

气相分子吸收光谱法测定黑臭水体中的氨氮

马超云, 谢焱鑫, 王娜, 李立中, 杨楷炫, 李思阳

(湖南省湘潭生态环境监测中心, 湖南 湘潭 411104)

摘要:氨氮是评价水体黑臭分级的重要指标。采用气相分子吸收光谱法测定黑臭水体中的氨氮, 当浓度范围在 0.10~2.00 mg/L 时, 线性关系(r 为 0.9999)良好, 方法检出限为 0.009 mg/L; 样品测定结果的相对标准偏差 RSD($n=6$) 在 0.96%~4.3% 之间, 加标回收率在 91.5%~103.6% 之间。干扰试验表明: 样品蒸馏与否对测定结果影响不明显; F 检验和 t 检验表明: 该方法与纳氏试剂分光光度法测定结果可比($\alpha=0.05$)。该方法无需前处理、干扰小、准确度高, 可用于黑臭水体中氨氮的快速检测。

关键词:黑臭水体; 氨氮; 气相分子; 光谱法; F 检验和 t 检验

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1674-9944(2023)06-0140-04

DOI:10.16663/j.cnki.lskj.2023.06.019

Determination of Ammonia—nitrogen in Black and Odorous Water by Gas—phase Molecular Absorption Spectrometry

Ma Chaoyun, Xie Yanxin, Wang Na, Li Lizhong, Yang Kaixuan, Li Siyang

(Xiangtan Ecological Environment Monitoring Center of Hunan Province, Xiangtan, Hunan 411104, China)

Abstract: Ammonia—nitrogen is an important index to evaluate the classification of black and odorous water. In this experiment, Gas—phase Molecular Absorption Spectrometry was used to determine ammonia—nitrogen in black and odorous water. When the concentration range was 0.10~2.00 mg/L, the linear relationship ($r = 0.9999$) was good, and the detection limit was 0.009 mg/L. The RSDs($n=6$) of the determination results of samples ranged from 0.96% to 4.3%, and the recoveries were between 91.5% and 103.6%. Interference test showed that whether the sample is distilled or not has no obvious effect on the monitoring results; F test and t test showed that the results of the method can be compared with those of Nessler's Reagent Spectrophotometry ($\alpha = 0.05$). The method has the advantages of no pretreatment, low interference and high accuracy, which can be used for the rapid detection of ammonia nitrogen in black and odorous water.

Key words: black and odorous water; ammonia—nitrogen; gas—phase molecular; spectrometry; F test and t test.

1 引言

近年来,城市水质污染日趋严重,许多城市河流水体出现季节性或终年黑臭^[1,2]。随着《水污染防治行动计划》的发布^[3],黑臭水体的治理越来越受重视。氨氮作为水体黑臭分级的主要评价指标^[4,5],如何准确、快速测定其含量显得尤为重要。

黑臭水体成分复杂,悬浮物多、透明度低^[6,7]。采用纳氏试剂^[8]、水杨酸—次氯酸光度法^[9]和滴定法^[10]测量氨氮时,必须采用蒸馏等前处理步骤,以消除色度、悬浮物以及有机污染物等干扰,但蒸馏等前处理

步骤繁琐,耗时耗能,且纳氏试剂含有剧毒物质,对人体和环境都有危害。气相分子吸收光谱法通过氧化、催化等过程,将氨氮转化成 NO_2 ,间接得出氨氮的含量,与纳氏试剂分光光度法相比,气相分子吸收光谱法具有抗基体干扰强,不受色度、浊度影响等优点^[11,13]。闫坤朋等^[14]研究了次溴酸盐氧化法中亚硝酸盐氮对氨氮测定结果的影响,利用修订的氨氮测定计算公式,提高亚硝酸盐氮存在时水中氨氮的测量精度。刘盼西^[15],李晓燕等^[16]基于气相分子吸收光谱法氨氮氧化反应原理,优化氨氮氧化反应的试剂条件。王妃等^[17],李晓燕^[18]开展了酸度、还原性物质、挥发性有机物等干扰因素的研究并提出相应的消除

