

紫外分光光度法在地表水氨氮检测中的应用研究

丁泳博

陕西工程勘察研究院, 陕西 西安 710000

[摘要]氨氮属于评价地表水环境质量的指标之一,其精确测定对于水体污染控制和生态安全有着十分重要的意义。传统的纳氏试剂分光光度法等化学显色方法操作复杂,试剂有毒,不能满足越来越高的高效监测要求。文中系统研究了紫外分光光度法在地表水氨氮检测中的应用,论述了氨分子在紫外波段的特征吸收原理以及朗伯比尔定律的理论基础,建立了以 195nm 为检测波长的氨氮测定方法。实验结果表明,该方法在 0.05~4.00mg/L 范围内线性关系良好,相关系数 $R \geq 0.999$,检出限为 0.02mg/L,加标回收率在 98.5%~101.8%之间,相对标准偏差小于 2.0%。与纳氏试剂分光光度法进行比对分析可知,两种方法的测定结果比较接近。紫外分光光度法不需要加入显色剂,操作简单,分析速度快,适合于清洁地表水中氨氮的批量检测和在线监测。

[关键词]紫外分光光度法;地表水;氨氮;影响因素;方法比对

DOI: 10.33142/nsr.v3i2.19997

中图分类号: X532

文献标识码: A

Application of UV Spectrophotometry in the Detection of Ammonia Nitrogen in Surface Water

DING Yongbo

Shaanxi Institute of Engineering Investigation, Xi'an, Shaanxi, 710000, China

Abstract: Ammonia nitrogen is one of the key indicators for evaluating the quality of surface water environment, and its accurate measurement is of great significance for water pollution control and ecological security. Traditional chemical colorimetric methods such as Nessler's reagent spectrophotometry have complex operations and toxic reagents, which cannot meet the increasingly high requirements for efficient monitoring. The article systematically studied the application of ultraviolet spectrophotometry in the detection of ammonia nitrogen in surface water, discussed the characteristic absorption principle of ammonia molecules in the ultraviolet band and the theoretical basis of Lambert Beer's law, and established an ammonia nitrogen determination method with 195nm as the detection wavelength. The experimental results show that the method has a good linear relationship in the range of 0.05~4.00mg/L, with a correlation coefficient $R^2 \geq 0.999$, a detection limit of 0.02mg/L, a spiked recovery rate between 98.5%~101.8%, and a relative standard deviation of less than 2.0%. Comparison analysis with Nessler's reagent spectrophotometry shows that the measurement results of the two methods are relatively close. UV spectrophotometry does not require the addition of color reagents, is easy to operate, has fast analysis speed, and is suitable for batch detection and online monitoring of ammonia nitrogen in clean surface water.

Keywords: UV spectrophotometry; surface water; ammonia nitrogen; influencing factors; method comparison

引言

氨氮属于地表水环境质量评价的常规监测项目,氨氮含量同水体富营养化危险以及生态安全存在关联。目前标准方法主要为纳氏试剂分光光度法(HJ535)和水杨酸分光光度法(HJ536),灵敏度满足要求但是操作繁琐、使用含汞试剂。2026 年实施的《水质氨氮的测定紫外分光光度法》给清洁水样中氨氮的快速测定提供了一条新的途径^[1]。该方法利用氨分子在紫外波段的特征吸收,不需要

显色反应,具有操作简单、分析速度快、无二次污染等优点

1 紫外分光光度法检测氨氮的方法原理与理论基础

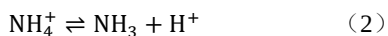
1.1 氨氮的紫外吸收特性与检测原理

紫外分光光度法测定氨氮的理论基础就是朗伯比尔定律。单色光穿过均匀非散射溶液的时候,溶液对光的吸收程度与吸光物质浓度、光程长度的乘积成正比。其数学表达式为:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (1)$$

其中, A 为吸光度; ε 为摩尔吸光系数, 单位为 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; b 为比色皿光程, 单位为 cm ; C 为溶液中氨氮的质量浓度, 单位为 mg/L (以 N 计)。氨分子(NH_3)属于 C_{3v} 对称性的三角锥形分子, 其价电子排布为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4$, 最高占据轨道为 $1e$ 轨道 (非键合孤对电子), 最低未占轨道为 $3a_1$ 轨道 (σ 反键轨道)。当氨分子吸收 $195nm$ 波长的紫外光时, 发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 电子跃迁, 摩尔吸光系数 ε 约为 $1.2 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 属于中等强度的紫外吸收。

在地表水样品中, 氨氮主要以铵离子 (NH_4^+) 和游离氨 (NH_3) 两种形式存在, 两者之间存在酸碱平衡关系:



