

DOI :10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20181232

# 气相分子吸收光谱法 同步测定水中的氨氮和亚硝酸盐氮

李 梅

(中国石油天然气股份有限公司 大庆石化分公司 质量检验中心 环保监测站 黑龙江 大庆 163714)

**摘 要** 测定水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮一般都采用分光光度法,操作步骤复杂,干扰因素多。当同一样品需要分析  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮两个项目时,使用气相分子吸收光谱法操作简单,可直接自动进样,同步测定水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮。实验证明,此方法同步测定实际样品中  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮含量,灵敏度高、检出限低、准确度高、精密度好。

**关键词** 气相分子吸收光谱法;同步测定;氨氮;亚硝酸盐氮

中图分类号:D 610.99

文献标识码:A

## Determination of ammonia-nitrogen and nitrite-nitrogen in water by gas phase molecular absorption spectroscopy

LI Mei

(Environmental Monitoring Station of Quality Inspection Center, Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, China)

**Abstract:** The determination of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen in water is usually carried out by spectrophotometry. The operation steps are complicated and there are many interfering factors. When two items of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen need to be analyzed in the same sample, the gas phase molecular absorption spectrometry is easy to operate and can be directly and automatically sampled for simultaneous determination of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen in water. The experimental results showed that the method has the advantages of high sensitivity, low detection limit, high accuracy and good precision.

**Key words:** gas phase molecular absorption spectrometry; simultaneous determination; ammonia-nitrogen; nitrite-nitrogen

目前,水质中  $\text{NH}_3\text{-N}$  的测定一般选用纳氏试剂光度法、水杨酸-次氯酸盐光度法;亚硝酸盐氮的测定采用  $\text{N-(1-萘基)-乙二胺}$  光度法、离子色谱法。后来,新增了气相分子吸收光谱法可以分别测定这两个项目。随着气相分子吸收光谱仪的更新换代,最新的仪器可以采用  $\text{NH}_3\text{-N}$  除亚氮法同步测定水质中  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮。

## 1 方法原理

将被测水样加入稀  $\text{HCl}$ 、乙醇催化剂及氧化剂,通过化学反应生成  $\text{NO}_2$  气体,利用气液分离装置将反应气体转入气相载入吸光管,依据气体分子在氙灯发射出的 214.7nm 光谱的作用下发生转动和振动

对光的吸收与被测成分浓度遵守“朗伯-比尔定律”,使用  $\text{NH}_3\text{-N}$  或亚硝酸盐氮标准溶液制作一条  $\text{NH}_3\text{-N}$  除亚氮法曲线,通过软件控制,可同步测定出被测水样的亚硝酸盐氮和  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与方法

气相分子吸收光谱仪 AJ3100;气相分子吸收光谱法 HJ195-2005, HJ197-2005;气相分子吸收光谱仪仪器内置“氨氮除亚氮法”。

### 2.2 仪器操作

每次测定之前,将试剂管和样品管清洗干净,保证空白吸光度多次测定为一条水平直线,将仪器调零后,将主机试剂管插入已经配好并摇匀的相关试剂瓶中,进行初始化清洗后,进行样品测定,由仪器直接读出样品吸光度和测定结果。

### 2.3 工作曲线

配制  $2.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3\text{-N}$  或亚硝酸盐氮标准溶

收稿日期 2018-10-11

作者简介 李梅(1980-),女,湖北省丹江口市,工程师,2003年毕业于江汉石油学院给水排水工程专业,大学本科,现从事环境监测工作。

液,放在仪器自动进样器标准溶液放置位置,设置曲线最高点浓度为 $2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,仪器自动将标准溶液依次稀释成 $0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,并依次测定溶液吸光度,自动拟合曲线。工作曲线的回归方程为 $y=0.1981x-0.0040$ ,相关系数 $r=0.9998$ 。结果表明气相分子吸收光谱法灵敏度高,且具有较好的线性相关性。

表1  $\text{NH}_3\text{-N}$ 和亚硝酸盐氮的检出限、测定下限测试数据( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Tab.1 Test data of the detection limit and determination lower limit of ammonia-nitrogen and nitrite-nitrogen

