

纳氏试剂和校准曲线对水中氨氮测定影响分析

王欢 高金燕 郑江莉 李春梅

(中国石化西北油田分公司石油工程监督中心)

摘要 纳氏试剂分光光度法是油田废水中氨氮测定的经典方法,纳氏试剂的配置和校准曲线绘制是主要影响因素。文章比较了两种纳氏试剂的配置方法,得出 HgCl_2 法纳氏试剂虽然配制麻烦,但含汞量、空白吸光度均较低,灵敏度、精密度和加标回收率较高,是氨氮测定的首选纳氏试剂。分别以氨氮的质量和浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制两组校准曲线,得出以质量浓度为横坐标绘制的校准曲线测定结果的相对误差较小,准确度高。

关键词 氨氮测定; 纳氏试剂; 校准曲线; 准确度

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.06.014

文章编号:1005-3158(2017)06-0049-03

0 引言

氨氮是油田废水监测中的一项重要指标,纳氏试剂分光光度法是水中氨氮测定的国标方法和经典方法^[1],也是首选方法。当水样体积为 50 mL,使用 20 mm 比色皿时,本方法检出限为 0.025 mg/L,测定下限为 0.10 mg/L,测定上限为 2.0 mg/L(均以 N 计)^[2]。该法具有操作简单、灵敏度高等优点,被广泛应用于油田废水检测中。

在实际工作中,有许多因素(溶液 pH 值、实验环境、无氨水的制备、干扰的消除及样品的处理等)影响该法的测定结果。标准 HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》在质量保证和质量控制中,对试剂空白吸光度限值、酒石酸钾钠的配制、絮凝沉淀、水样预蒸馏、蒸馏器清洗等给出了一定的控制措施^[2],但在实际操作中,还存在一些影响氨氮测定准确性的因素,本文研究了纳氏试剂的制备和标准曲线的绘制对测定结果的影响。

1 实验

1.1 仪器与试剂

分析时所用试剂均为符合国家标准的分析纯化学试剂,实验用水均为无氨水,定量器皿和量具均经过检定。

仪器:7230G 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司制造)。

试剂:①氨氮标准溶液:500 mg/L(环境保护部标准样品研究所,GBW 102210),配置标准曲线前用

蒸馏水稀释成浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氨氮标准使用液;②氨氮标准样品:0.501 $\pm$ 0.027 mg/L(环境保护部标准样品研究所,GBW 200544);③酒石酸钾钠溶液:称取 50.0 g 酒石酸钾钠溶于 100 mL 水中,加热煮沸以驱除氨,充分冷却后稀释至 100 mL;④纳氏试剂:根据文献^[2]同时分别用 KI 、 HgCl_2 、 KOH 和 KI 、 HgI_2 、 NaOH 配制两种纳氏试剂各 1 份。

1.2 实验环境控制

实验必须在无氨环境中进行。此外,显色温度和时间也影响纳氏试剂与氨氮的反应速度,并显著影响溶液显色效果。研究实验表明:显色温度过低(如 10 $^{\circ}\text{C}$)且显色时间过短(如不足 10 min),溶液显色不完全;显色时间过长(如 30 min)或显色温度过高(如 30 $^{\circ}\text{C}$),溶液褪色,吸光度明显偏低^[3-4]。因此,实验过程中,显色温度需控制在 20~25 $^{\circ}\text{C}$,显色时间控制在 10~15 min,以达到最佳的显色效果。

1.3 实验方法

在两组各 8 个 50 mL 比色管中,分别加入 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 和 10.00 mL 氨氮标准使用液,其所对应的氨氮含量分别为 0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0 μg 和 100 μg ,加无氨水至标线。加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液,摇匀,第一组加入 HgCl_2 法纳氏试剂 1.5 mL,第二组加入 HgI_2 法纳氏试剂 1.5 mL,混匀,放置 10 min 后,在波长 420 nm 下,用 20 mm 比色皿,以水做参比,测量吸光度,绘制校准曲线。第一组以空白校正后的吸光度为