该平衡的酸解离常数 $pK_a = 9.25$ ($25^\circ C$ 时)。游离氨所占比例与 pH 值的关系可由 Henderson-Hasselbalch 方程推导:

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{(pH-pK_a)} \quad (3)$$

由式 (3) 可知, 当溶液 pH 大于 11 时, 游离氨的含量大于 98%, 这时可以保证氨氮主要以具有紫外吸收的氨分子形式存在, 这是进行间接定量测定铵态氮的前提条件。在选择波长后, 吸光度和氨氮浓度的关系线是严格按照朗伯比尔定律的。

1.2 方法的技术特点与适用范围

与传统的纳氏试剂分光光度法相比, 紫外分光光度法测定氨氮有如下技术特点: 第一, 不需要加入显色剂, 减少了纳氏试剂中汞盐等有害物质的使用, 降低了对操作人员的健康风险以及环境二次污染; 第二, 样品前处理流程简单, 分析时间大大缩短, 有研究报道基于该原理的检测流程比国标方法缩短至少 60min; 第三, 试剂消耗少, 运行成本低, 适合大批量样品的快速筛查^[2]。但是该方法也有其不足之处。因为检测波长处在 $195nm$ 的深紫外区, 所以分光光度计的波长准确度、杂散光、基线平直度等指标要达到较高的要求。另外, 水体中溶解性有机物、硝酸盐、亚硝酸盐等共存物质在紫外区也会产生吸收, 对氨氮的准确测定造成干扰。因此该方法主要适用于低浊度、低色度的清洁地表水样品, 对于成分复杂的河流口水质样品需要做预处理。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

实验用双光束紫外可见分光光度计, 使用 $10mm$ 石英比色皿。辅助设备有 pH 计、电子天平、 $0.45\mu m$ 微孔滤膜

过滤装置等。试剂为氨氮标准储备液、氢氧化钠溶液、盐酸溶液。实验用水为电阻率大于 $18.2M\Omega \cdot cm$ 的超纯水。所有的试剂都是分析纯的。

2.2 样品采集与预处理

地表水样品采集在事先清洗烘干的聚乙烯采样瓶里, 采样后立即盖紧瓶口, 在 $4^\circ C$ 以下冷藏保存, 在 24h 内进行分析。采样前用现场水样荡洗采样瓶次。对于浊度低、色度小的清洁地表水样品, 用 $0.45\mu m$ 微孔滤膜过滤后直接测定。对于含悬浮物或者色度高的样品, 用絮凝沉淀法预处理, 取适量水样, 加入硫酸锌溶液和氢氧化钠溶液调节 pH 到 10.5 左右, 静置沉淀后取上清液经滤膜过滤后测定。测定前用氢氧化钠溶液将样品的 pH 值调节到 11~12, 保证铵离子完全转化成氨分子。

2.3 检测波长选择与校准曲线建立

氨分子在 $195nm$ 处有特征吸收峰。实验前用超纯水做参比, 在 $190 \sim 250nm$ 范围内对氨氮标准溶液做光谱扫描, 确定最大吸收波长位置。考虑到仪器波长准确度的误差, 在实际测量时将 $195nm$ 附近的峰值位置确定下来并保持不变作为检测波长。

校准曲线的建立: 准确移取氨氮标准储备溶液, 用超纯水稀释配制质量浓度分别为 0.00 、 0.05 、 0.10 、 0.20 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 $4.00mg/L$ (以 N 计) 的标准系列溶液。各标准溶液调节 pH 到 11~12, 用超纯水作参比, 在 $195nm$ 波长处测定吸光度。以氨氮质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标进行线性回归, 得到校准曲线。以氨氮质量浓度 (C , mg/L) 为横坐标, 吸光度 (A) 为纵坐标做线性回归, 得到的校准曲线方程为

$$A = 0.832C + 0.005 \quad (4)$$

相关系数 $R^2 = 0.9994$, 表明在 $0.054.00mg/L$ 范围内线性关系良好, 符合朗伯比尔定律。

2.4 样品测定与数据处理

将预处理后的地表水样品调节 pH 到 11~12, 在 $195nm$ 波长处用超纯水做参比测定吸光度。每个样品平行测定 3 次, 取平均值。将样品吸光度代入校准曲线方程求出氨氮的质量浓度。若样品的吸光度超过校准曲线上限, 则用超纯水适当稀释后再测定。

3 地表水氨氮检测中紫外分光光度法的影响因素分析

3.1 实验用水与试剂质量的影响

实验用水的纯度会影响紫外分光光度法测定空白值。超纯水中含有微量有机物或者无机离子时, 在紫外区会产生吸收, 造成空白吸光度偏高, 从而影响低浓度样品的测定

准确性。实验结果表明,用电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水配制标准溶液、用作参比,可以将空白吸光度控制在 0.005 以下。试剂中若含有氨氮杂质,也会使测定结果出现正偏差,所以氢氧化钠等试剂应选用优级纯,现用现配。

