢氧化钠，溶于50 mL水中，冷至室温。另称取7 g碘化钾和10 g碘化汞，溶于水中，然后将此溶液在搅拌下缓慢地加入到氢氧化钠溶液中，并稀释至100 mL，贮于棕色瓶中，备用。

掩蔽剂(酒石酸钾钠溶液)：称取50 g酒石酸钾钠溶于100 mL水中，加热煮沸15 min，驱除氨，充分冷却后定容至100 mL。

氨氮标准贮备液：准确称取(3.819 ± 0.004) g氯化铵(100~105 ℃，干燥2 h)溶解于水中，移入1 000 mL容量瓶中，用水定容至标线，混匀。此溶液氨氮质量浓度为1 000 mg/L。用时根据需要逐级稀释。

YIC-FIA-1106型流动注射系统：自主研发，主要由2.5 mL注射泵、8位阀、检测装置及显示屏等部件组成；PL403型电子天平：梅特勒-托利多公司；Cascade LS型实验室超纯水机：美国颇尔公司。

### 1.2 工作原理

基于纳氏试剂比色法的原理，氨氮与纳氏试剂反应产生黄棕色络合物，在单波长420 nm光源的照射下，由硅光二极管感应透过光强度并转化为电信号，通过主控电路处理来记录基值和峰值，根据Lambert—Beer定律求出相应的吸光度值，实际水样测定的吸光度值与标液绘制的标准曲线比较计算出水样氨氮质量浓度。

### 1.3 实验方法

实验装置示意图如图1。注射泵将载流液推入检

测装置，仪器记录基值。注射泵先后吸取1.5 mL载流液、试样、0.16 mL掩蔽剂、显色剂，混合液在贮液管停留一定时间后，以一定的流速推入检测装置，仪器记录峰值并计算出相应的吸光度值。

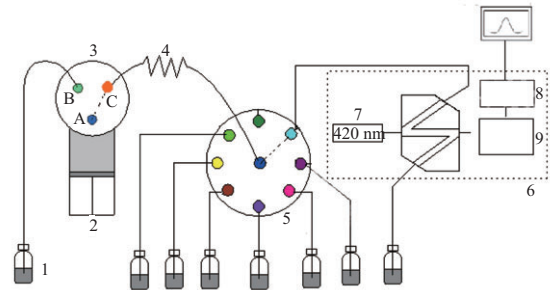


图1 实验装置示意

- 1 载流液；2 注射泵；3 电磁阀；4 贮液管；5 进样阀；6 检测装置；7 LED光源；8 主控电路；9 光电倍增管

水样带色或浑浊及含某些干扰物质时需作适当的预处理<sup>[2]</sup>。若水样中存在悬浮物，则在100 mL试样中加入1 mL质量浓度为100 g/L的硫酸锌溶液和0.1~0.2 mL质量浓度为200 g/L的氢氧化钠溶液，调节pH约为10.5，混匀后，放置，使之沉淀，取上清液测定。必要时，可采用0.45 μm滤膜过滤<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳进样量的选择

当显色剂体积为0.27 mL、停留时间为5 min、载流液流量为2.0 mL/min时，以5.00 mg/L氨氮标样的吸光度值为 $A_1$ ，空白试样吸光度值为 $A_2$ ，求 $A=A_1-A_2$ ，进样量对 $A$ 的影响见图2。由图2可见：当进样量从0.27 mL增加至0.39 mL时， $A$ 增大；当进样量超过0.39 mL时， $A$ 开始减小。因此，实验选择进样量为0.39 mL。

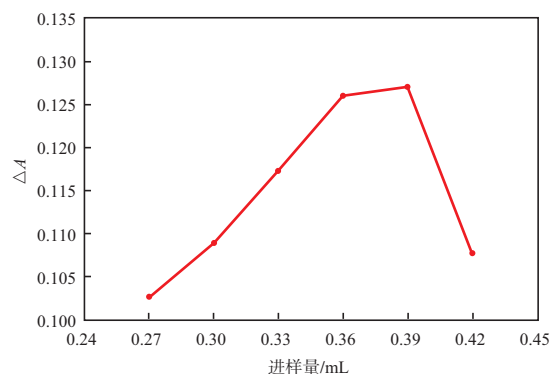


图2 进样量对 $A$ 的影响

## 2.2 最佳显色剂体积的选择

当进样量为0.39 mL、停留时间为5 min、载流液流量为2.0 mL/min时，显色剂体积对  $A$  的影响见图3。由图3可见：当显色剂体积从0.27 mL增加至0.33 mL时， $A$  随之增大；当显色剂体积超过0.33 mL时， $A$  开始减小。因此，实验选择显色剂体积为0.33 mL。

