

塑料管中氧化 - 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮

吴卓智, 莫怡玉

(湛江市海洋与渔业环境监测站, 广东 湛江 524039)

摘 要: 建立了塑料管中氧化 - 气相分子吸收光谱测定水中氨氮的方法, 消除了玻璃容器中杂质的干扰。方法空白值低, 检出限为 0.006 mg/L, 测定实际水样的精密度 $\leq 3.0\%$, 加标回收率为 98.4% ~ 104%, 与次溴酸盐氧化 - 分光光度法作对比, 结果基本一致。

关键词: 塑料管; 氧化; 气相分子吸收光谱法; 氨氮; 水质

中图分类号: O657.39 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)02-0038-03

Determination of Ammonia Nitrogen in Water by Oxidation-Gas Phase Molecular Absorption Spectrum with Plastic Tube

WU Zhuo-zhi, MO Yi-yu

(Zhanjiang Ocean and Fishery Environment Monitoring Station, Zhanjiang, Guangdong 524039, China)

Abstract The oxidize-gas phase molecular absorption spectrum with plastic tube was established for determination of ammonia nitrogen in water to eliminate impurity disturbance of glass vessels. The blank value of the method was low, the limit of detection 0.006 mg/L, RSD of practical water sample $\leq 3.0\%$, the recoveries 98.4% ~ 104%. The results of this method equal to that of hypobromite oxidation-spectrophotometric method.

Key words Plastic tube; Oxidation; Gas phase molecular absorption spectrum method; Ammonia nitrogen; Water quality

采用气相分子吸收光谱法测定水中氨氮^[1], 是在玻璃容量瓶中用次溴酸钠将水样中的氨氧化为亚硝酸盐后测定其总量, 扣除亚硝酸盐氮后得到氨氮值。标准方法^[2]是在钢铁量瓶中加热除去亚硝酸盐后, 加次溴酸钠将水样中的氨氧化为亚硝酸盐后测定。大多数玻璃器皿内部可能含有一些特殊杂质, 在强碱腐蚀下会缓慢溶出并水解, 干扰测定^[3]。钢铁量瓶空白值较低, 但体积较大, 操作不便。今改用小体积的塑料离心管替代玻璃容量瓶, 空白值低, 操作简便, 适用于较清洁水样中氨氮的测定。

2 mL~10 mL); 塑料离心管 (15 mL); 玻璃比色管 (25 mL, 50 mL); 聚四氟乙烯管 (25 mL); 容量瓶 (50 mL); 钢铁量瓶 (50 mL); 塑料烧杯 (1 000 mL)。

氨氮标准使用液 (5.00 mg/L-N): 吸取 5.00 mL 氨氮标准物质 (GBW, 100 mg/L-N) 于 100 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 转入塑料瓶中待用; 亚硝酸盐标准使用液 (5.00 mg/L-N): 吸取 5.00 mL 亚硝酸盐标准物质 (GBW, 100 mg/L-N) 于 100 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 转入塑料瓶中待用; 氢氧化钠溶液 (400 g/L): 称取 200 g 氢氧化钠于 1 000 mL 塑料烧杯中, 加水至 500 mL, 用塑料棒 (或长塑料吸嘴) 搅拌溶解后, 趁热置 95 ℃ 水浴中, 边加热边通入空气 (流量 1 000 mL/min) 90 min

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

AJ 2100 型气相分子吸收分光光度计, 配 30 mL 反应瓶, 上海安杰环保科技有限公司; 锌空心阴极灯; 可调微量移液管 (100 μ L~1 000 μ L,

收稿日期: 2007-06-13 修订日期: 2008-01-07

作者简介: 吴卓智 (1940—), 男, 广东茂名, 高级工程师, 本科, 从事海洋与渔业环境监测工作。

~ 120 min 取出冷却至室温后补水至 500 mL, 保存于塑料瓶中; 溴酸钾 – 溴化钾贮备液: 称取 1.4 g 溴酸钾 (KBrO₃) 和 10 g 溴化钾 (KBr) 溶于 500 mL 水, 贮于棕色试剂瓶中; 盐酸溶液 (6 mol/L): 量取 250 mL 浓盐酸 (GR), 加入等体积的水配制而成; 次溴酸钠溶液: 取 1.0 mL 溴酸钾 – 溴化钾贮备液于塑料瓶中, 加 50 mL 水、3 mL 盐酸溶液, 置暗处 5 min 后加 50 mL 氢氧化钠溶液, 现配现用; 高氯酸镁/氯化钙干燥管: 按体积比 1:2 将无水高氯酸镁 (AR) 和无水氯化钙 (AR) 分段装于同一根干燥管中, 中间和两端加少量脱脂棉隔开, 高氯酸镁一端连接吸光管; 其他溶液按标准方法^[2]配制; 试验用水为无氨蒸馏水或等效纯水^[4-5]。

