

水质 氨氮的测定

纳氏试剂分光光度法

Water quality—Determination of ammonia nitrogen—

Nessler's reagent spectrophotometry

盐城沿海化工园区环保分局发布

2011-05-18 实施

目 次

前 言.....	III
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰及消除.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算.....	4
9 准确度和精密度	5
10 质量保证和质量控制.....	5

水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

警告：二氯化汞（ HgCl_2 ）和碘化汞（ HgI_2 ）为剧毒物质，避免经皮肤和口腔接触。

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的纳氏试剂分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

当水样体积为 50mL，使用 20mm 比色皿时，本方法的检出限为 0.025mg/L，测定下限为 0.10mg/L，测定上限为 2.0mg/L（均以 N 计）。

2 方法原理

以游离态的氨或铵离子等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 420nm 处测量吸光度。

3 干扰及消除

水样中含有悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物时会产生干扰，含有此类物质时要作适当处理，以消除对测定的影响。

若样品中存在余氯，可加入适量的硫代硫酸钠溶液去除，用淀粉-碘化钾试纸检验余氯是否除尽。在显色时加入适量的酒石酸钾钠溶液，可消除钙镁等金属离子的干扰。若水样浑浊或有颜色时可用预蒸馏法或絮凝沉淀法处理。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水按

4.1 制备，使用经过检定的容量器皿和量器。

4.1 无氨水，在无氨环境中用下述方法之一制备。

4.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加 10g 同样的树脂，以利于保存。

4.1.2 蒸馏法

在 1000mL 的蒸馏水中，加 0.1mL 硫酸（ $\rho=1.84\text{g/mL}$ ），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50mL 馏出液，然后将约 800mL 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）。

4.1.3 纯水器法

用市售纯水器直接制备。

4.2 轻质氧化镁（ MgO ）不含碳酸盐，在 500℃ 下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

4.3 盐酸， $\rho(\text{HCl})=1.18\text{g/mL}$ 。

4.4 纳氏试剂

碘化汞-碘化钾-氢氧化钠（ $\text{HgI}_2\text{-KI-NaOH}$ ）溶液

称取 16.0g 氢氧化钠（ NaOH ），溶于 50mL 水中，冷至室温。

称取 7.0g 碘化钾（ KI ）和 10.0g 碘化汞（ HgI_2 ），缓慢加入到上述 50mL 氢氧化钠溶液中，用水稀释至 100mL。贮于聚乙烯瓶内，用橡皮塞或聚乙烯盖子盖紧，于暗处存放，有效期一年。

4.5 酒石酸钾钠溶液， $\rho=500\text{g/L}$ 。称取 50.0g 酒石酸钾钠（ $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）溶于 100mL 水中，加热煮沸以驱除氨，充分冷却后稀释至 100mL。

4.6 氢氧化钠溶液， $c(\text{NaOH})=1\text{mol/L}$ 。称取 4g 氢氧化钠溶于水，稀释至 100mL。

4.7 盐酸溶液， $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。

取 8.5mL 盐酸（4.3）于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

4.8 硼酸（ H_3BO_3 ）溶液， $\rho=20\text{g/L}$ 。称取 20g 硼酸加热溶于水，冷却稀释至 1L。

4.9 溴百里酚蓝指示剂（bromthymol blue）， $\rho=0.5\text{g/L}$ 。

称取 0.05g 溴百里酚蓝溶于 50mL 水中，加入 20-40mL 无水乙醇，用水稀释至 100mL。

4.10 氨氮标准溶液

4.10.1 氨氮标准贮备溶液， $\rho_{\text{N}}=1000\mu\text{g/mL}$ 。

称取 3.8190g 氯化铵（ NH_4Cl ，优级纯，在 100℃~105℃干燥 2h），溶于水中，移入

1000mL 容量瓶中，稀释至标线，可在 2℃~5℃保存 1 个月。

4.10.2 氨氮标准工作溶液, $\rho_N = 10\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 5.00mL 氨氮标准贮备溶液 (4.14.1) 于 500mL 容量瓶中, 稀释至刻度。临用前配制。

5 仪器和设备

5.1 可见分光光度计: 具10mm 比色皿。

5.2 氨氮蒸馏装置: 由500mL凯式烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成, 冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管, 使出口尖端浸入吸收液液面下。亦可使用 500mL 蒸馏烧瓶。

6 样品

6.1 样品采集与保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内, 要尽快分析。如需保存, 应加硫酸使水样酸化至 $\text{pH} < 2$, $2^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 下可保存 7 天。

6.2 样品的预处理 (预蒸馏)

将 50mL 硼酸溶液 (4.11) 移入接收瓶内, 确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250mL 样品, 移入烧瓶中, 加几滴溴百里酚蓝指示剂 (4.12), 必要时, 用氢氧化钠溶液 (4.9) 或盐酸溶液 (4.10) 调整 pH 至 6.0 (指示剂呈黄色) \sim 7.4 (指示剂呈蓝色) 之间, 加入 0.25g 轻质氧化镁 (4.2) 及数粒玻璃珠, 立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏, 使馏出液速率约为 $10\text{mL}/\text{min}$, 待馏出液达 200mL 时, 停止蒸馏, 加水定容至 250mL。