纵坐标,分别以其对应的氨氮含量(μg)、浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标绘制校准曲线,比较校准曲线对测定结果的影响。

标准样品测定:小心打开氨氮标准样品安瓿,用 10 mL 干燥洁净移液管从安瓿瓶中准确量取 10 mL 浓样至 250 mL 容量瓶中,用纯水稀释定容至刻度,混匀后取两个平行样,用 7230G 型可见分光光度计在 420 nm 波长处比色测定吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 两种纳氏试剂配置方法对氨氮测定影响的比较

2.1.1 配制难易与含汞量

使用 KI、 HgCl_2 和 KOH 配制纳氏试剂时, HgCl_2 在 KI 溶液中溶解缓慢,需不断搅拌溶液,少量多次加入 HgCl_2 粉末,至加入 HgCl_2 饱和时需约 3~4 h, KI- HgCl_2 溶液倒入 KOH 溶液后会产生部分红棕色沉淀,沉淀沉降速度慢,需要静置 24 h 才能使用,配制过程复杂,时间较长。使用 KI、 HgI_2 和 NaOH 配制纳氏试剂时, KI- HgI_2 溶液倒入 NaOH 溶液中能在 3~5 min 内完全溶解,也无沉淀产生,配制后可立即使用,配制十分简单,耗时较短。

汞蒸气有剧毒,接触可导致皮炎,吸入损伤肾和肝脏。比较两种纳氏试剂的汞含量,配制 100 mL HgCl_2 法纳氏试剂约需 HgCl_2 2.5 g,经计算,1.5 mL 该纳氏试剂含汞量为 0.027 7 g,而配 100 mL HgI_2 法纳氏试剂约需 HgI_2 10 g,1.5 mL 该纳氏试剂含汞量为 0.066 2 g,后者是前者的 2.39 倍。从实验过程中对人体伤害程度考虑, HgCl_2 法纳氏试剂是首选试剂。

2.1.2 空白吸光度

分别用 HgCl_2 法纳氏试剂和 HgI_2 法纳氏试剂进行空白实验,连续测量 5 次, HgCl_2 法纳氏试剂的空白吸光度 $A_{\text{HgCl}_2} = 0.014$, HgI_2 法纳氏试剂空白吸光度 $A_{\text{HgI}_2} = 0.027$ (见表 1), A_{HgI_2} 是 A_{HgCl_2} 的 1.93 倍。

表 1 不同纳氏试剂配制方法测定空白吸光度数据对比

方法	空白吸光度					平均值
HgCl_2 法	0.016	0.013	0.014	0.015	0.012	0.014
HgI_2 法	0.026	0.029	0.027	0.025	0.028	0.027

2.1.3 校准曲线的灵敏度

线性校准曲线:对于以 4~6 个浓度单位所获得的测量信号值绘制的校准曲线,分光光度法一般要求其相关系数 $|R| \geq 0.999$,否则应找出原因并加以纠正,重新绘制合格的校准曲线^[5]。用 HgCl_2 法纳氏

试剂制作的 6 条校准曲线的截距 $a < 0.005$,斜率 b : $0.007\ 46 \pm 0.000\ 13$,相关系数 $R^2 > 0.999$ 。用 HgI_2 法纳氏试剂制作的 6 条校准曲线的截距 $a \leq 0.005$,斜率 b : $0.007\ 19 \pm 0.000\ 19$,相关系数 $R^2 > 0.999$ 。 HgCl_2 法纳氏试剂制作的标准曲线斜率 b 大于 HgI_2 法纳氏试剂制作的标准曲线斜率 b , b 值越大校准曲线灵敏度越高,所以用 HgCl_2 法纳氏试剂制作的校准曲线灵敏度较高。