进一步实验发现,空白吸光度从 0.005 升到 0.015 的时候,0.10mg/L 标准溶液的测定相对误差由原来的 2.1% 增大到现在的 9.6%,说明空白值的微小变化对于低浓度样品的影响更加明显。因此,建议每批实验前测定空白吸光度,如果空白值异常偏高,就要查找超纯水系统及试剂纯度,必要时对氢氧化钠溶液进行重结晶提纯。另外,盛装试剂和标准溶液的玻璃器皿如果清洗不彻底,残留的表面活性剂或者有机溶剂会在 195nm 处产生干扰吸收,器皿应该用铬酸洗液浸泡后用超纯水充分冲洗,在 105℃ 下烘干备用。

3.2 样品预处理与共存干扰物质的影响

地表水中共存的无机离子和有机物是紫外分光光度法测定氨氮的主要干扰物质。硝酸盐在 220nm 附近有较强的吸收,亚硝酸盐在 210nm 左右也有吸收,这些物质的紫外吸收光谱可能会和氨分子在 195nm 处的吸收重叠。经过单因素干扰实验可知,水样中硝酸盐氮含量为 5.00mg/L 时,会对 0.50mg/L 氨氮标准溶液的测定造成大约 7.8% 的正偏差;亚硝酸盐氮含量为 0.50mg/L 时,会造成大约 4.2% 的正偏差。硝酸盐氮含量高的地表水,采用双波长校正或者提前进行干扰评价。水体中的溶解性有机物在紫外区有广泛的吸收,可以用 0.45 μm 滤膜过滤、絮凝沉淀的方法部分去除。

实际地表水样品基质效应研究显示,不同来源水样中共存干扰物的种类及含量存在较大差别。以某受农业面源影响的地表水为例,絮凝沉淀处理可以使得测定结果降低大约 12%,说明该样品中存在一定的紫外吸收干扰物,经过预处理之后可以减轻干扰。对于含钙、镁离子较多的水样,采用絮凝沉淀法可以消除金属离子和试剂反应引起的浑浊干扰。但是对含有高浓度腐殖质的水体,单纯依靠过滤、絮凝沉淀很难完全去除干扰,需要采用固相萃取柱净化或者标准加入法校正。

3.3 检测波长与仪器条件的影响

检测波长的准确定位直接关系到测定结果是否准确。紫外分光光度计在 195nm 深紫外区的波长准确度一般为 $\pm 0.3\text{nm}$,微小的波长偏差就会引起吸光度值发生明显改变。实验中对同一标准溶液(1.00mg/L)在 194.5、195.0、195.5nm 三个波长点分别测定吸光度,相对偏差达到 3.6%。

所以每次实验前都要用汞灯或者标准物质对仪器的波长进行校准。仪器的杂散光水平也会对测定精度造成影响,杂散光过高会造成高浓度样品的吸光度测量值偏低,进而使校准曲线的线性范围变小。使用双光束分光光度计,利用它自动补偿光源漂移的功能来提高测量的长期稳定性。

仪器预热时间以及光源能量稳定性也不能忽略。氙灯在深紫外区的发射强度随着使用时间的增加而逐渐降低,如果预热时间少于 15min,光源能量波动就会引起吸光度读数漂移 ± 0.00 以上,从而影响到低浓度样品的测定精度^[3]。建议每运行 2h 用超纯水做参比基线校正,消除光源衰减、检测器响应变化造成的系统误差。比色皿的光程误差也不能忽略,不同批次或者不同厂家生产的 10mm 石英比色皿,其实际光程存在 $\pm 0.05\text{mm}$ 的制造公差,造成吸光度偏差为 0.5%,因此应配对使用并定期做光程校正。

3.4 其他操作因素的影响

样品的 pH 值是决定氨分子存在形态的重要因素。如果 pH 调节不够,部分铵离子不能转化为氨分子,就会使测定结果偏低。实验操作时要使用 pH 计准确监测样品的 pH 值,使其保持在 11~12 之间。实验表明,样品 pH 为 10.0 时,游离氨占样品总氨的比例约为 84.9%,0.50mg/L 标准溶液测定值偏低约 14%;样品 pH 为 12.0 时,游离氨占样品总氨的比例为 99.8%,测定值趋于稳定。因此 pH 调节的准确控制对方法的准确性十分重要。