收稿日期:2023-01-16

作者简介:马超云(1986—),男,硕士,工程师,主要从事环境监测工作。

方法。朱晓丹^[19],龙雯琪^[20],刘琳娟等^[21]分别研究了气相分子吸收光谱法测定地表水、垃圾填埋场渗滤液和印染废水中氨氮的测试方法。暴玮等^[22]开展了气相分子吸收光谱法和分光光度法测定土壤中氨氮的比较研究。刘润泽等^[23]利用气相分子吸收光谱法测定大气降水样品中的铵盐含量并与分光光度法进行比较。

本文尝试利用气相分子吸收光谱法测定黑臭水体中氨氮的含量,探讨了方法检出限、准确度,开展了干扰试验、方法比对试验(分光光度法^[8])并经 F 检验和 t 检验^[24]分析了该方法测定黑臭水体中氨氮的可行性。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

AJ-3000 Plus 全自动气相分子吸收光谱仪(上海安杰公司);2100 可见分光光度计(UNICO);UPQ-Z 优普超纯水仪(优普超纯科技)。

氨氮标准物质(100 mg/L,中国计量院);氨氮标准样品(生态环境部标准样品研究所);盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、碘化钾、二氯化汞、溴酸钾、溴化钾、无水乙醇、酒石酸钾钠、氨水(分析纯,国药集团);实验用水:由超纯水仪制备(电阻率为 $18.25\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

2.2 实验方法

2.2.1 气相分子吸收光谱法

2.2.1.1 溶液配置

盐酸溶液:6 mol/L,浓盐酸和纯水等体积混合;氢氧化钠溶液:质量比为40%。

载流液:于500 mL试剂瓶中,加入400 mL盐酸溶液(6 mol/L)和80 mL无水乙醇,密封充分混合放气,现配现用。

溴化钾-溴酸钾混合液:称取2.81 g溴酸钾及30 g溴化钾,溶解于500 mL水中,摇匀,贮存于玻璃瓶中。使用前确保溴酸钾和溴化钾未光解变质。

氧化剂:将200 mL氨水、6 mL溴化钾-溴酸钾混合液与12 mL盐酸溶液(6 mol/L)混匀后遮光静置5~10 min,后加入200 mL氢氧化钠溶液(40%),

表1 氨氮的浓度范围、回归方程、相关系数、检出限

方法	浓度范围/(mg/L)	回归方程	相关系数 r	检出限/(mg/L)
气相分子吸收光谱法	0.10~2.00	$y=0.2017x-0.0038$	0.9999	0.009
纳氏试剂分光光度法	0.10~2.00	$y=0.351x+0.001$	0.9998	0.03

3.2 准确度

采用气相分子吸收光谱法测定低、中、高3种不同浓度标准样品,计算其平均值 $\bar{X}(n=6)$ 、相对标准偏差(RSD)、相对误差(RE),结果见表2。

由表2可知,3种不同浓度标准样品测量平均值分别为0.504、8.789、32.08 mg/L,相对标准偏差在

现配现用。

标准使用液:将氨氮标准溶液用实验用水稀释成2.0 mg/L的标准使用液,待用。

2.2.1.2 样品前处理

参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)中蒸馏法对水样进行前处理。

2.2.1.3 仪器工作条件

负高压:230 V;氙灯电流:300 mA;压力:0.3 MPa;样品进样蠕动泵转速:80 r/min,载流液蠕动泵转速:45 r/min;氧化剂蠕动泵转速:35 r/min;测量时间:40 s;检测波长:213.9 nm;测量方式:峰面积。

2.2.1.4 标准曲线的制作和样品测定

标准曲线:取20 mL标准使用液于置于自动进样盘内,选择单标准定标法,由仪器自动稀释得质量浓度分别为0.10、0.20、0.40、0.80、1.00、1.60、2.00 mg/L的标准溶液系列,按仪器工作条件自动测定,用吸光度峰面积和质量浓度线性回归,绘制标准曲线。

样品测定:取20 mL水样(前处理过的水样)置于气相分子色谱仪样盘上,按仪器工作条件自动测定。

2.2.2 纳氏试剂分光光度法

参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线和检出限

气相分子吸收光谱法和纳氏试剂分光光度法的浓度范围、回归方程、相关系数(r)见表1。根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020)标准^[25],平行测量7次空白样品,计算标准偏差 S ,依据检出限计算公式 $MDL=3.143\cdot S$ 计算检出限,得出气相分子吸收光谱法和分光光度法的检出限分别为0.009 mg/L和0.03 mg/L(表1)。

