

· 监测技术 ·

# 气相分子吸收光谱法测定海水中的氨氮

刘琳娟<sup>1</sup>, 汤春艳<sup>1</sup>, 胡小玲<sup>1</sup>, 纪灵娴<sup>1</sup>, 朱潇煜<sup>2</sup>

(1. 南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006; 2. 美国俄亥俄州立大学工程学院, 美国 俄亥俄州 43210)

**摘要:**采用气相分子吸收光谱法测定海水中的氨氮,并对相关影响因素进行探讨。结果证实,近海岸海水和河口水样品加酸固定后需调节 pH 至中性;无需滤膜抽滤,可直接上机检测;所用溴酸盐混合储备液和 40% 氢氧化钠溶液在 25 °C 保存不宜超过 2 周,超过 25 °C 应现用现配;采集好的水样不宜长时间保存,应立即测定。方法在  $\rho$ (氨氮)为 0.01 ~ 0.40 mg/L 和 0.10 ~ 2.00 mg/L 范围内均具有良好的线性,  $r$  值均 > 0.999;方法检出限为 0.003 mg/L;实际样品和标准样品的 RSD 为 1.0% ~ 1.6%;加标回收率为 94.0% ~ 110%。与次溴酸盐氧化法相比,二者氨氮的测定结果无显著性差异,气相分子吸收光谱法测定氨氮的范围更宽,高浓度的氨氮样品可直接检测,减少稀释带来的误差。

**关键词:**气相分子吸收光谱法;海水;氨氮

中图分类号:O657.31

文献标识码:B

文章编号:1674 - 6732(2016)02 - 0018 - 04

## Determination of Ammonia Nitrogen in Seawater by Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry

LIU Lin-juan<sup>1</sup>, TANG Chun-yan<sup>1</sup>, HU Xiao-ling<sup>1</sup>, JI Ling-xian<sup>1</sup>, ZHU Xiao-yu<sup>2</sup>

(1. Nantong Environmental Monitoring Center Station, Nantong, Jiangsu 226006, China; 2. School of Engineering, Ohio State University, 151 W. Woodruff Avenue, Columbus, OH 43210, USA)

**Abstract:** The gas-phase molecular absorption spectrometry method was employed to determine the content of ammonia nitrogen in seawater, and relating factors that might influence the results were discussed. The results showed that when seawater samples from the coast and water samples from the river mouth were adjusted with acid to a neutral pH, there was no need for membrane filtration before direct analysis by the instrument. The storage of the mixed solution of bromate and the solution containing 40% of sodium hydroxide should be no longer than two weeks and the storage temperature should be no higher than 25 °C, otherwise the solutions should be remade fresh. The collected water samples should not be stored for a long period and they should be analyzed promptly after collection. Using the gas-phase molecular absorption spectrometry method, good linear relationships were obtained for ammonia nitrogen in the mass concentration ranges of 0.01 ~ 0.40 mg/L and 0.10 ~ 2.00 mg/L, respectively, and the coefficient values  $r$  were both greater than 0.999. The method detection limit was 0.003 mg/L. RSDs of the actual samples and standards were in the range of 1.0% ~ 1.6%, and the recovery rates were in the range of 94.0% ~ 110%. Compared with the hypobromous acid oxidation method, there was no significant difference in the measurement results for ammonia nitrogen. Because of the large dynamic range for the detection of ammonia nitrogen, the gas-phase molecular absorption spectrometry method could be used for samples with high concentrations, which could reduce errors caused by dilution.

**Key words:** Gas-phase molecular absorption spectrometry; Seawater; Ammonia nitrogen

近岸海水,由于陆域工业和生活排污,常常受到不同程度的污染。其中,氨氮是标志海水污染程度和发展趋势的重要环境因子,测定海水中的氨氮,有助于评价水体被污染和“自净”状况。国内外测定海水中氨氮的标准方法有次溴酸盐氧化分光光度法<sup>[1,2]</sup>、靛酚蓝分光光度法<sup>[2]</sup>、流动注射比

色法<sup>[3]</sup>、气相分子吸收光谱法<sup>[4]</sup>、美国 EPA Method 350.1 法等。其中,靛酚蓝分光光度法和次溴酸盐

收稿日期:2015-08-20;修订日期:2015-10-10

基金项目:2014-2015 近岸海域环境监测基础研究项目

作者简介:刘琳娟(1979—),女,高级工程师,本科,主要从事环境监测仪器分析工作。

氧化分光光度法被列为仲裁方法<sup>[1,2]</sup>,但却存在分析时间长、步骤复杂的缺点。而气相分子吸收光谱法可以直接进样,具有分析速度快、无需蒸馏<sup>[5-7]</sup>、重复性好的优点,省去了很多前处理步骤,但该方法目前很少应用于海水监测。现利用气相分子吸收光谱法检测海水中的氨氮,并就 pH 值、氧化剂、悬浮物、保存时间等因素进行探究,在确定影响因素的情况下,确定方法的检出限、精密度和准确度,为大量海水样品中氨氮的分析提供方法指导。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

