

氨气敏电极法和纳氏试剂分光光度法对地表水中氨氮的比对测试

吴正华, 陈大密, 李琴

(苍南县环境监测站, 浙江 温州 325800)

摘要:采用不同质量浓度的氨氮标准样品和实际样品,用氨气敏电极法和纳氏试剂分光光度法进行同步测试。结果表明,2种分析方法在水样氨氮质量浓度在0.159~2.81 mg/L范围内具有良好的可比性、精密性和准确性。氨气敏电极法的检出限为0.03 mg/L,平行6次测定样品的相对标准偏差为0.4%~4.2%,加标回收率为85.0%~110%;纳氏试剂分光光度法的检出限为0.025 mg/L,平行6次测定样品的相对标准偏差为0.5%~6.4%,加标回收率为93.0%~99.8%。同时氨气敏电极法在样品预处理、试剂配制和分析时间上要优于纳氏试剂分光光度法。氨气敏电极法能够满足地表水自动监测在线比对实际工作的需求,该方法具有良好的适用性。

关键词:地表水;氨氮;自动监测;氨气敏电极法;纳氏试剂分光光度法;比对

中图分类号:X832;O657.3

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)03-0019-04

Comparison of Ammonia Gas Sensitive Electrode Method and Nessler Reagent Spectrophotometry for Determination of Ammonia Nitrogen in Surface Water

WU Zheng-hua, CHEN Da-mi, LI Qin

(Cangnan Environmental Monitoring Station, Zhejiang, Wenzhou 325800, China)

Abstract: Simultaneous determination of ammonia-nitrogen standard sample and actual sample with different concentration was carried out by ammonia gas-sensitive electrode method and Nessler reagent spectrophotometry. The results showed that the two analytical methods had good comparability, precision and accuracy in the range of 0.159~2.81 mg/L ammonia nitrogen concentration in water samples. The detection limit of ammonia gas-sensitive electrode method was 0.03 mg/L. The relative standard deviation of samples was 0.4%~4.2% ($n=6$). The recovery rate of standard addition were 85.0%~110%. The detection limit of Nessler reagent spectrophotometry was 0.025 mg/L. The relative standard deviation of samples was 0.5%~6.4% ($n=6$). The recovery rate of standard addition was 93.0%~99.8%. At the same time, ammonia gas sensitive electrode method was superior to Nessler reagent spectrophotometry in sample pretreatment, reagent preparation and analysis time. The ammonia gas sensitive electrode method can meet the requirement of on-line comparison of surface water automatic monitoring. This method has good applicability.

Key words: Surface water; Ammonia nitrogen; Automatic monitoring; Ammonia gas sensitive electrode method; Nessler reagent spectrophotometry; Comparison

随着中国生态文明建设的推进,生态环境质量监测的重要性越来越凸显,各地逐渐加大了地表水水质自动监测和环境空气质量自动监测方面的投入,同时也对自动监测的准确性提出了更高的要求^[1]。氨氮做为地表水水质评价的重要指标之一,其测量的准确度意义重大。目前氨氮在线检测仪器使用的方法主要有氨气敏电极法、纳氏试剂分光光度法、水杨酸-次氯酸盐分光光度法等^[2-3]。

氨气敏电极法具有不受水体中色度和浊度的影响等优点,但灵敏度、稳定性受电极影响较大,需要注重电极使用维护^[4]。纳氏试剂分光光度法具有稳定性、重现性好,测试线性范围宽等优点,但试剂毒性大,用量也大,仪器维护困难^[5]。水杨酸-次氯

收稿日期:2019-01-23;修订日期:2019-03-21

作者简介:吴正华(1988—),男,助理工程师,本科,从事环境监测工作。

酸盐分光光度法具有灵敏、稳定的优点,但试剂储存时间短,测试线性范围较窄^[6]。目前氨气敏电极法因设备结构简单、维护便捷被广泛应用于地表水水质自动监测。现以实际样品、标准样品为研究对象,对在线检测仪器使用的氨气敏电极法和实验室使用的纳氏试剂分光光度法进行比对分析,比较 2 种方法的检出限、测定下限、精密度和准确度,探讨氨气敏电极法在地表水水质自动监测中的适用性^[7-10]。