7 分析步骤

7.1 校准曲线

在 8 个 50mL 比色管中, 分别加入 0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、和 10.00mL 氨氮标准工作溶液 (4.14), 其所对应的氨氮含量分别为 $0.0\mu\text{g}$ 、 $5.0\mu\text{g}$ 、 $10.0\mu\text{g}$ 、 $20.0\mu\text{g}$ 、 $40.0\mu\text{g}$ 、 $60.0\mu\text{g}$ 、 $80.0\mu\text{g}$ 和 $100\mu\text{g}$, 加水至标线。加入 1.0mL 酒石酸钾钠溶液 (4.5), 摇匀, 再加入纳氏试剂 1.0mL (4.4), 摇匀。放置 10min 后, 在波长 420 nm 下, 用 10mm 比色皿, 以水作参比, 测量吸光度。

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。

注: 根据待测样品的浓度也可选用 10mm 比色皿。

7.2 样品测定

7.2.1 清洁水样: 直接取 25mL, 按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

7.2.2 有悬浮物或色度干扰的水样: 取经预处理的水样 25mL (若水样中氨氮浓度超过 2mg/L , 可适当少取水样体积), 按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

注: 经蒸馏或在酸性条件下煮沸方法预处理的水样, 须加一定量氢氧化钠溶液 (4.9), 调节水样至中性, 用水稀释至 50mL 标线, 再按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

7.3 空白试验

用水代替水样, 按与样品相同的步骤进行前处理和测定。

8 结果计算

水中氨氮的浓度按公式 (1) 计算:

$$\rho_N = \frac{A_s - A_b - a}{b \times V} \times d \quad (1)$$

式中:

ρ_N ——水样中氨氮的质量浓度, mg/L , 以氮计;

A_s ——水样的吸光度;

A_b ——空白试验的吸光度;

a ——校准曲线的截距;

b ——校准曲线的斜率;

V ——试料体积, mL ;

d ——稀释倍数。

9 准确度和精密度

氨氮浓度为 1.21mg/L 的标准溶液，重复性限为 0.028mg/L，再现性限为 0.075mg/L，

回收率在 94%~104%之间。

氨氮浓度为 1.47mg/L 的标准溶液，重复性限为 0.024mg/L，再现性限为 0.066mg/L，

回收率在 95%~105%之间。

10 质量保证和质量控制

10.1 试剂空白的吸光度应不超过 0.030（10mm 比色皿）。

10.2 纳氏试剂的配制

为了保证纳氏试剂有良好的显色能力，配制时务必控制 HgCl_2 的加入量，至微量 HgI_2 红色沉淀不再溶解时为止。配制 100mL 纳氏试剂所需 HgCl_2 与 KI 的用量之比约为 2.3:5。在配制时为了加快反应速度、节省配制时间，可低温加热进行，防止 HgI_2 红色沉淀的提前出现。

10.3 酒石酸钾钠的配制

分析纯酒石酸钾钠铵盐含量较高时，仅加热煮沸或加纳氏试剂沉淀不能完全除去氨。此时采用加入少量氢氧化钠溶液，煮沸蒸发掉溶液体积的 20%~30%，冷却后用无氨水稀释至原体积。

10.4 絮凝沉淀

滤纸中含有一定量的可溶性铵盐，定量滤纸中含量高于定性滤纸，建议采用定性滤纸过滤，过滤前用无氨水少量多次淋洗（一般为 100mL）。这样可减少或避免滤纸引入的测量误差。

10.5 水样的预蒸馏

蒸馏过程中，某些有机物很可能与氨同时馏出，对测定有干扰，其中有些物质（如甲醛）可以在酸性条件（ $\text{pH}<1$ ）下煮沸除去。在蒸馏刚开始时，氨气蒸出速度较快，加热不能过快，否则造成水样暴沸，馏出液温度升高，氨吸收不完全。馏出液速率应保持在 10mL/min 左右。

蒸馏过程中，某些有机物很可能与氨同时馏出，对测定仍有干扰，其中有些物质（如甲醛）可以在酸性条件（ $\text{pH}<1$ ）下煮沸除去。

10.6 蒸馏器清洗

向蒸馏烧瓶中加入 350mL 水，加数粒玻璃珠，装好仪器，蒸馏到至少收集了 100mL 水，将馏出液及瓶内残留液弃去。

简易操作步骤：

1. 将将硼酸吸收液50ml移入接受瓶内，取10.00 ml（当氨氮约为50ug/ml时）水样于蒸馏烧瓶中，加纯水使总体积为250ml，加溴百里酚蓝3滴（应为蓝色， $\text{PH}=6.0-7.4$ ），如调 PH 时只需盐酸或氢氧化钠半滴左右
2. 打开冷凝水，加0.25g轻质氧化镁及数粒玻璃球，及时用水将壁上氧化镁冲入，立即接上氮球，用500W保温套2/3处加热约半小时，注意管尖在液面下1cm处，待馏出液达200ml时，停止蒸馏，用少量的水冲洗冷凝管，（冲洗量 $\leq 20\text{ml}$ ），将200ml馏出液移出至250ml容量瓶，定容。
3. 移取上述水样25ml至比色管中，加水至50ml刻度，加1.0ml酒石酸钾钠，加入纳氏试剂1.0ml，摇匀，放置10min后，在波长420nm下，用10mm比色皿以水作参比，测量吸光度。
4. 做标准曲线： $y=ax+b$
5. 计算：例： $y=0.0036x+0.0004$

空白：0.020，水样：0.2000-0.020=0.18（y）

$0.18=0.0036x+0.0004$ 得 $x=50\text{ug}$

$$\frac{50\text{ug} \times \frac{250\text{ml}}{25\text{ml}}}{10\text{ml}} = 50\text{ug/ml}$$