序号	1	2	3	4	5	6	7	均值	标准偏差 Si	检出限
亚硝酸盐氮空白/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.012	0.015	0.014	0.013	0.015	0.014	0.012	0.014	0.001	0.003
$\text{NH}_3\text{-N}$ 空白/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.024	0.030	0.027	0.032	0.026	0.035	0.028	0.029	0.004	0.012

通过表1得出结论: $\text{NH}_3\text{-N}$ 和亚硝酸盐氮实际测得检出限均不超过方法检出限,满足要求。

2.4.2 准确度和精密度的测定 用国家标准亚硝酸盐氮样品(编号200637,浓度为 $(0.222\pm 0.01)\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )和标准 $\text{NH}_3\text{-N}$ 样品(编号200594,浓度为 $(1.30\pm$

## 2.4 检出限、准确度、精密度和加标回收率

2.4.1 检出限的测定 使用2.3工作曲线,连续对空白进行7次平行测定,测定结果见表1。当自由度为6,置信度为99%时 $t$ 值3.143。根据 $t$ 值检验方法计算 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的检出限为 $0.012\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,亚硝酸盐氮的检出限为 $0.003\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。氨氮方法检出限为 $0.020\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [1];亚硝酸盐氮方法检出限为 $0.003\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [2]。

$0.06)\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 平行测定6次,亚硝酸盐氮均值为 $0.225\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,氨氮均值为 $1.30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,测定结果都在标准样品不确定度范围内;同时测定实际样品氨氮和亚硝酸盐氮的结果,数据见表2。

表2 亚硝酸盐氮和氨氮国家标准物质测定结果( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Tab.2 Nitric acid salt nitrogen and ammonia-nitrogen national standard material determination results

序号	1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差 Si	相对标准偏差 RS/%
亚硝酸盐氮标样	0.226	0.224	0.228	0.231	0.218	0.226	0.225	0.004	1.94
$\text{NH}_3\text{-N}$ 标样	1.28	1.32	1.26	1.31	1.29	1.34	1.30	3.33	2.56
样品亚硝酸盐氮	0.463	0.455	0.454	0.460	0.452	0.464	0.458	0.005	1.10
样品 $\text{NH}_3\text{-N}$	0.584	0.628	0.642	0.573	0.676	0.560	0.610	0.045	7.42

表3 亚硝酸盐氮和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 国家标准物质测定相对误差

Tab.3 Relative errors of nitrite-nitrogen and ammonia-nitrogen national standard substances

序号	1	2	3	4	5	6	均值
亚硝酸盐氮标样/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.226	0.224	0.228	0.231	0.218	0.226	0.225
相对误差/%	1.80	0.90	2.70	4.05	-1.80	1.80	1.35
$\text{NH}_3\text{-N}$ 标样/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.28	1.32	1.26	1.31	1.29	1.34	1.30
相对误差/%	-1.54	1.54	-3.08	0.77	-0.77	3.08	0.00

通过表3实验数据分析,对 $0.222\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮有证标准样品和 $0.458\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 实际样品进行6次平行测定相对标准偏差在1.10%~1.94%;对 $1.30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  $\text{NH}_3\text{-N}$ 有证标准样品和 $0.610\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 实际样品进行6次平行测定相对标准偏差在2.56%~7.42%;对亚硝酸盐氮有证标准物质进行6次平行测定的相对误差在-1.80%~4.05%,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有证标准物质进行6次平行测定的相对误差在-3.08%~3.08%。

通过表2、3得出结论,用气相分子吸收法同步测定水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和亚硝酸盐氮具有较好的准确度和精密度,能够保证检测数据的可靠性。

2.4.3 加标回收率的测定(表4)

表4 实际水样加标回收率的测定

Tab.4 Determination of the actual marking recovery of water sample

序号	1	2	3	均值	加标量/ $\mu\text{g}$
亚硝酸盐氮加标样品/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.982	0.986	0.999	0.989	250
加标回收率/%	90.2	90.9	93.1	91.4	-
$\text{NH}_3\text{-N}$ 加标样品/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.91	2.99	2.96	2.96	60.8
加标回收率/%	94.9	98.2	97.0	96.7	-