1 方法原理

氨气敏电极法:样品中加入氢氧化钠(NaOH)溶液,充分混合均匀,使样品 pH 值 > 12,这时所有的铵离子(NH₄⁺)都转换成氨气(NH₃),此外,加入络合剂(如 EDTA)调节样品,防止生成钙盐沉淀。游离态的 NH₃透过一层半透膜,进入到离子电极的内部,参与化学反应,改变电极内部电解液的 pH 值,pH 值的变化量与 NH₃的浓度成线性关系,由电极感测出来,再换算成氨氮浓度。

纳氏试剂分光光度法:以游离态的 NH₃ 或 NH₄⁺形式存在的氨氮与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物,该络合物的吸光度与氨氮含量成正比,于波长 420 nm 处测量吸光度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器:WTW Trescon UNO 氨氮分析仪(德国 WTW 公司);NH 500/TC 电极(德国 WTW 公司);TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用有限责任公司);TG16WS 湘智离心机(长沙湘智离心机仪器有限公司)。

试剂:水质氨氮标准样品 2005105、2005116(环保部标准样品研究所);纳氏试剂(美国哈希公司)。

2.2 实验步骤

2.2.1 样品的采集

通过水质自动监测站的采水通道,采集水样于 20 L 大桶中,静置 30 min,上清液分装于 500 mL 聚乙烯瓶中酸化,1~5 °C 冷藏保存。

2.2.2 样品的测定

氨气敏电极法:校准仪器,用有证标准样品测试,根据文献[1]要求,在 WTW Trescon UNO 氨氮分析仪上进行测量,得到样品浓度。

纳氏试剂分光光度法:根据文献[5],对样品进行絮凝沉淀,在 4 000 r/min 的条件下离心 5 min,取上清液进行测定,计算样品浓度。

3 结果与讨论

3.1 2 种方法的检出限和测定下限比较

连续分析 10 个接近于检出限浓度的空白加标样品,计算标准偏差 S ,并以公式 $MDL = S \times t_{(n-1,0.99)}$ 计算方法检出限 [S 为 n 次加标测定浓度的标准偏差; n 为重复测定的加标样品数; $t_{(n-1,0.99)}$ 为自由度为 $n-1$,置信水平为 0.99 时的 t 值, $n=10, t=2.821$],以 4 倍检出限作为测定下限(表 1)。由表 1 可见,纳氏试剂分光光度法比氨气敏电极法具有更低的检出限和测定下限。

表 1 2 种方法的检出限和测定下限 mg/L

方法名称	S	检出限	测定下限
氨气敏电极法	0.011	0.03	0.12
纳氏试剂分光光度法	0.008 7	0.025	0.010

3.2 2 种方法的精密度测定结果比较

对氨氮质量浓度为 0.159~2.81 mg/L 的 19 个实际水样进行 6 次连续测定,计算均值和相对标准偏差(RSD),结果见图 1。

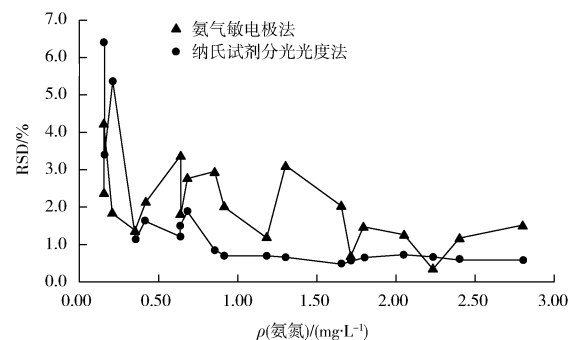


图 1 实际水样测定结果

由图 1 可见,氨氮质量浓度在 0.159~2.81 mg/L 范围内,氨气敏电极法的 RSD 变化范围较小,RSD 为 0.4%~4.2%,具有良好的精密度。纳氏试剂分光光度法的 RSD 变化范围较大,当氨氮质量浓度 < 0.3 mg/L,RSD 为 3.4%~6.4%,精密度相对较差;当氨氮质量浓度为 0.3~2.81 mg/L 时,RSD 为 0.5%~1.9%,比氨气敏电