水样在 2% ~ 3% 酸性介质中,加入无水乙醇除去亚硝酸盐等干扰,用次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐(0 ~ 100  $\mu\text{g}$ )氧化成亚硝酸盐,以亚硝酸盐氮的形式采用气相分子吸收光谱法测定氨氮含量<sup>[8]</sup>。

### 1.2 试剂和材料

无氨去离子水:millipore 超纯水机提供的高纯二次水;盐酸(1+1);无水乙醇,AR;25% (V/V) 盐酸+30% 乙醇混合溶液;40% 氢氧化钠溶液;溴酸盐混合储备液:称取 2.81 g 溴酸钾及 30 g 溴化钾,溶解于 500 mL 水中,摇匀,于棕色玻璃瓶中低温保存;次溴酸盐氧化剂:吸取 3.0 mL 溴酸盐混合储备液于棕色磨口试剂瓶中,加入 100 mL 水及 6.0 mL 盐酸(1+1),立即密塞,轻微摇匀,暗处放置 5 min 后,加入配置好的 50 mL 40% 氢氧化钠溶液,待小气泡逸尽再使用,使用前务必要充分摇匀,该氧化剂临用现配。其中,溴酸盐混合储备液、次溴酸盐氧化剂的配制和文献[4]相比,溴酸钾、溴化钾的用量增加,目的是为了提高线性范围,使可氧化氨氮的量从 50  $\mu\text{g}$ (文献[4]中所述)提高到 100  $\mu\text{g}$ ;氢氧化钠加入量减半,是在碱度足够的情况下,变相增加次溴酸盐的浓度,提高氧化能力。

### 1.3 仪器和设备

GMA3380 型气相分子吸收光谱仪(上海北裕仪器分析有限公司)。

### 1.4 分析步骤

取适量待测试样(含氨氮 0 ~ 100  $\mu\text{g}$ )于样品反应瓶中,将试剂管、氧化剂管分别插入盐酸-乙醇混合溶液及次溴酸盐氧化剂中,在线完成氧化过程。同时制备空白试样。测量时按照标准空白、标准曲线、待测样品的顺序进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测试影响因素

#### 2.1.1 pH 值

考察不同类型水样在不加酸固定立即分析(状态 1)、加酸固定后未调节 pH 至中性(状态 2)和加酸固定后调节 pH 至中性(状态 3)3 种情形下,气相分子吸收法测定氨氮的情况,结果见表 1。

表 1 不同 pH 值对水样测定的影响 mg/L

水样类型	状态 1	状态 2	状态 3
废水	8.22	8.03	8.17
港河水	2.87	3.26	2.73
地表水	1.99	2.22	2.08
近岸海水	0.0159	0.130	0.0187
海水标准点 <sup>①</sup>	0.418	0.397	0.421

①为用海水配置的 0.4 mg/L 氨氮标准溶液

由表 1 可见,水样在状态 2、3 下的测定结果与状态 1 相比,除近岸海水氨氮质量浓度低,测定结果有较大增高外,其余水样测定结果与状态 1 的测定结果差异不大,相比状态 3 的测定值更接近状态 1。这主要是因为现场加入硫酸会引入不等的试剂空白,且酸性条件又使得氧化剂的活性变弱。因此,样品采集<sup>[9]</sup>后,如加入硫酸固定,建议调节 pH 值至中性,再进行测定<sup>[10]</sup>,采用新开封或密封效果较好的优级纯或以上级别的硫酸固定。

#### 2.1.2 氧化剂

以海水基体配制的质量浓度为 0.5 mg/L 的氨氮标准溶液为研究对象,考察使用在不同温度下放置或同一温度(25 $^{\circ}\text{C}$ )下放置不同时间的溴酸盐混合储备液和 40% 氢氧化钠溶液时, $\rho$ (氨氮)测定值随氧化剂放置温度和时间的变化情况,结果见图 1(a)(b)。