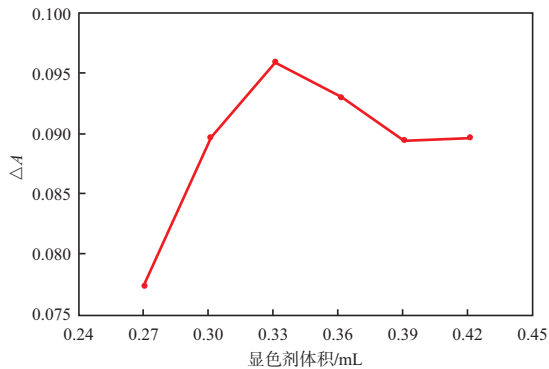


图3 显色剂体积对  $A$  的影响

## 2.3 停留时间的影响

混合试剂在贮液管中的停留时间决定了反应的显色时间。当进样量为0.39 mL、显色剂体积为0.33 mL、载流液流速为2.0 mL/min时，停留时间对吸光度的影响见图4。由图4可见：当停留时间为5 min时， $A_1$  最大。实验选中停留时间为5 min。

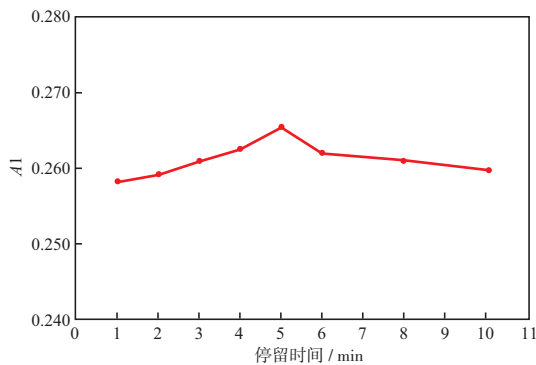


图4 停留时间对吸光度的影响

## 2.4 载流液流量的选择

混合溶液通过检测装置时，载流液流量的大小会影响光电信号的检测。当进样量为0.39 mL、显色剂体积为0.33 mL、停留时间为5 min时，载流液流量对吸光度的影响见图5。由图5可见，随着载流液流量的不断增大， $A_1$  逐渐减小，但分析速率加快，重现性变差。从灵敏度、分析速率和重现性3方面考虑，实验选择载流液流量为2.0 mL/min。

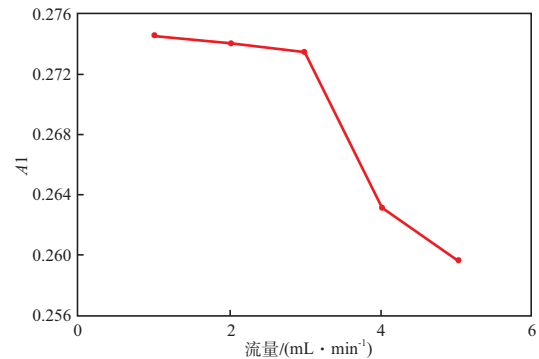


图5 载流液流量对吸光度的影响

## 2.5 工作曲线和检出限

在氨氮质量浓度0~15.00 mg/L的范围内，以氨氮标样质量浓度  $\rho$  对吸光度  $A$  做标准曲线，氨氮标准工作曲线见图6。由图6可见： $\rho$  与  $A$  呈良好的线性关系，标准工作曲线方程为  $A=0.019 2\rho+0.236 2$ ，相关系数为0.999 3 ( $n=11$ )。按照HJ168—2010技术导则<sup>[11]</sup>，在上述最优条件下重复7次空白试验，得出本方法检出限为0.020 mg/L。

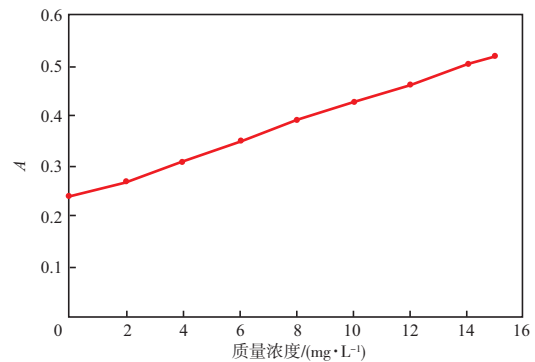


图6 氨氮标准工作曲线

## 2.6 方法的精密度和准确度

以3种不同质量浓度的氨氮标样为试样，平行测定6次，氨氮标准试样检测结果见表1。由表1可见，相对标准偏差为0.50%~2.38%，相对误差为0.1%~5.2%，说明该方法有良好的精密度和准确度。