1.2 测定方法

用微量移液管逐次移加 0 μL、200 μL、400 μL、600 μL、800 μL、1 000 μL 亚硝酸盐标准使用液于反应瓶中, 加水至 3.0 mL, 再加入 3.0 mL 盐酸溶液、0.5 mL 无水乙醇, 马上盖好, 启动仪器测定吸光值, 由计算机绘制标准曲线。

取若干个 15 mL 塑料离心管, 各加入 10.0 mL 水样 (浓度高时可少取, 加水至 10.0 mL)、2.0 mL 次溴酸钠溶液, 盖好管盖混匀, 静置氧化 30 min, 吸取 3.0 mL 此氧化液于预先加有 3.0 mL 盐酸溶液的反应瓶中, 加入 0.5 mL 无水乙醇, 马上盖好,

启动仪器测定吸光值。取 10 mL 无氨水, 按同样方法测定样品空白。

1.3 结果计算

输入取样体积、定容体积和分取体积, 由计算机自动输出氨氮与亚硝酸盐氮总量, 扣除亚硝酸盐氮后即为氨氮值。也可由下式计算:

$$\rho = (m - m_0) V_1 / (V \times V_2) - \rho_1$$

式中: ρ 为氨氮质量浓度 (mg/L); m 为水样测定值 (μg); m₀ 为空白测定值 (μg); V 为取样体积 (mL); V₁ 为定容体积 (mL); V₂ 为分取体积 (mL); ρ₁ 为亚硝酸盐氮质量浓度 (mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 不同材料容器的空白值

测定不同材料容器的空白吸光值 (管类容器加 10.0 mL 无氨水、2.0 mL 次溴酸钠溶液, 量瓶加 20.0 mL 无氨水、4.0 mL 次溴酸钠溶液), 结果表明, 塑料离心管的空白值最低; 玻璃容器中, 17 料钢铁量瓶和具塞钢铁量瓶空白值较低。该试验采用塑料离心管为测定氨氮的氧化容器。不同材料容器空白吸光值见表 1。

2.2 精密度试验

采用该方法平行测定实际水样 6 次, 结果见表 2。

表 1 不同材料容器空白吸光值

容器名称	空白吸光值						平均值	标准差	优劣排序
塑料离心管	0.000 2	0.000 3	0.000 2	0.000 0	0.000 3	0.000 1	0.000 18	0.000 12	1
聚四氟乙烯管	0.001 3	0.001 8	0.001 9	0.001 6	0.001 8	0.001 9	0.001 72	0.000 23	4
25 mL 比色管	0.001 9 0.002 6 0.002 7						0.002 40	0.000 44	5
50 mL 比色管	0.008 6	0.001 5	0.008 9	0.008 7	0.007 4	0.001 5	0.006 10	0.003 60	7
50 mL 容量瓶	0.005 4 0.003 1 0.006 4						0.004 97	0.001 69	6
17 料钢铁量瓶	0.000 4	0.000 6	0.000 2	0.000 4	0.000 4	0.000 6	0.000 43	0.000 15	2
具塞钢铁量瓶	0.000 7	0.000 8	0.000 9	0.000 7	0.001 3	0.000 7	0.000 85	0.000 23	3

表 2 精密度试验结果

样品名	测定值 ρ/(mg•L ⁻¹)						平均值 ρ/(mg•L ⁻¹)	标准差 ρ/(mg•L ⁻¹)	RSD /%
混合海水	0.051	0.054	0.053	0.056	0.054	0.053	0.054	0.001 6	3.0
湖光海水	0.120	0.122	0.118	0.125	0.124	0.124	0.122	0.002 7	2.2

2.3 加标回收试验

采用该方法分别测定无氨水、蒸馏水、自来水、混合海水和混合地面水样, 并作加标回收试验, 结果见表 3。

2.4 两种测定方法比较

采用该方法和次溴酸盐氧化 – 分光光度法分别测定 6 个海水样品, 结果表明两种方法的测定值较接近, 该方法的测定值略高。若改用工作曲线法

表 3 加标回收试验结果^①

样品名	测定值		加标量	加标后测定		回收量	回收率
	$m/\mu\text{g}$		$m/\mu\text{g}$	值 $m/\mu\text{g}$		$m/\mu\text{g}$	%
无氨水	0.000		1.00	1.01		1.01	101
蒸馏水	0.067		2.00	2.12		2.05	102
自来水	0.105	0.109	2.50	2.59	2.54	2.46	98.4
混合海水	0.206	0.195	2.50	2.70	2.68	2.49	99.6
混合地面水	0.254	0.279	2.50	2.86	2.85	2.59	104