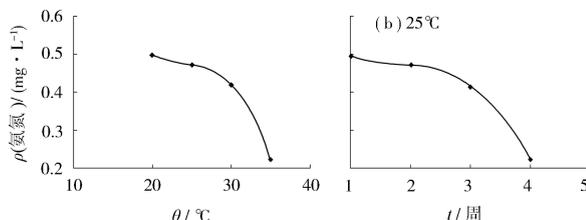


图 1  $\rho$ (氨氮)测定值随氧化剂放置温度及时间变化情况

结果表明,溴酸盐混合储备液和 40% 氢氧化钠溶液在 25 $^{\circ}\text{C}$ ,放置 2 周以内, $\rho$ (氨氮)测定结果

变化不大。若温度高于 25 ℃, 建议现用现配, 用黑色不透光纸包裹。这主要是因为含溴物质易光解, 氢氧化钠易吸收二氧化碳, 转化为碳酸钠, 导致有效碱度不够, 氧化能力下降。因此, 氧化剂的最佳放置条件是 25 ℃, 不超过 2 周。

### 2.1.3 悬浮物

采用气相分子吸收光谱法测定近岸海水和河口水中的氨氮, 通过对水样进行抽滤和不抽滤的不

同设置, 考察悬浮物对氨氮测定值的影响, 结果见表 2。由表 2 可见, 气相分子吸收光谱法在抽滤及不抽滤情况下和次溴酸盐氧化法的测定结果相比, 相对偏差均 < 5%, 绝对偏差也均 < 0.1 mg/L, 符合《江苏省日常环境监测质量控制样采集、分析控制要求》。因此, 用气相分子吸收光谱法测定海水中的氨氮, 无需滤膜抽滤, 可直接测定。

表 2 悬浮物对氨氮测定的影响

样品点位 (河口水)	次溴酸盐氧化法		气相分子吸收光谱法		气相分子吸收光谱法	
	抽滤/(mg·L <sup>-1</sup> )	未抽滤/(mg·L <sup>-1</sup> )	相、绝对偏差 <sup>①</sup>	抽滤/(mg·L <sup>-1</sup> )	相、绝对偏差 <sup>①</sup>	
小洋口	4.64	4.95	3.2%	4.66	0.2%	
环东闸	2.89	3.14	4.1%	2.96	1.2%	
东安闸	2.62	2.85	4.2%	2.74	2.2%	
大洋港桥	0.96	1.03	3.5%	0.96	0.2%	
塘芦闸	1.28	1.35	2.7%	1.25	1.2%	
北凌新闸	4.13	4.50	4.3%	4.29	1.9%	
近岸海域 JS22	0.013	0.014	0.001mg/L	0.015	0.002mg/L	
近岸海域 JS23	0.012	0.013	0.001mg/L	0.012	0.000mg/L	
近岸海域 JS25	0.015	0.014	0.001mg/L	0.015	0.000mg/L	

气相分子吸收法抽滤与不抽滤的相对偏差为 2.0-3.8%, 绝对偏差均 < 0.1 mg/L

①以次溴酸盐法测定值为基准。

### 2.1.4 保存时间

以 10 月份的近海域海水样品为研究对象, 对采集 24 h 内、48 h 内和冷冻一周后解冻分析的氨氮测定结果进行比较, 结果见表 3。由表 3 可见, 氨氮测定值随着样品保存时间的延长而降低。因此采集好的水样应立即测定<sup>[11]</sup>。

表 3 保存时间对氨氮测定的影响 mg/L

样品	24h 内	48h 内	冷冻一周后
JS19	0.021	0.020	0.000
JS20	0.008	0.006	0.000
JS40	0.020	0.016	0.000
JS23	0.012	0.010	0.000
JS39	0.002	0.001	0.000

## 2.2 方法性能指标

### 2.2.1 线性范围和检出限

配制氨氮质量浓度为 0.01, 0.02, 0.04, 0.10, 0.20, 0.40 mg/L 的低浓度系列和氨氮质量浓度为 0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.00, 2.00 mg/L 的高浓度系列两组标准溶液, 以空白校正后的吸光度为纵坐标, 对应的氨氮质量浓度为横坐标, 绘制校准曲线。得到低浓度系列标准曲线为  $y = 0.12350x - 0.00121$ ,  $r$

$= 0.9993$ ; 高浓度系列标准曲线为  $y = 0.11879x + 0.00172$ ,  $r = 0.9997$ 。由此可见, 低浓度系列和高浓度系列均符合校准曲线要求,  $r$  值均 > 0.999。

参照文献[12], 在空白水样中加入约为检出限 2~5 倍的标准物质, 分两批重复测定, 第一批测定 9 次, 第二批测定 8 次, 检出限根据  $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$  计算, 测定下限按 4 倍检出限计, 得方法检出限为 0.003 mg/L, 测定下限为 0.012 mg/L。

### 2.2.2 精密度、准确度和回收率

对如东养殖区 8 月份的实际海水样品和标准样品进行精密度、准确度及回收率的测定, 结果分别见表 4 和表 5。由表 4 可见, 气相分子吸收光谱法对高低浓度样品均有良好的精密度, 相对标准偏差分别为 1.0% 和 1.4%; 相对误差为 1.6%, 满足检测准确度的要求。由表 5 可见, 在海水样中加入氨氮标准溶液进行加标回收率测试, 回收率为 94.0%~110%, 满足水质监测的质量控制要求<sup>[13]</sup>, 方法适合海水样品中氨氮的分析。