2.1.4 精密度

分别用 HgCl_2 法纳氏试剂和 HgI_2 法纳氏试剂对氨氮标准样品: 0.501 ± 0.027 mg/L(环境保护部标准样品研究所,GBW 200544)取 5 组平行样进行测定(结果见表 2)。由表 2 数据计算得出: HgCl_2 法测得吸光度的标准偏差 $S_{\text{HgCl}_2} = 0.001\ 14$, $\text{RSD}_{\text{HgCl}_2} = 0.22\%$, HgI_2 法测得吸光度的标准偏差 $S_{\text{HgI}_2} = 0.007\ 82$, $\text{RSD}_{\text{HgI}_2} = 1.52\%$, $\text{RSD}_{\text{HgCl}_2} < \text{RSD}_{\text{HgI}_2}$,因此 HgCl_2 法纳氏试剂测定氨氮时精密度较好。

表 2 不同纳氏试剂配制方法测定标准样品结果对比

方法	测得吸光度				
HgCl_2 法	0.517	0.516	0.518	0.515	0.516
HgI_2 法	0.513	0.520	0.511	0.505	0.525

标准偏差计算公式:

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (1)$$

式中: S 为标准偏差; N 为测定次数; X_i 为测定值; $\bar{X}$ 为平均值。

相对标准偏差计算公式:

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: RSD 为相对标准偏差; S 为标准偏差; $\bar{X}$ 为平均值。

2.1.5 加标回收实验

分别用 HgCl_2 法纳氏试剂和 HgI_2 法纳氏试剂对塔河油田塔一联、塔二联处理后废水加浓度 $10\ \mu\text{g/mL}$ 的氨氮标准使用液作加标回收实验(结果见表 3),由表 3 经计算得出 HgCl_2 法纳氏试剂加标回收率更接近 100%,说明 HgCl_2 法纳氏试剂测定氨氮准确度较高。

加标回收率计算公式:

$$P = \frac{C_2 - C_1}{C} \times 100\% \quad (3)$$

式中: P 为加标回收率; C_1 为试样测定浓度, $\mu\text{g/mL}$; C_2 为加标后测定浓度, $\mu\text{g/mL}$; C 为标样浓度, $\mu\text{g/mL}$ 。

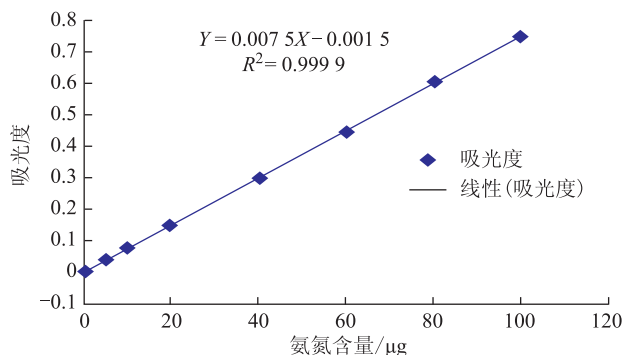
表 3 不同纳氏试剂配制方法加标回收结果对比

方法	地点	试样测定值 $C_1/(\mu\text{g/mL})$	加标后测定值 $C_2/(\mu\text{g/mL})$	标样浓度 $C/(\mu\text{g/mL})$	加标回收率/%
HgCl ₂ 法	塔一联	5.213	15.209	10	99.96
	塔二联	7.012	17.018	10	100.06
HgI ₂ 法	塔一联	5.215	15.102	10	98.87
	塔二联	7.115	17.236	10	101.21