极法具有更高的精密度。

3.3 准确度测定结果的比较

3.3.1 实际水样的加标测定结果比较

对 8 个实际水样进行氨氮加标处理,氨氮质量浓度 $< 1 \text{ mg/L}$ 时加标质量浓度为 0.500 mg/L ,氨氮质量浓度为 $1 \sim 2 \text{ mg/L}$ 时加标质量浓度为 1.00 mg/L ,连续测定 6 次,结果见表 2。

表 2 实际水样氨氮加标测定结果 ($n=6$)^①

水样编号	分析方法	本底值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
1	方法 1	0.400	0.930	106
	方法 2	0.360	0.859	99.8
2	方法 1	0.510	1.06	110
	方法 2	0.421	0.918	99.4
3	方法 1	0.280	0.770	98.0
	方法 2	0.214	0.688	94.8
4	方法 1	0.180	0.660	96.0
	方法 2	0.159	0.641	96.4
5	方法 1	0.170	0.650	96.0
	方法 2	0.162	0.644	96.4
6	方法 1	1.06	2.02	96.0
	方法 2	1.10	2.05	95.0
7	方法 1	1.53	2.38	85.0
	方法 2	1.47	2.40	93.0
8	方法 1	1.71	2.71	100
	方法 2	1.84	2.81	97.0

①方法 1 为氨气敏电极法,方法 2 为纳氏试剂分光光度法,下同。

由表 2 可见,氨气敏电极法的加标回收率为 $85.0\% \sim 110\%$;纳氏试剂分光光度法的加标回收率为 $93.0\% \sim 99.8\%$,其结果优于氨气敏电极法。

3.3.2 有证标准样品的测定结果比较

按照标准证书说明,分别取 10 mL 标准样品 2005105 和 2005116 于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度线,摇匀,配置成标准溶液,采用氨气敏电极法和纳氏试剂分光光度法进行测定。标准样品 2005105 的质量浓度为 $(0.904 \pm 0.042) \text{ mg/L}$,标准样品 2005116 的质量浓度为 $(0.552 \pm 0.028) \text{ mg/L}$,结果见表 3。

表 3 标准样品测定结果 ($n=6$)

标准样品	分析方法	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$						相对误差/%	
		1	2	3	4	5	6		平均值
2005105	方法 1	0.970	0.990	0.960	0.950	0.950	0.950	0.960	6.19
	方法 2	0.867	0.877	0.874	0.893	0.874	0.874	0.876	-3.10
2005116	方法 1	0.580	0.570	0.600	0.600	0.590	0.610	0.590	6.88
	方法 2	0.538	0.540	0.543	0.538	0.540	0.540	0.540	-2.17

由表 3 可见,纳氏试剂分光光度法测定的相对误差分别为 -3.10% 和 -2.17% ,氨气敏电极法测定的相对误差分别为 6.19% 和 6.88% ,纳氏试剂分光光度法测定结果的相对误差较小。结合实际水样的加标回收率和有证标准样品测定结果的相对误差,可见纳氏试剂分光光度法比氨气敏电极法测定结果具有更高的准确度。

3.4 实际水样比对实验结果

文献 [1] 规定,当样品氨氮质量浓度 $> 0.12 \text{ mg/L}$, $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ 时,比对实验的相对误差要求 $< 40\%$;当样品氨氮质量浓度 $> 0.5 \text{ mg/L}$, $\leq 1.5 \text{ mg/L}$ 时,比对实验的相对误差要求 $< 30\%$;当样品氨氮质量浓度 $> 1.5 \text{ mg/L}$, $< 5 \text{ mg/L}$ 时,比对实验的相对误差要求 $< 20\%$ 。以纳氏试剂分光光度法为标准,计算纳氏试剂分光光度法与氨气敏电极法实际水样测定结果相对误差,结果见表 4。由表 4 可知,16 个水样均符合比对要求。

表 4 实际水样比对结果 ($n=6$)