分别对实际样品(表2中实际样品)进行6次平行测定,亚硝酸盐氮含量 $0.458\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量 $0.610\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;对该样品加标(在100mL实际样品中分别加入0.50mL浓度为 $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有证标样和2mL浓度为30.4的亚氮有证标样)进行3次平行测定,计算加标回收率。

通过表4得出结论,对同一实际样品进行加标回收验收,  $\text{NH}_3\text{-N}$  加标回收率为 94.9%~98.2%, 亚硝酸盐氮加标回收率为 90.2%~93.1%。

### 3 气相分子吸收光谱法与其它方法比较

对同一水样测定  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮,从样品前处理、所用试剂、曲线制作、测定步骤和分析时间方面进行比较,见表5。

表5 方法比较  
Tab.5 Different of methods comparison

分析方法	气相分子吸收法同步测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和亚硝酸盐氮	气相分子吸收法单独测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和亚硝酸盐氮	分光光度法测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和亚硝酸盐氮
样品前处理	对于浑浊和高浓度样品可直接测定,干扰不影响测定	对于浑浊和高浓度样品可直接测定,干扰不影响测定	复杂样品需要先消除干扰后测定,干扰消除过程操作复杂
所用试剂	涉及盐酸、氢氧化钠、乙醇溴酸钾和溴化钾	涉及盐酸、氢氧化钠、乙醇溴酸钾和溴化钾	试剂较多,显色剂有毒性
曲线制作	一条曲线	两条曲线	两条曲线
测定步骤	仪器自动进样,可批量处理	仪器自动进样,可批量处理	人工逐个手工操作,步骤繁琐
分析时间	一个样品两个项目约 3min	一个样品两个项目约 8min	一个样品两个项目至少 1h

通过表5得出结论,采用气相分子吸收光谱法同步测定同一水样中  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮,操作简便,所用试剂相对较少;同步测定比单独测定耗时短,少制作一条曲线,可降低分析成本;与分光光度法测定  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮比较,测定无干扰,试剂毒性相对较小,耗时短,自动化程度高。

### 4 结论

气相分子吸收光谱法同步测定水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  和

亚硝酸盐氮检出限能够符合气相分子吸收光谱法 HJ195-2005 和 HJ197-2005 的相关要求,准确度好,精密度高,加标回收率满足要求。当环境水质样品中需要分析某一样品的  $\text{NH}_3\text{-N}$  和亚硝酸盐氮时,采用该方法操作简便,步骤简单。

#### 参考文献

- [1] HJ/T 195-2005 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法[S].北京:中国环境科学出版社出版,2006.
- [2] HJ/T 197-2005 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法[S].北京:中国环境科学出版社出版,2006.

(上接第14页)

(2)通过防垢剂防垢效果对比确定了防垢剂的合成条件,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  和丙烯酸的滴加温度是  $95^\circ\text{C}$ ,滴加时间是 1h,滴加的  $\text{H}_2\text{O}_2$  量是 35mL,添加的丙烯酸磺酸钠的量是 4g 时,防垢剂的防垢效果较好,防垢率为 97.2%。

#### 参考文献

- [1] 高清河,潘超,张丽,等.弱碱三元复合驱注入体系成垢因素研究[J].广州化工,2018,46(9):48-50.
- [2] 于智明,高清河.弱碱三元复合驱抽油机井化学除垢技术研究

[J].化学工程师,2013,27(5):42-43,49.

- [3] 侯志峰,徐广天,高清河,等.三元复合驱体系碳酸钙微粒形成的影响因素[J].油气田地面工程,2015,34(2):7-8.
- [4] 付青春.强碱三元复合驱采出井结垢机理及影响因素研究[J].化学工程师,2017,264(9):7-10,17.
- [5] 高清河,钱慧娟,侯志峰,等.三元复合驱钙镁硅钡成垢特征研究[J].油田化学,2012,29(1):94-97,115.
- [6] 马淑清,刘健,高清河,等.三元复合驱结垢及化学防垢剂研究进展[J].当代化工,2016,45(8):1983-1985.
- [7] 张洪利,梅超群,赵秋伶,等.国内阻垢剂研究现状及展望[J].化学工程师,2007,139(4):38-41.
- [8] 梅平,刘华荣,陈武.聚合物阻垢剂研究进展[J].化学工程师,2007,143(8):26-30.