

Optimization and Application Research of Water Ammonia Nitrogen Determination Method Based on Spectrophotometry

Jinxu Xu

Yanting Ecological Environment Monitoring Station, Mianyang, Sichuan, 621600, China

Abstract

Ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$) serves as a core indicator for assessing water pollution severity. Although spectrophotometry has become the standard method for routine ammonia nitrogen determination due to its operational simplicity and cost-effectiveness, traditional approaches face limitations including stringent color development conditions, weak interference resistance, and insufficient detection accuracy at low concentrations. This study optimizes the Nessler's reagent spectrophotometric method by investigating three key parameters: color development system, reaction conditions, and interference elimination. The optimized protocol features a color developer ratio of mercury iodide:potassium iodide:sodium hydroxide = 1.0:0.5:2.0, a reaction pH range of 11.8–12.2, color development temperature of 25°C, and reaction duration of 15 minutes. The interference is eliminated using a combined potassium sodium tartrate-EDTA masking method. The optimized method demonstrates a linear range of 0.02–2.0 mg/L, a correlation coefficient $R^2 = 0.9998$, a detection limit of 0.005 mg/L, a recovery rate of 95.2%–103.6% for spiked samples, and a relative standard deviation (RSD) $\leq 2.1\%$.

Keywords

Spectrophotometry; Ammonia nitrogen determination; Method optimization; Water quality monitoring; Interference elimination

基于分光光度法的水中氨氮测定方法优化与应用研究

胥金秀

绵阳市盐亭生态环境监测站, 中国·四川 绵阳 621600

摘要

氨氮是反映水体水质污染程度的核心指标, 分光光度法因操作简便、成本低廉成为水中氨氮常规测定方法, 但传统方法存在显色条件严苛、抗干扰能力弱、低浓度检测精度不足等问题。本文以纳氏试剂分光光度法为基础, 从显色体系、反应条件、干扰消除三方面开展优化研究, 确定最佳测定参数: 显色剂配比为碘化汞:碘化钾:氢氧化钠=1.0:0.5:2.0, 反应pH值11.8~12.2, 显色温度25°C, 反应时间15min, 同时采用酒石酸钾钠-EDTA联合掩蔽法消除干扰。优化后方法的线性范围为0.02~2.0mg/L, 相关系数 $R^2=0.9998$, 检出限0.005mg/L, 加标回收率95.2%~103.6%, 相对标准偏差 $\leq 2.1\%$ 。

关键词

分光光度法; 氨氮测定; 方法优化; 水质监测; 干扰消除

1 引言

氨氮是水体中以游离氨 (NH_3) 和铵离子 (NH_4^+) 形式存在的氮, 主要来源于生活污水、工业废水排放及农业面源污染。水体中氨氮含量过高会导致水体富营养化, 引发藻类大量繁殖, 溶解氧骤降, 造成水生生物死亡, 破坏水体生态平衡; 同时, 氨氮经硝化作用转化为硝酸盐, 会影响饮用水安全, 威胁人体健康。

目前, 水中氨氮的测定方法主要有分光光度法、气相色谱法、离子选择电极法等, 其中纳氏试剂分光光度法因操作简便、仪器成本低、检测效率高, 被广泛应用于各级环境

监测站、水厂及实验室的常规检测, 也是我国环境监测的标准方法 (HJ 535-2009)。但传统纳氏试剂分光光度法在实际应用中仍存在诸多不足: 显色剂纳氏试剂的配比无统一优化标准, 易产生沉淀导致显色不稳定; 反应 pH 值、温度、时间等条件把控严苛, 微小偏差即影响检测结果; 水体中常见的钙、镁、铁等金属离子易产生干扰, 导致测定结果偏高; 对低浓度氨氮水样的检测精度不足, 难以满足地表水一类、二类水质的监测要求。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

2.1.1 实验仪器

TU-1901 型紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司); pHS-3C 型精密 pH 计 (上海雷磁仪器厂); HH-4 型恒温水浴锅 (金坛市科析仪器有限公司); 电子