水样编号	测定均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		相对误差/%	相对误差评判标准	比对结果
	方法 1	方法 2			
1	0.180	0.159	13.2	$< 40\%$	符合
2	0.170	0.162	4.9	$< 40\%$	符合
3	0.280	0.214	30.8	$< 40\%$	符合
4	0.400	0.360	11.1	$< 40\%$	符合
5	0.510	0.421	21.1	$< 40\%$	符合
6	0.660	0.641	3.0	$< 30\%$	符合
7	0.650	0.644	0.9	$< 30\%$	符合
8	0.770	0.688	11.9	$< 30\%$	符合
9	0.930	0.859	8.3	$< 30\%$	符合
10	1.06	0.918	15.5	$< 30\%$	符合
11	1.06	1.10	-3.6	$< 30\%$	符合
12	1.53	1.47	4.1	$< 30\%$	符合
13	1.71	1.84	-7.1	$< 20\%$	符合
14	2.02	2.05	-1.5	$< 20\%$	符合
15	2.38	2.40	-0.8	$< 20\%$	符合
16	2.71	2.81	-3.6	$< 20\%$	符合

3.5 2 种方法的综合比对分析

根据上述实验,分别从水样预处理、试剂使用、废液产生量、分析效能等方面,对氨气敏电极法与纳氏试剂分光光度法进行综合比对,见表 5。

由表 5 可见,氨气敏电极法在预处理、试剂和废液以及分析时间上优于纳氏试剂分光光度法,设备更简单、易维护,能更快地反映水质变化情况。

氨气敏电极法的缺点主要为灵敏度较低,不适合测量地表水中低质量浓度的氨氮,但在氨氮质量浓度在 0.159 ~ 2.81 mg/L 范围内,其精密度和准确度较高,适用性良好。

表 5 2 种方法综合比对

项目	氨气敏电极法	纳氏试剂分光光度法
预处理	不受色度、浊度影响,不需要预处理	受色度、浊度影响,通常水样需要絮凝沉淀或蒸馏预处理
试剂和废液	试剂配制简单、方便,废液量少且易处理	试剂配制麻烦,废液量不多,但废液毒性大,需要集中处理
分析时间	20 min	根据水样受干扰情况进行预处理,分析时间 30 ~ 60 min
检出限	0.03 mg/L	0.025 mg/L
测定下限	0.12 mg/L	0.010 mg/L
精密度	氨氮质量浓度为 0.159 ~ 2.81 mg/L, RSD 为 0.4% ~ 4.2%	氨氮质量浓度为 0.159 ~ 0.3 mg/L 时, RSD 为 3.4% ~ 6.4%; 氨氮质量浓度为 0.3 ~ 2.81 mg/L 时, RSD 为 0.5% ~ 1.9%
准确度	加标回收率为 85.0% ~ 110%; 2 个标准溶液测定的相对误差为 6.88% 和 6.19%	加标回收率为 93.0% ~ 99.8%; 2 个标准溶液测定的相对误差为 -3.10% 和 -2.17%

4 结论

根据文献[1]的规定,氨氮电极法的检出限应 < 0.1 mg/L,精密度应 < 5%,准确度应 < 10%,加

标回收率应为 80% ~ 120%。氨气敏电极法在检出限、精密度和准确度上均能满足上述要求,且在氨氮质量浓度为 0.159 ~ 2.81 mg/L 范围内,能满足比对要求。由此可见,氨气敏电极法能够满足地表水在线自动监测氨氮的实际需要。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. 地表水自动监测技术规范(试行): HJ 915—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [2] 杜燕萍, 刘斌, 刘永红, 等. 氨气敏电极法远程氨氮监测系统的研究[J]. 山东化工, 2018, 47(17): 79-81.
- [3] 魏文龙, 奚采亭, 刘京, 等. 不同水体中地表水氨氮在线监测仪准确性研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(12): 49-53.
- [4] 陆锦标. 地表水自动监测中电极法测定氨氮方法确认[J]. 环境科学导刊, 2012, 31(5): 106-108.
- [5] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [6] 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 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [7] 任成忠, 毛丽芬. 加标回收实验的实施及回收率计算的研究[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(2): 9-11.
- [8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [9] 闻向东, 邵梅, 曹宏燕. 测量方法精密度共同试验测量数据的统计分析[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(1): 69-75.
- [10] 陈军, 谢鹏程. 气相分子吸收光谱法与纳氏试剂分光光度法测定氨氮的比对研究[J]. 环境与发展, 2017(7): 144-184.