

## 监测与评价

用纳氏试剂法测定氨氮时校准曲线的  
时效性研究朱美华<sup>1,2</sup>, 葛沐锋<sup>1,2</sup>, 王庆刚<sup>1,2</sup>, 申礼鹏<sup>1,2</sup>(1. 煤矿生态环境保护国家工程实验室, 安徽 淮南 232001;  
2. 煤炭开采国家工程技术研究院, 安徽 淮南 232001)

**摘要:** 采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮, 在主要试剂配制好后绘制了一条参考校准曲线。分别在 2 周、1 个月、2 个月、3 个月绘制校准曲线, 对当前样品检测结果与参考校准曲线代入计算的结果进行对比。结果表明, 在主要试剂未重新配制的情况下, 用参考校准曲线计算的结果与各时期样品检测前绘制校准曲线的计算结果无显著差异。为减少校准曲线的绘制次数, 可用参考校准曲线直接代入计算样品氨氮浓度。

**关键词:** 纳氏试剂; 氨氮; 校准曲线; 对比

中图分类号: X83

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2018)04-0051-04

## RESEARCH ON THE TIMELINESS OF CALIBRATION CURVE FOR AMMONIA NITROGEN DETERMINATION BY NESSLER'S REAGENT

ZHU Mei-hua<sup>1,2</sup>, GE Shu-feng<sup>1,2</sup>, WANG Qing-gang<sup>1,2</sup>, SHEN Li-peng<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Protection of Coal Mine Eco-environment, Huainan 232001, China; 2. National Research Institute of Engineering Technology in Coal Mining, Huainan 232001, China)

**Abstract:** A reference calibration curve was drawn after the main reagent was prepared during the determination of ammonia nitrogen concentration by Nessler's reagent spectrophotometer method. The calibration curves were drawn after two weeks, one month, two months and three months, respectively. The ammonia nitrogen concentrations of the current samples were compared with those calculated by the reference calibration curves. The results showed that there was no significant difference between the ammonia nitrogen concentrations calculated by reference calibration curves and those calculated by the calibration curves drawn at different periods, when the main reagents were not re-prepared. Thus, the reference calibration curve can be directly used to calculate the sample's concentration in order to reduce the number of times to draw calibration curves.

**Key words:** Nessler's reagent; Ammonia nitrogen; Calibration curve; Comparison.

目前, 氨氮的测定分析方法主要有纳氏试剂分光光度法、水杨酸分光光度法、蒸馏-中和滴定

法、流动注射法、电极法等, 其中, 纳氏试剂分光光度法由于操作简便、灵敏度高等特点, 被广泛应用于我国的环境监测和科学研究工作中<sup>[1-3]</sup>。

纳氏试剂分光光度法测定氨氮的基本原理就是水中的氨氮与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合

收稿日期: 2017-12-18

计划项目: 安徽省科技攻关计划项目(1604a0802115)

第一作者简介: 朱美华(1983~), 女, 工程师, 主要从事煤炭生态环境保护方面的环境监测工作。

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<sup>[4]</sup>。即以空白校正后的吸光度为纵坐标,以其对应的氨氮含量为横坐标,绘制校准曲线,建立线性回归方程,再用未知样品的吸光度值代入回归方程即可求得该未知样品的氨氮含量,进而计算出其氨氮浓度。但是如果在每批样品前都需要绘制校准曲线,一方面会增加实验人员工作负担,不利于提高分析效率,另一方面会造成不必要的试剂浪费,提高环境污染的可能性,因此,我们对氨氮校准曲线的时效性进行了实验研究,以期能减少校准曲线的绘制次数,从而减少实验人员的工作负担。

## 1 实验仪器设备及主要试剂

进口超纯水器:法国密理博 Direct-Q3;

可见分光光度计:上海精科 7230G(具 10 mm 比色皿);

50 mL 比色管:若干支;

纳氏试剂:碘化汞-碘化钾-氢氧化钠(HgI<sub>2</sub>-KI-NaOH)溶液;

酒石酸钾钠溶液:ρ=500 g/L;

氨氮标准溶液:氨氮标准储备溶液:ρN=1 000 μg/ml;氨氮标准工作溶液:ρN=10 μg/ml;