【作者简介】胥金秀 (1979—), 女, 本科, 中国四川绵阳人, 环境监测工程师 (专业技术十级), 从事环境监测研究。

分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司,精度0.0001g);50mL具塞比色管;移液管;容量瓶等常规玻璃仪器。

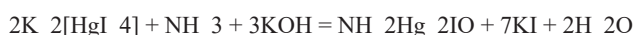
2.1.2 实验试剂

氨氮标准储备液(1000mg/L,国家标准物质中心);碘化汞(HgI_2 ,分析纯);碘化钾(KI,分析纯);氢氧化钠(NaOH,分析纯);酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯);乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na,分析纯);盐酸(HCl,分析纯);氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分析纯);钙标准溶液(1000mg/L);镁标准溶液(1000mg/L);铁标准溶液(1000mg/L)。

实验所用试剂均为分析纯,实验用水为无氨水,制备方法:将蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂柱,去除水中铵离子,临用前制备。

2.2 实验原理

纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的核心原理:在碱性条件下,水中的铵离子与纳氏试剂(碘化汞和碘化钾的碱性溶液)发生显色反应,生成淡红棕色络合物($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{IO}$),该络合物的吸光度与氨氮含量在一定范围内呈良好的线性关系,通过分光光度计测定其在420nm波长处的吸光度,结合标准曲线计算水样中的氨氮含量,反应方程式如下:



本研究通过优化显色剂配比、反应条件,提升络合物生成的稳定性与反应效率;采用联合掩蔽法消除金属离子干扰,减少测定误差,实现氨氮的精准测定。

2.3 实验方法

2.3.1 标准曲线绘制

取7支50mL具塞比色管,分别加入0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00mL氨氮标准储备液,用无氨水稀释至标线,加入经优化的纳氏试剂1.5mL,摇匀,在最佳反应条件下显色后,于420nm波长处,以无氨水为参比,用10mm比色皿测定吸光度。^[1]以氨氮质量浓度(mg/L)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,计算线性回归方程与相关系数。

2.3.2 单因素试验设计

分别考察显色剂配比($\text{HgI}_2:\text{KI}:\text{NaOH}$)、反应pH值(10.5~12.5)、显色温度(15~35℃)、反应时间(5~30min)对氨氮测定吸光度的影响,每个因素设置5个水平,其他因素保持不变,确定各单因素的最佳取值范围。

2.3.3 正交试验优化

基于单因素试验结果,选取显色剂配比、反应pH值、显色温度、反应时间为考察因素,每个因素设置3个水平,采用 $\text{L}_9(3^4)$ 正交表进行试验,以吸光度为评价指标,确定最佳测定参数组合。

2.3.4 干扰消除试验

选取水体中常见的干扰离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} ,分别配制不同浓度的干扰离子溶液,加入一定量的氨氮标准溶液,分别采用传统酒石酸钾钠掩蔽法、EDTA-2Na掩蔽法、酒石酸钾钠-EDTA联合掩蔽法进行处理,测定吸光度,计算干

扰消除率,确定最佳干扰消除方法。

2.3.5 方法性能验证

按照优化后的方法,测定方法的线性范围、检出限、精密度(相对标准偏差RSD)与准确度(加标回收率),验证方法的可靠性。检出限按3倍空白标准偏差计算,精密度通过对0.5mg/L和1.0mg/L的氨氮标准溶液进行6次平行测定计算,准确度通过对实际水样进行加标回收试验计算。^[2]

2.3.6 实际水样测定

采集当地地表水(河流、湖泊)、生活污水(污水处理厂进水)、工业废水(化工企业废水)各3组,分别采用传统方法与优化后的方法进行氨氮测定,对比分析两种方法的测定结果,验证优化方法的实际应用效果。

3 结果与分析

3.1 单因素试验结果

3.1.1 显色剂比对测定结果的影响

显色剂纳氏试剂的配比直接影响络合物的生成量与稳定性,试验结果表明,当 $\text{HgI}_2:\text{KI}:\text{NaOH}$ 为1.0:0.5:2.0时,吸光度达到最大值,且显色溶液澄清无沉淀;当 HgI_2 比例过高时,易产生碘化汞沉淀,导致显色不稳定;当NaOH比例过低时,碱性条件不足,络合物生成量减少,吸光度降低。