表1 氨氮标准试样检测结果

| 氨氮标准试样质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 测定平均质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 相对标准偏差,% | 相对误差,%  |
|----------------------------------|--------------------------------|----------|---------|
| 5.00                             | 4.99                           | 2.04     | 0.4~2.8 |
| 10.00                            | 10.43                          | 0.50     | 3.5~4.9 |
| 15.00                            | 14.93                          | 2.38     | 0.1~5.2 |

### 2.7 方法比对与加标回收率

采用本方法与国标法分别对烟台部分河道采集水样进行测定，实际水样中氨氮的测定结果及加标回收率见表2。由表2可见：本方法与国标法相

比，相对误差为1.2%~7.6%，表明本方法与国标法的测定结果具有良好的一致性。本方法加标回收率为94.5%~106.0%，进一步确认了本方法良好的准确度。

表2 实际水样中氨氮的测定及加标回收率

| 氨氮质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> ) |       | 相对误差, % | 加标质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> ) | 加标后测定质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> ) | 加标回收率, % |
|--------------------------------|-------|---------|--------------------------------|-----------------------------------|----------|
| 本方法                            | 国标法   |         |                                |                                   |          |
| 12.41                          | 12.26 | 1.2     | 1.00                           | 13.38                             | 97.0     |
| 0.71                           | 0.66  | 7.6     | 0.50                           | 1.24                              | 106.0    |
| 3.38                           | 3.50  | 3.4     | 2.00                           | 5.27                              | 94.5     |

## 3 结论

a) 将顺序进样与流动注射分光光度法相结合，针对水中氨氮质量浓度的测定研发了氨氮自动在线检测仪，最佳实验条件为：进样量0.39 mL、显色剂体积0.33 mL，停留时间5 min，载流液流量2.0 mL/min。

b) 在最佳实验条件下测定氨氮，当氨氮质量浓度为0~15.00 mg/L时， $\rho$ 与A呈良好的线性关系，标准工作曲线方程为 $A=0.019 2\rho+ 0.236 2$ ，相关系数为0.999 3( $n=11$ )，检出限为0.020 mg/L，相对标准偏差为0.50%~2.38%，实际水样的加标回收率为94.5%~106.0%。

### 参 考 文 献

[ 1 ] 詹晓燕, 刘臣辉, 范海燕, 等. 水体中氨氮测定方法的比较[J]. 环境科学与管理, 2011, 35(11): 132 - 134.

[ 2 ] 原国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 279-281, 283-285.

[ 3 ] 陈静, 徐滋秋, 付万年, 等. 电导法氨氮自动连续监测仪的设计与研究[J]. 仪表技术, 2010(12): 39 - 41.

[ 4 ] Wang Lijuan, Cardwell T J, Cattrall R W, et al. Determination of ammonia in beers by pervaporation flow

injection analysis and spectrophotometric detection[J]. Talanta, 2003, 60(6): 1269 - 1275.

[ 5 ] Mana H, Spohn U. Rapid and selective determination of ammonium by fluorometric flow injection analysis[J]. Fresenius J Anal Chem, 2000, 366(8): 825 - 829.

[ 6 ] Cerdà A, Oms M T, Forteza R, et al. Total nitrogen determination by flow injection using on-line microwave-assisted digestion[J]. Anal Chim Acta, 1997, 351(1): 273 - 279.

[ 7 ] Hong Lingcheng, Sun Xiyan, Wang Linqin. Determination of ammonia in waters using flow injection analysis with automatic pervaporation enrichment[J]. Anal Lett, 2009, 42(15): 2364 - 2377.

[ 8 ] Kazemzadeh A, Ensafi A A. Sequential flow injection spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in various samples[J]. Anal Chim Acta, 2001, 442(2): 319 - 326.

[ 9 ] Oms M T, Cerdà A, Cerdà V. Sequential injection system for on-line analysis of total nitrogen with UV-mineralization[J]. Talanta, 2003, 59: 319 - 326.

[ 10 ] 王津, 段晓晨. SK-100实验室氨氮自动分析仪测定水中氨氮的应用[J]. 分析仪器, 2010(6): 47 - 51.

[ 11 ] 环境保护部. HJ168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

(编辑 张艳霞)