氨氮标准样品:批号:200563(环境保护部标准样品研究所),浓度:(2.72±0.10) mg/l。

## 2 实验过程及结果分析

### 2.1 主要试剂的配制<sup>[4]</sup>

2.1.1 纳氏试剂:碘化汞-碘化钾-氢氧化钠(HgI<sub>2</sub>-KI-NaOH)溶液。

称取 16.0 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 50 ml 纯

水中,冷却至室温。另称取 7.0 g 碘化钾(KI)和 10.0 g 碘化汞(HgI<sub>2</sub>),溶于纯水中,然后将此溶液在搅拌下,缓慢加入到上述 50 ml 氢氧化钠溶液中,用纯水稀释至 100 ml。贮于聚乙烯瓶内,用橡皮塞或聚乙烯瓶盖子盖紧,存于暗处,可保存 1 年。

2.1.2 酒石酸钾钠溶液:ρ=500 g/L。

称取 50.0 g 酒石酸钾钠(KNaC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O)溶于 100 ml 纯水中,加热煮沸以去除氨,充分冷却后稀释至 100 ml。

2.1.3 氨氮标准储备溶液:ρN=1 000 μg/ml。

称取 3.8190 g 氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl, 优级纯,在 100~105 °C 干燥 2 h),溶于纯水中,移入 1 000 ml 容量瓶中,稀释至标线。

2.1.4 氨氮标准工作溶液:ρN=10 μg/ml。

吸取 5.00 ml 氨氮标准储备溶液(2.1.3)于 500 ml 容量瓶中,稀释至刻度。临用前配制。

2.1.5 氨氮标准样品溶液,批号:200563,浓度:(2.72±0.10) mg/l。

用 10 ml 干燥洁净移液管从安瓿中准确吸取 10 ml 浓样至 250 ml 容量瓶中,用纯水稀释定容至刻度,混匀后使用。

### 2.2 校准曲线的绘制

在主要试剂配制完成后,按《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)的校准曲线的绘制方法,在无氨水现用现制的情况下,分别在一天后、二周后、一个月后、二个月后、三个月后绘制校准曲线,同时把一天后的校准曲线定义为参考校准曲线。绘制结果如表 1。

### 2.3 样品检测对比分析

表 1 校准曲线

序号	时间	项目名称	空白	1	2	3	4	5	6	7	8	回归方程及相关系数 R	
		标液(ml)	0.00	0.00	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
		x 含量(μg)	0.00	0.00	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	60.00	80.00	100.00	
1	一天后 (参考)	消光值	0.027	0.026	0.026	0.047	0.065	0.100	0.171	0.236	0.314	0.375	Y=0.00350X+0.00313
		y 扣除空白			0.000	0.021	0.039	0.074	0.145	0.210	0.288	0.349	R=0.9997
2	二周后	消光值	0.026	0.026	0.026	0.047	0.066	0.102	0.175	0.247	0.313	0.388	Y=0.00359X+0.00320
		y 扣除空白			0.000	0.021	0.040	0.076	0.149	0.221	0.287	0.362	R=0.9998
3	一个月后	消光值	0.027	0.028	0.028	0.046	0.064	0.098	0.168	0.239	0.313	0.376	Y=0.00351X+0.00046
		y 扣除空白			0.000	0.018	0.036	0.070	0.140	0.211	0.285	0.348	R=0.9998
4	二个月后	消光值	0.023	0.023	0.023	0.051	0.063	0.098	0.165	0.239	0.301	0.387	Y=0.00353X+0.00390
		y 扣除空白			0.000	0.028	0.040	0.075	0.142	0.216	0.278	0.364	R=0.9992
5	三个月后	消光值	0.026	0.026	0.026	0.052	0.065	0.101	0.168	0.241	0.305	0.391	Y=0.00355X+0.00292
		y 扣除空白			0.000	0.026	0.039	0.075	0.142	0.215	0.279	0.365	R=0.9993