3.1.2 反应pH值对测定结果的影响

反应pH值是显色反应的关键条件,试验结果表明,当pH值为11.8~12.2时,吸光度最大且稳定;当pH值<11.8时,碱性条件不足,络合物生成不完全;当pH值>12.2时,过量的 OH^- 会与 Hg^{2+} 反应生成氢氧化汞沉淀,破坏显色体系,导致吸光度骤降。

3.1.3 显色温度对测定结果的影响

显色温度影响反应速率,试验结果表明,当显色温度为25℃时,吸光度达到最大值;当温度<25℃时,反应速率较慢,络合物生成不完全;当温度>25℃时,络合物稳定性下降,易分解,导致吸光度降低。

3.1.4 反应时间对测定结果的影响

反应时间决定络合物的生成程度,试验结果表明,当反应时间为15min时,吸光度达到最大值且趋于稳定;当时间<15min时,显色反应不完全;当时间>15min时,络合物开始分解,吸光度略有下降。

3.2 正交试验优化结果

基于单因素试验结果,通过 $\text{L}_9(3^4)$ 正交试验,确定优化后的最佳测定参数组合为:显色剂配比 $\text{HgI}_2:\text{KI}:\text{NaOH}=1.0:0.5:2.0$,反应pH值12.0,显色温度25℃,反应时间15min。该参数组合下,显色反应完全,络合物稳定性好,吸光度最大,测定结果精准。

3.3 干扰消除试验结果

水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子会与纳氏试剂中的 OH^- 反应生成氢氧化物沉淀,产生正干扰,影响测定结果。试验结果表明,传统酒石酸钾钠掩蔽法对低浓度干扰离子有一定掩蔽效果,但对高浓度干扰离子掩蔽能力不足;EDTA-2Na

掩蔽法对 Fe^{3+} 掩蔽效果好,但对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 掩蔽效果一般;酒石酸钾钠-EDTA 联合掩蔽法对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 均具有良好的掩蔽效果,干扰消除率达 98% 以上,且掩蔽剂用量少,不影响显色反应,为最佳干扰消除方法。

3.4 优化方法的性能验证结果

3.4.1 线性范围与相关系数

优化后方法在 0.02~2.0mg/L 氨氮浓度范围内,线性关系良好,线性回归方程为 $y=0.3856x+0.0021$,相关系数 $R^2=0.9998$,满足水质监测的线性要求。

3.4.2 检出限

对空白溶液进行 7 次平行测定,计算标准偏差为 0.0017mg/L,按 3 倍空白标准偏差计算,方法的检出限为 0.005mg/L,远低于传统方法的检出限 (0.02mg/L),大幅提升了低浓度氨氮水样的检测精度。^[1]

3.4.3 精密度

对 0.5mg/L 和 1.0mg/L 的氨氮标准溶液进行 6 次平行测定,相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.8% 和 2.1%,均 $\leq 2.1\%$,表明优化方法的精密度良好,测定结果稳定性高。

3.4.4 准确度

对实际水样进行加标回收试验,加标回收率为 95.2%~103.6%,符合水质监测中加标回收率 90%~110% 的要求,表明优化方法的准确度高,无明显系统误差。

3.5 体系框架与实际水样测定结果

优化后的分光光度法水中氨氮测定体系以参数优化+干扰消除为核心,构建了“试剂配制-样品前处理-显色反应-定量测定”的标准化测定流程,体系框架如图 1 所示。该体系通过优化显色体系与反应条件,提升了方法的灵敏度与稳定性;通过联合掩蔽法消除干扰,提升了方法的抗干扰能力;通过标准化流程,保证了测定结果的精准性与重复性。