根据表1结果可知,在相同曲线范围(0.10~2.00 mg/L)内,气相分子吸收光谱法检出限低于分光光度法检出限。

表2 不同浓度标准样品的测定结果

标准样品编号	200544	200552	200599
标准值/(mg/L)	0.501	8.75	32.2
扩展不确定度($k=2$)/(mg/L)	0.027	0.35	1.6
$\bar{X}(n=6)$ /(mg/L)	0.504	8.789	32.08
RSD/%	1.6	1.2	0.6
RE/%	0.58	0.45	0.37

0.6%~1.6%之间,相对误差在 0.37%~0.58%之间,符合标准样品给定范围,方法准确度较高。

3.3 样品分析

3.3.1 干扰试验

选取不同色度、浊度和浓度的 3 种黑臭水体样品(图 1),对比分析未经前处理和蒸馏前处理后的 3 种样品,并应用 t 分布对 2 组测定结果的平均值进行 t

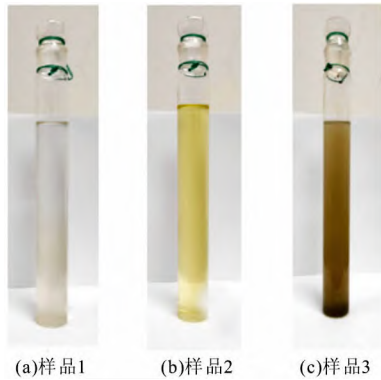


图 1 3 种黑臭水体样品

表 3 气相分子吸收光谱法干扰分析

样品	未经前处理		蒸馏前处理		合并标准偏差 S /(mg/L)	检验统计量 t
	平均浓度($n=6$) /(mg/L)	S_1 /(mg/L)	平均浓度($n=6$) /(mg/L)	S_2 /(mg/L)		
1	1.217	0.052	1.205	0.048	0.050	0.416
2	10.525	0.189	10.345	0.124	0.159	1.961
3	15.233	0.146	15.153	0.089	0.121	1.145

表 4 不同浓度样品的加标回收率

样品	样品浓度 /(mg/L)	加标量 / μg	测定值 /(mg/L)	回收率 /%
1	1.217	100	2.253	103.6
2	10.525	500	15.140	92.3
3	15.233	1000	24.383	91.5

由表 6 可知,采用气相分子吸收光谱法和分光光

表 5 方法比对试验

编号	气相分子吸收光谱法			纳氏试剂分光光度法		
	平均浓度($n=6$) /(mg/L)	S /(mg/L)	RSD /%	平均浓度($n=6$) /(mg/L)	S /(mg/L)	RSD /%
1	1.217	0.052	4.3	1.24	0.04	3.2
2	10.525	0.189	1.8	10.33	0.17	1.6
3	15.233	0.146	0.96	15.01	0.21	1.4

表 6 F 检验和 t 检验结果

样品	气相分子吸收 vs 纳氏试剂分光光度法	
	检验统计量 F	检验统计量 t
1	1.69	0.489
2	1.31	1.90
3	2.06	2.13

4 结论

气相分子吸收光谱法测定黑臭水体中的氨氮结果相对标准偏差在 0.96%~4.3%之间,加标回收率在 91.5%~103.6%之间,与纳氏试剂分光光度法测定结果可比($\alpha=0.05$)。方法无需前处理、干扰小、准

检验(表 3),讨论两组数据的相关性。

查 t 值分布临界表可知,置信度为 95%时, $t_{0.05}(10)=2.228^{[24]}$,由表 3 可知,样品 1、样品 2 和样品 3 未经处理过和蒸馏前处理过的结果检验统计量 t 值分别为:0.416、1.961、1.145,均小于 2.228,表明样品蒸馏与否对检测结果的准确度均无显著性影响,方法抗干扰能力较强。

3.3.2 加标回收率

取上述 3 种样品各 100mL 进行加标回收率试验,每种样品平行测定 3 次,计算加标回收率,结果见表 4。从表 4 可以看出,实际样品加标回收率较好,3 种不同浓度的黑臭水体中氨氮的回收率在 91.5%~103.6%之间。