表4 精密度及准确度结果

海水样品						标准样品 (1.21 ± 0.06) mg/L								
测定值/(mg · L <sup>-1</sup> )						相对标准 偏差/%	测定值/(mg · L <sup>-1</sup> )						相对标准 偏差/%	相对误 差/%
1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6		
0.169	0.171	0.173	0.174	0.175	0.170	1.4	1.24	1.22	1.23	1.23	1.21	1.24	1.0	1.6

表5 加标回收率测定结果 mg/L

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
加标前测定值	0.169	0.176	0.181	0.034	0.021
加标后测定值 <sup>①</sup>	0.187	0.195	0.200	0.111	0.106
加标量	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
回收量	0.102	0.107	0.110	0.094	0.096
加标回收率/%	102	107	110	94.0	95.5

①加标测定为吸取0.10 mL的50 mg/L标液到装有25 mL样品的50 mL比色管中,稀释至50 mL,摇匀测定。

### 2.3 方法对比

将次溴酸盐氧化法和气相分子吸收光谱法测定氨氮的结果进行对比,结果见表6。结果显示,2种方法测定的结果无显著差异。气相分子吸收光谱法同样适用于海水中氨氮的测定,且比次溴酸盐氧化法具有更宽的测定范围,对于高浓度样品可直接测定,减少稀释带来的误差。

表6 方法比对氨氮测定结果 (n=6) mg/L

	样品2 <sup>①</sup>	样品3 <sup>①</sup>	样品4 <sup>②</sup>	样品5 <sup>②</sup>
次溴酸盐氧化法	0.025	0.036	0.185	0.174
气相分子吸收光谱法	0.021	0.034	0.176	0.181

①为近岸海域样品;②为如东、启东养殖区11月样品。

### 2.4 干扰去除

根据经验累积,现对去除干扰方面,给出如下建议:进样前,设置吹扫时间5 s以上,消除VOCs的干扰;选择分段法测定,在线去除亚硝酸盐的影响;加入重铬酸钾粉末少许至不变色为止,消除水中还原剂<sup>[14]</sup>的影响;加热预蒸馏消除硫化物等干扰。

### 3 结语

气相分子吸收光谱法测定海水中的氨氮,方法具有良好的线性,相关系数 $r > 0.999$ ,测量范围较宽,检出限为0.003 mg/L,无需稀释,减少误差。操作过程无需蒸馏、絮凝,有颜色和浑浊的样品可直接分析;无需使用有毒有害试剂;分析速度快,2~3 min 1个样;灵敏度更高,自动取样、稀释,重复性好。采用气相分子吸收光谱法测定海水中的

氨氮既可满足海洋环境质量标准,也可统一方法,适应环境监测信息公开的要求。

#### [参考文献]

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋调查规范 第4部分:海水化学要素调查:GB 12763.4-2007[S]. 北京:中国国家标准出版社,2007.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第4部分:海水分析:GB 17378.4-2007[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [3] 环境保护部. 近岸海域环境监测规范:HJ 442-2008[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [4] 国家环境保护总局. 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 195-2005[S]. 北京:中国环境科学出版社,2006.
- [5] 汤爱华,魏淑伟. 蒸馏法测定水中氨氮的问题探讨[J]. 枣庄学院学报. 2012, 29(5): 110-111.
- [6] 刘云兵,谭凌智,束金祥,等. 蒸馏预处理对纳氏试剂比色法测定氨氮的影响[J]. 人民长江, 2014, 45(18): 92-94.
- [7] 王燕,罗钰,丁青. 使用自动蒸馏仪前处理测定污水中的氨氮[J]. 四川环境, 2015, 34(3): 35-37.
- [8] 臧平安. 气相分子吸收光谱法简介[C]. 全国第九届光谱仪器与分析监测学术研讨会论文集. 北京:中国仪器仪表学会, 1999.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输:GB 17378.3-2007[S]. 北京:中国标准出版社, 2007.
- [10] 谭琦,易容,宁小红. pH值对废水中氨氮监测结果的影响[J]. 油气田环境保护, 2013, 23(5): 53-55.
- [11] 袁博,单彩霞. 水样的存放时间对氨氮的测定的影响[J]. 治淮, 2013, 12: 60-61.
- [12] 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.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第2部分:数据处理与分析质量控制:GB 17378.2-2007[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [14] 覃晓茜. 水样中氨氮分析时还原性物质的干扰去除研究[D]. 湖北:华中师范大学, 2014.