① 表中测定值未扣除亚硝酸盐氮。

(采用氨氮标液, 经次溴酸钠氧化), 则两种方法的测定结果比较吻合。两种方法测定结果比较见表 4 工作曲线法测定结果比较见表 5。

表 4 两种方法测定结果比较^① mg/L

样品名	滨海 1 [#]	滨海 2 [#]	滨海 3 [#]	滨海 4 [#]	滨海 5 [#]	滨海 6 [#]	平均值
该方法	0.061	0.054	0.072	0.065	0.078	0.065	0.066
光度法	0.058	0.051	0.067	0.063	0.072	0.059	0.062
差值	0.003	0.003	0.005	0.002	0.006	0.006	0.004

① 该方法采用亚硝酸盐标液, 不氧化; 光度法采用工作曲线。

2.5 工作曲线与方法检出限

表 7 标准曲线法和工作曲线法测定结果比较^① mg/L

样品号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
标准曲线法	0.074	0.131	0.092	0.058	0.078	0.020	0.031	0.116	0.018	0.046
工作曲线法	0.076	0.133	0.094	0.059	0.079	0.020	0.032	0.118	0.018	0.047
差值	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001

① 表中测定值未扣除亚硝酸盐氮。

2.6 亚硝酸盐的驱除

标准方法^[2]推荐在钢铁量瓶上加酸和乙醇后加热煮沸, 驱除水样中的亚硝酸盐。在加有亚硝酸盐的塑料离心管中加酸和乙醇后, 于 96℃ 恒温水浴加热 15 min, 取出冷却, 按操作步骤完成测定。若驱除亚硝酸盐彻底, 则吸光值应接近空白值, 而实际测定的吸光值很高, 说明此操作效果不好。因此, 该试验仍采用扣减法。

2.7 注意事项

(1) 塑料的种类繁多, 该试验推荐使用聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等常用塑料, 不耐酸碱腐蚀和含氮、胺的塑料(聚酰胺等)不宜采用, 成分复杂的塑料使用前应先试验。

(2) 氢氧化钠和次溴酸钠溶液的配制、存放和量取都应使用塑料制品, 避免与玻璃器皿接触。吸取这两种溶液及氧化后的样液须使用带塑料吸头的微量移液管, 而不能用玻璃吸管。测定时, 应先

表 5 工作曲线法测定结果比较^① mg/L

样品名	滨海 1 [#]	滨海 2 [#]	滨海 3 [#]	滨海 4 [#]	滨海 5 [#]	滨海 6 [#]	平均值
该方法	0.059	0.053	0.069	0.062	0.075	0.062	0.063
光度法	0.058	0.051	0.067	0.063	0.072	0.059	0.062
差值	0.001	0.002	0.002	-0.001	0.003	0.003	0.001

① 采用氨氮标液, 经氧化。

气相分子吸收光谱法^[1-2]一般不使用工作曲线。为检验方法准确性, 该试验配制 0 mg/L ~ 0.500 mg/L 氨氮标准溶液系列, 氧化后测定, 绘制了 4 条工作曲线, 见表 6。分别采用标准曲线法和工作曲线法测定水样, 结果见表 7。由 4 条工作曲线斜率均值和塑料离心管空白值标准差求得方法检出限为 0.006 mg/L。

表 6 工作曲线

曲线	回归方程	相关系数 <i>r</i>
1	$y = 0.060\,03x + 0.000\,34$	0.999 9
2	$y = 0.066\,91x - 0.000\,06$	0.999 4
3	$y = 0.064\,66x + 0.000\,55$	0.999 8
4	$y = 0.059\,70x + 0.000\,54$	0.999 9

加盐酸到反应瓶中, 后加氧化后的样液。

(3) 盐酸溶液宜提纯后使用, 方法是在 100 mL 6 mol/L 盐酸溶液中加入 2 mL 无水乙醇, 然后以 400 mL/min ~ 600 mL/min 的流量吹入空气 30 min。

[参考文献]

[1] 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]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002 284- 285.

[2] 国家环境保护总局. HJ/T 195- 2005 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005

[3] 吴卓智. 次溴酸盐氧化法测定水中 NH₃-N 的改进方法[J]. 海洋环境科学, 2007, 26(1): 85- 87.

[4] 叶树才, 徐迅宇. 氨氮分析仪与连续流动分析仪对测定水中氨氮的比较[J]. 环境监测管理与技术, 2006 18(3): 44- 48

[5] 邓金花, 吴清平, 廖富迎, 等. 环境水质氨氮的快速检测[J]. 环境监测管理与技术, 2007 19(1): 33- 34.