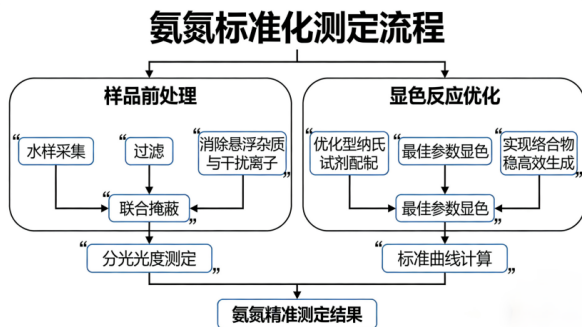


图 1 基于分光光度法的水中氨氮优化测定体系框架图

采用传统方法与优化方法对地表水、生活污水、工业废水共 9 组实际水样进行氨氮测定,结果表明,优化方法的测定结果更贴合实际水质情况,与传统方法相比,地表水低浓度水样的测定偏差从 8.5% 降至 2.3%,生活污水与工业废水高干扰水样的测定偏差从 10.2% 降至 3.1%,充分说明优化方法在各类水体中均具有良好的适用性,检测精度与抗干扰能力显著优于传统方法。

4 讨论

4.1 优化方法的核心优势

与传统纳氏试剂分光光度法相比,本研究优化后的方法具有三大核心优势:一是检测精度大幅提升,检出限从 0.02mg/L 降至 0.005mg/L,能精准测定地表水一类、二类水质中的低浓度氨氮,弥补了传统方法对低浓度水样检测能力不足的缺陷;二是抗干扰能力显著增强,酒石酸钾钠-EDTA 联合掩蔽法能有效消除水体中常见的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子干扰,适用于干扰离子含量较高的生活污水与工业废水测定;三是反应条件更宽松,优化后的显色体系与反应参数对温度、时间的微小偏差耐受性更强,在常规实验室条件下即可获得稳定的测定结果,降低了操作难度,提升了检测效率。

4.2 影响测定结果的关键因素

在实际应用中,仍需关注三大关键因素:一是无氨水的制备,水中微量铵离子会导致空白吸光度偏高,影响低浓度水样的测定结果,因此需保证无氨水的制备质量,临用前制备;二是纳氏试剂的储存,优化后的纳氏试剂虽稳定性有所提升,但仍需避光密封储存,储存时间不超过 1 个月,若出现沉淀则需重新配制;三是水样的前处理,对于浑浊度较高的水样,需先经滤纸过滤去除悬浮杂质,再进行掩蔽处理,避免杂质对显色反应的干扰。

4.3 方法的适用范围与局限性

本研究优化后的分光光度法适用于地表水、生活污水、工业废水等各类水体的氨氮测定,尤其适用于低浓度、高干扰离子含量的水样,检测范围 0.02~2.0mg/L,满足我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)与《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)的监测要求。但该方法仍存在一定局限性:对于氨氮浓度 $>2.0\text{mg/L}$ 的水样,需进行稀释后测定,稀释倍数过大会引入稀释误差;对于含有挥发性胺类的工业废水,显色前需进行预蒸馏处理,操作相对繁琐。后续可针对高浓度水样与特殊工业废水,开展进一步的改进研究,拓展方法的适用范围。

5 结语

本文针对传统纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮存在的显色条件严苛、抗干扰能力弱、低浓度检测精度不足等问题,从显色体系配比、反应条件调控、干扰消除方法三方面开展系统优化研究,确定了最佳测定参数组合,并构建了标准化的测定体系。优化后方法的线性范围为 0.02~2.0mg/L,相关系数 $R^2=0.9998$,检出限 0.005mg/L,加标回收率 95.2%~103.6%,相对标准偏差 $\leq 2.1\%$,各项性能指标均优于传统方法。

参考文献

- [1] 黄春荣.微型水质多参数快速监测仪 (MWQMP-RM) 应用性能提升关键技术研究[D].华南理工大学,2024.
- [2] 吴巍,魏晓晨,刘玲,等.气相分子吸收光谱法测定海水中氨氮的优化[J].当代化工,2022,51(10):2504-2508+2516.
- [3] 郑鑫吾.气相分子吸收光谱法测定海水中氨氮的干扰因素识别及预处理方法研究[D].北京林业大学,2022.