## 2.3.1 标准样品检测分析

以样品检测时当天的空白值为样品空白,以参考校准曲线的回归方程分别计算二周后、一个

月后、二个月、三个月后的标准样品浓度,检测结果见表 2。

表 2 标准样品检测结果

测定时间	样品名称	取样量/ml	吸光度	空白吸光度	测定浓度/mg·L <sup>-1</sup>	均值浓度/mg·L <sup>-1</sup>	绝对误差/mg·L <sup>-1</sup>	相对误差/%	回收率/%
二周后	200563	10.00	0.127	0.026	2.796	2.782	0.062	2.28	100.00
		10.00	0.126	0.026	2.798				
	加标 30μg	10.00	0.232	0.026	5.796	5.782	/	/	
		10.00	0.231	0.026	5.768				
一个月后	200563	10.00	0.124	0.028	2.653	2.668	-0.052	-1.92	99.52
		10.00	0.125	0.028	2.682				
	加标 30μg	10.00	0.229	0.028	5.653	5.653	/	/	
		10.00	0.229	0.028	5.653				
二个月后	200563	10.00	0.122	0.023	2.739	2.711	-0.009	0.35	100.95
		10.00	0.120	0.023	2.682				
	加标 30μg	10.00	0.226	0.023	5.711	5.739	/	-	
		10.00	0.228	0.023	5.768				
三个月后	200563	10.00	0.124	0.026	2.711	2.696	-0.024	-0.87	100.48
		10.00	0.123	0.026	2.682				
	加标 30μg	10.00	0.229	0.026	5.711	5.711	-	/	
		10.00	0.229	0.026	5.711				

## 2.3.2 环境样品检测分析

以样品检测时当天的空白值为样品空白,分别用参考校准曲线与二周后、一个月后、二个月

后、三个月后绘制的校准曲线的回归方程,计算本公司当天部分生活污水环境样品的浓度,并进行比较,检测结果见表 3。

表 3 环境样品检测结果

测定时间	样品名称	取样量/ml	吸光度	空白吸光度	参考曲线 测定浓度/mg·L <sup>-1</sup>	当天的曲线 测定浓度/mg·L <sup>-1</sup>	误差/mg·L <sup>-1</sup>	相对误差/%
二周后	谢桥矿处理后	50.00	0.166	0.026	0.782	0.762	0.020	2.62
	张集矿处理后	50.00	0.378	0.026	1.994	1.943	0.051	2.62
	张北区处理后	50.00	0.096	0.026	0.382	0.372	0.010	2.69
一个月后	顾桥矿处理前	5.00	0.172	0.028	8.050	8.179	-0.129	-1.58
	顾桥矿处理后	20.00	0.107	0.028	1.084	1.119	-0.035	-3.13
	顾南区处理前	5.00	0.163	0.028	7.535	7.666	-0.131	-1.71
	顾南区处理后	50.00	0.141	0.028	0.628	0.641	-0.013	-2.03
	顾北矿处理前	5.00	0.106	0.028	4.278	4.418	-0.140	-3.17
	顾北矿处理后	50.00	0.135	0.028	0.594	0.607	-0.013	-2.14
二个月后	谢桥矿处理后	10.00	0.101	0.023	2.139	2.099	0.040	1.91
	张集矿处理后	25.00	0.285	0.023	2.959	2.925	0.034	1.16
	张北区处理后	25.00	0.115	0.023	1.016	0.998	0.018	1.80
三个月后	顾桥矿处理后	25.00	0.251	0.026	2.536	2.502	0.034	1.36
	顾南区处理后	10.00	0.183	0.026	4.396	4.340	0.056	1.29
	顾北矿处理后	50.00	0.043	0.026	0.079	0.079	0.000	0.00

## 2.3.3 检测结果对比分析

从标准样品检测结果(表 2)来看,分别在二周后、一个月后、二个月、三个月后用参考校准曲线的回归方程计算标准样品的浓度,计算结果可以很好的满足标准样品的不确定度要求,标准样品的加标回收率也很好。

从环境样品检测结果(表 3)来看,分别用参考校准曲线与二周后、一个月后、二个月、三个月后绘制的校准曲线的计算结果误差较小,检测

结果并无显著差别。

研究表明,在较长的时间段内,均可用参考校准曲线进行未知样品的检测,检测结果的准确性并不受影响。

## 3 结论与建议

根据以上长时间的对比分析,可总结出,只要主要试剂纳氏试剂及酒石酸钾钠溶液未重新配制的情况下,氨氮校准曲线的线性回归方程并无显

著变化,只要在试剂配制完成后,绘制一条参考校准曲线,然后在每批次样品检测前做好空白试验,即可用参考校准曲线的回归方程代入计算未知样品的氨氮浓度,检测结果均能很好的满足检测要求,不影响检测结果的准确性。从而可省略了每批样品检测前均需绘制校准曲线的步骤,减轻实验人员的工作负担,提高检测分析工作效率。