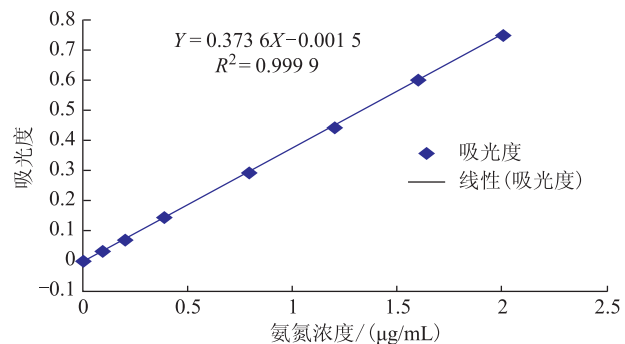
2.2 校准曲线的绘制对测定结果的影响

在氨氮测定的过程中,由于校准曲线的拟合产生的不确定度和称量移液等测试过程中产生的不确定度,影响氨氮测定结果的准确性^[6]。

以空白校正后的吸光度为纵坐标,以其对应的氨氮含量(μg)为横坐标,绘制校准曲线 L_1 : $Y=0.0075X-0.0015$ (如图 1)。

图 1 以氨氮含量为横坐标的氨氮标准曲线 L_1

朗伯比耳定律强调的是“溶液对光的吸光程度与溶液的浓度及液层的厚度的乘积成正比”。以吸光度为纵坐标,以其对应的氨氮浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,绘制校准曲线 L_2 : $Y=0.3736X-0.0015$ (如图 2)。

图 2 以氨氮浓度为横坐标的氨氮标准曲线 L_2

从校准曲线 L_1 与 L_2 可看出,二者截距相同,斜率不同。在 50 mL 比色管中,加入待测溶液 5.0 mL(以浓度为 $10 \mu\text{g/mL}$ 的氨氮标准工作液代替),其所对

应的氨氮含量为 $50 \mu\text{g}$ 。测得其吸光度为 0.371 1,将 0.371 1 分别代入线性方程 L_1 和 L_2 ,比较校准曲线 L_1 和 L_2 对计算结果的影响,结果如表 4 所示。

表 4 校准曲线对测定结果的影响

线性方程	含量/ μg	误差/ μg	相对误差/%
$Y=0.0075X-0.0015$	49.68	$E_1=0.32$	$RE_1=0.64$
$Y=0.3736X-0.0015$	49.87	$E_2=0.13$	$RE_2=0.26$

由表 4 可看出, $RE_2/RE_1 = 0.26\%/0.64\% = 0.41$,即由校准曲线 L_2 求得的氨氮含量结果相对误差(RE_2)小,可以减少不确定因素,其求得的氨氮含量结果准确度高。

3 结 论

HgCl₂法与 HgI₂法两种方法配制的纳氏试剂,均能满足氨氮测定的需要。

HgCl₂法纳氏试剂配制较麻烦,耗时长,但该试剂空白吸光度较低,灵敏度、精密度和加标回收率较好,是氨氮测定的常用纳氏试剂。HgI₂法纳氏试剂空白吸光度较高,灵敏度、精密度和加标回收率较差,但该试剂配制较简单,可用于应急监测。相比 HgI₂法纳氏试剂, HgCl₂法纳氏试剂的含汞量相对较低,从实验过程中对人体伤害程度考虑, HgCl₂法纳氏试剂是首选试剂。

校准曲线的绘制影响测定结果的准确度,以吸光度为纵坐标,氨氮质量浓度为横坐标绘制校准曲线,可以减少不确定因素,准确度高。

参 考 文 献

- [1] 原国家环境保护局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:12.
- [2] 国家环境保护部. 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.
- [3] 许斌,周志刚. 纳氏试剂光度法测定水中氨氮的质量控制[J]. 能源环境保护,2007,21(2):15-17.
- [4] 邓鹏,顾晓燕,陈静,等. 纳氏试剂分光光度法测定氨氮的质量控制[J]. 环境研究与监测,2011,39(19):42-46.
- [5] 卡林,陈玉柱,丁长春. 纳氏试剂分光光度法测定水质氨氮不确定度的评估[J]. 环境与发展,2012(1):148-150.
- [6] 王心芳. 水和废水检测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2009:30.

(收稿日期 2017-08-08)

(编辑 王蕊)