3.3.3 方法比对

利用气相分子吸收光谱法和纳氏试剂分光光度法对上述 3 种样品开展方法比对试验(表 5),并对 2 种方法的测定结果进行 F 检验和 t 检验,结果见表 6。

度法测定样品 1、样品 2 和样品 3 的 F 值分别为:1.67、1.31、2.06,均小于 5.050($F_{0.05}(5,5)$);同样样品 1、样品 2 和样品 3 的 t 值分别为 1.89、1.90、2.13:均小于 2.228($t_{0.05}(10)$)。说明置信度为 95%时,采用气相分子吸收光谱法和纳氏试剂分光光度法测定黑臭水体中氨氮的结果可比。

确度高,可准确、快捷地测定黑臭水体中氨氮的含量。

参考文献:

- [1]胡洪营,孙 艳,席劲瑛,等.城市黑臭水体治理与水质长效改善保持技术分析[J].环境保护,2015(13):24-26.
- [2]李斌柏,杨 巍,刘丹妮,等.全国地级及以上城市建成区黑臭水体的分布、存在问题及对策建议[J].环境工程学报,2019,13(3):511-518.
- [3]中华人民共和国国务院.水污染防治行动计划[M].北京:中华人民共和国国务院,2015.
- [4]住房和城乡建设部,环境保护部.城市黑臭水体整治工作指南[M].北京:住房和城乡建设部,环境保护部,2015.

(下转第 147 页)

在原因氨氮和化学需氧量不同月份变化幅度较大。

涧河 2020 年各断面水质污染由重到轻依次为东七里断面、塔尼断面、石佛断面、吴庄断面,由此可以得出 2020 年涧河水质状况自上游到下游逐渐好转。

参考文献:

- [1] 李名升, 张建辉, 梁 念, 等. 常用水环境质量评价方法分析与比较[J]. 地理科学进展, 2012, 31(5): 617—624.
- [2] 崔雪梅, 赵盼盼, 章爱群. 4 种河流水质评价方法的比较研究——以槐荫河为例[J]. 节水灌溉, 2015(5): 46—48, 51.
- [3] 周 森, 李维刚, 易 灵. 四种水质评价方法的特点分析与比较研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(12): 173—177.
- [4] 单利平, 田 卫, 魏 强. 模糊综合评判方法在查干湖水质评价中的应用[J]. 湿地科学, 2015, 13(1): 124—128.
- [5] 岳丹丹, 梁海涛, 王天慧, 等. BP 神经网络模型在西鞍山铁矿地下水水质评价中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(4): 23—26.
- [6] 申明金, 曹洪斌. 因子分析法在水质评价中的应用[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(1): 192—194.
- [7] 卢文喜, 初海波, 王喜华, 等. 基于因子分析的 Hopfield 神经网络在水质评价的应用[J]. 水土保持通报, 2012, 32(1): 197—200, 237.
- [8] 谭渝峰, 张 琪, 朱 莎, 等. 基于简单建模与因子分析的湖泊水质评价[J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31(3): 432—439.
- [9] 杨 娜, 陈国鹰. 基于灰色聚类分析的白洋淀水质评价[J]. 科技创新与应用, 2019(34): 43—45.
- [10] 丁杰萍, 周 静, 张亚群, 等. 基于层次聚类分析和水质标识指数的黄河兰州段水质评价研究[J]. 环境生态学, 2022, 4(5): 8—12, 31.
- [11] 刘 颖. 基于多元统计和聚类分析的浙江省水质评价[J]. 安徽农学通报, 2020, 26(22): 145—146.
- [12] 张 旋, 王启山, 于 森, 等. 基于聚类分析和水质标识指数的水质评价方法[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 476—480.
- [13] 章艳红, 方梦婷, 武晋玄, 等. 基于模糊综合评价法的栗水河水质评价与对比分析[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2022, 45(5): 470—476.
- [14] 张 蕾, 卢文喜, 安永磊, 等. 基于多元统计分析的石头口门水库汇水流域水质综合评价[J]. 中国环境监测, 2012, 28(2): 119—123.
- [15] 张 进. 基于模糊综合指数法对丹江上游水质评价[J]. 陕西水利, 2022(7): 98—100, 106.
- [16] 刘彦龙, 郑易安. 黄河干流水质评价与时空变化分析[J]. 环境科学, 2022, 43(3): 1332—1345.
- [17] 田福金, 马青山, 张 明, 等. 基于主成分分析和熵权法的新安江流域水质评价[J]. 中国地质, 2022(10): 1—14.
- [18] 周 默. 几种水质评价方法在地表水评价中的应用及比较研究[J]. 水资源开发与管理, 2022, 8(9): 50—55.
- [19] 申洪鑫, 牛蓓蓓, 李富强, 等. 大汶河水质状况评价和污染源分析[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(5): 176—185, 195.
- [20] 陈 聪. 基于不同分析方法的三峡库区干流水质评价研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.
- [21] 高 婕. 基于因子分析的水质综合指标评价及其应用[J]. 海河水利, 2018(6): 49—51.
- (上接第 142 页)
- [5] 王 旭, 王永刚, 孙长虹, 等. 城市黑臭水体形成机理与评价方法研究进展[J]. 应用生态学报, 2016, 4(4): 1331—1340.
- [6] 高红杰, 袁 鹏, 刘瑞霞. 我国城市黑臭水体综合整治: 问题分析、治理思路与措施[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(5): 691—695.
- [7] 吕佳佳, 杨娇艳, 廖卫芳, 等. 黑臭水形成的水质和环境条件研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2014, 48(5): 711—716.
- [8] 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: 中国环境出版社, 2009.
- [9] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法: HJ 536—2009[S]. 北京: 中国环境出版社, 2009.
- [10] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 蒸馏—中和滴定法: HJ 537—2009[S]. 北京: 中国环境出版社, 2009.
- [11] 臧平安. 气相分子吸收光谱法简介[J]. 光谱仪器与分析, 2000(1): 1—4.
- [12] 邝婉文. 气相分子吸收光谱法与纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的比较[J]. 广东化工, 2017, 44(15): 240—241.
- [13] 张 健, 章文军, 裴琼芬, 等. 氨氮次溴酸钠氧化测定法的改良[J]. 环境科学与技术, 2011, 11(11): 126—129.
- [14] 闫坤朋, 宋志文, 刘 洋, 等. 亚硝酸盐氮对次溴酸钠氧化法氨氮测定的影响[J]. 中国环境监测, 2018, 34(2): 89—95.
- [15] 刘盼西, 刘丰奎, 郝 俊, 等. 气相分子吸收光谱法氨氮氧化反应优化研究[J]. 分析仪器, 2018, 11(6): 141—144.
- [16] 李晓燕, 张振欣, 高 明, 等. 气相分子吸收光谱法测定水质氨氮试剂条件的优化研究[J]. 分析仪器, 2022(3): 90—95.
- [17] 王 妃, 郭 艳. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮的干扰去除研究[J]. 环境科学与管理, 2022, 47(3): 144—147.
- [18] 李晓燕, 高 明, 张振欣, 等. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮干扰因素的研究[J]. 中国环境监测, 2022, 38(5): 182—187.
- [19] 朱晓丹, 王 炜, 廖爱仙, 等. 气相分子吸收光谱法测定地表水中氨氮的研究[J]. 环境与发展, 2018(6): 232—233.
- [20] 龙雯琪, 朱日龙, 罗岳平, 等. 气相分子吸收光谱法测定垃圾填埋场渗滤液中的氨氮研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 12(12): 126—129.
- [21] 刘琳娟, 李 丽, 汤春艳, 等. 气相分子吸收光谱法测定印染废水中氨氮的影响因素[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(1): 38—41.
- [22] 暴 玮, 黄 增, 吕保玉, 等. 气相分子吸收光谱法和分光光度法测定土壤中氨氮的比较[J]. 分析试验室, 2019, 12(12): 1436—1439.
- [23] 刘润泽, 陈宁宁. 气相分子吸收光谱法和分光光度法测定大气降水中铵盐的方法比较[J]. 清洗世界, 2022, 38(11): 31—33.
- [24] 朱良漪, 孙亦梁, 陈耕燕. 分析仪器手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 155—163.
- [25] 国家环境保护部. 环境监测 分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.