后续研究由于重新配制了纳氏试剂及酒石酸钾钠溶液,造成氨氮校准曲线的线性回归方程有变化,样品检测结果有较大的差异。可能原因是,在配制酒石酸钾钠溶液时,加热煮沸以去除氨时,蒸发体积人为因素较大,以及两种试剂称取时不是很精确,造成较大的误差。另外配制试剂时的其他因素也会造成一定的影响。

建议重新配制纳氏试剂及酒石酸钾钠溶液时,需重新绘制校准曲线,以保证样品检测结果的准确性。

建议可按比例一次性配制一定量的纳氏试剂及酒石酸钾钠溶液,保证试剂用量,减少绘制校准曲线的次数,提高工作效率。

## 参考文献

- [1] 纪昶,孙娟,乔丹丹等.纳氏试剂比色法测定污水中氨氮的优化研究[J].环境科学与管理,2017,42(5):123-125.
- [2] 封跃鹏,邱赫男,孙自杰.纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮研究进展[J].环境科学与技术,2016,39(S2):348-352.
- [3] 邓翔宇.水质监测中氨氮测定的影响因素分析[J].资源节约与环保,2014(4):123-124.
- [4] HJ535-2009,水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S].

(上接第 26 页)

Alcohol Fuel Production with Sweet Potato by Combined Process[J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology 2010;16(5): 730-733.

[18] Liu C, Ma JK, Wu G, et al. Analysis of methanogenic community of anaerobic granular sludge in a full-scale UASB treating avermectin wastewater[J]. Environmental Science 2010;31(3):725-730.

[19] 于鲁冀,王惠英,陈涛等.水解酸化-改良 UASB 工艺处理玉米酒精废水[J].环境工程学报 2012;6(11):3970-3974.

[20] Cao B, Huang X, Atsushi K. Pilot test on enhanced biological nitrogen and phosphorus removal by using A2/OMBR[J]. China Water & Wastewater 2007(03):22-26.

[21] Chen Y, Liu GH, Fan Q, et al. Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions [J]. Environmental Science 2015;36(7):2610-2616.

[22] 丁鹏元,初里冰,张楠等. O 池溶解氧水平对石化废水 A/O 工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响 [J]. 环境科学 2015(2):604-611.

[23] 李忠亮.管式反渗透(CDRO)工艺处理垃圾渗滤液[J].工业水处理 2011;31(2):77-78.

[24] Zeng X, Han L, Ding W, et al. TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE WITH ELECTROCOAGULATION-RO PROCESS [J].

Technology of Water Treatment 2012;38(9):64-66.

[25] 范恩思,张永丽,王帅.膜组合工艺在生活污水深度处理中的应用研究[J].中国给水排水 2014(3):76-79.

[26] 刘研萍,李秀金.处理垃圾渗滤液的反渗透膜污染研究[J].环境工程学报 2007;1(7):101-105.

[27] Zhou FF, Zhang HM, Fu ZM, et al. Combined MBR-RO process treating high strength wastewater [J]. Environmental Science 2009;30(6):1674-1680.

[28] 沈耀良,杨铨大,王宝贞.垃圾渗滤液的混凝--吸附预处理研究[J].中国给水排水 1999;15(11):10-14.

[29] 王学华,刘峰,赵军等. UASB 反应器对印染废水中碳、氮、硫的协同去除研究[J].环境科学学报 2016;36(10):3736-3744.

[30] 王学华,黄勇,王浩.印染废水水解酸化处理中填料式反应器与 UASB 反应器的比较[J].环境工程学报 2014;8(4):1521-1525.

[31] 霍贞. MBR 及后续工艺处理垃圾渗滤液的试验研究[D]:天津大学;2006.

[32] 袁维芳,汤克敏.反渗透法处理城市垃圾填埋场渗滤液[J].水处理技术 1997(6):333-336.

[33] 蔡圃,潘翠,陈煦等.生活垃圾填埋场渗滤液处理工程实例[J].水处理技术 2016(7):133-135.

[34] 张微晨.生活垃圾焚烧厂渗滤液处理工艺的研究 [D]:同济大学;2006.

[35] 李丹丹.混凝-Fenton 法处理垃圾渗滤液的研究 [D]:重庆大学;2008.