温度条件对测定过程有影响,从多个方面表现出来。氨的电离平衡常数 pK_a 随温度的变化而变化,25℃ 时为 9.25,10℃ 时约为 9.65,温度降低会导致相同 pH 下的氨占比例减小。另外温度的变化会影响溶液的折射率,从而造成比色皿界面反射损失的改变。实验结果表明,在 15℃、30℃ 下测定同一样品的标准溶液的吸光度误差为 $\pm 1.2\%$,建议在恒温实验室(20~25℃)中进行操作,或者测定标准系列和实际样品时使温度一致。比色皿的洁净程度也不能忽略,石英比色皿如果残留了上次测定的污染物,在紫外区会产生附加吸收。比色皿使用完毕后要及时用超纯水清洗,定期用稀酸浸泡处理,测定前用待测溶液润洗三次以消除器壁吸附的影响。

4 方法性能评价与适用性分析

4.1 精密度与准确度

为了评价方法的精密度,用某清洁地表水样品(氨氮本底值约为 0.35mg/L)进行平行测定 10 次,求出相对标准偏差(RSD)。结果如表 1 所示。10 次测定结果的 RSD 为 1.8%,说明该方法有较好的重复性。

表 1 为紫外分光光度法测定地表水氨氮精密度、准确度实验结果

实验项目	测定次数	测定均值/(mg L ⁻¹)	RSD/%	加标量/(mg L ⁻¹)	加标回收率/%
精密度	10	0.352	1.8	—	—
加标回收 1	3	0.352	—	0.20	98.5
加标回收 2	3	0.352	—	0.50	99.2
加标回收 3	3	0.352	—	1.00	101.8

准确度通过加标回收实验进行验证。在地表水样品中分别加入 0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L 氨氮标准溶液，每个加标水平平行测定三次，计算加标回收率。如表 1 所示，加标回收率在 98.5%~101.8%之间，均处于 95%~105%的可接受范围内。用氨氮标准物质进行验证，测定值与标准值的相对误差小于 2%，说明该方法有较好的准确度。

4.2 检出限与测定范围

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的要求，对空白样品做 11 次平行测定，求出测定值的标准偏差(SD)，用 3 倍标准偏差对应的浓度值作为方法检出限。空白吸光度标准偏差为 0.0008，用校准曲线斜率换算得到方法检出限为 0.02mg/L。以 4 倍检出限为测定下限，即 0.08mg/L。校准曲线的线性范围为 0.05~4.00mg/L，可以满足地表水Ⅰ~Ⅴ类水域氨氮监测的基本要求。氨氮含量小于检测限的样品报告为未检出，氨氮含量大于线性范围上限的样品，用适当的稀释方法重新测定。

4.3 与标准方法的比对分析

为了检验紫外分光光度法的可靠性，用 6 个不同的浓度水平的地表水实际样品，同时用本方法和纳氏试剂分光光度法(HJ535-2009)进行测定^[4]。将紫外分光光度法和纳氏试剂分光光度法的测定结果进行线性拟合，回归方程如下所示。

$$y_{UV} = 0.973x_{Nessler} + 0.018 \quad (5)$$

相关系数 R=0.991，说明紫外分光光度法和标准方法有较好的相关性以及可比性。紫外法测定值比纳氏试剂法低一些，可能是由于紫外法对有机物干扰的响应不同造成的，但是偏差都在可接受范围之内。

4.4 方法在地表水监测中的适用性

根据以上实验结果可知，紫外分光光度法测定地表水

氨氮具有操作简单、分析速度快、试剂消耗少、无二次污染等特点，适合于清洁地表水样品的批量检测和在线监测。该方法在 0.05~4.00mg/L 范围内具有较好的效果，精密度、准确度都符合地表水环境监测的技术要求。

5 结论与展望

本文研究了紫外分光光度法在地表水氨氮检测中的应用。该方法在 195nm 波长处测定，0.05~4.00mg/L 范围内线性良好(R²=0.9994)，检出限为 0.02mg/L，加标回收率 98.5%~101.8%，RSD 为 1.8%。和纳氏试剂法相比，具有良好的相关性(R=0.991)，说明该方法是可靠的。该法不需要显色剂，操作简单，适合于清洁地表水氨氮的批量检测和在线监测。但是仪器精度要求高，容易受到溶解性有机物、硝酸盐的影响。实际使用时要严格控制仪器的状态以及样品的预处理条件，必要时用标准加入法消除基质效应。可以对固相萃取前处理以及双波长差减技术进行研究，从而提高该方法在复杂水体中应用的范围，利用化学计量学算法发展出多参数协同检测技术，给地表水环境监测提供技术支持。

[参考文献]

- [1]王昌海.分光光度法在污水中氨氮含量监测中的应用研究[J].清洗世界,2026,42(2):28-30.
 - [2]李明.紫外吸光度法氨氮水质在线分析仪主控系统设计[D].四川:电子科技大学,2010.
 - [3]赵文斌.基于紫外分光光度法的地下水中硝酸盐氮含量测定[J].地下水,2024,46(1):111-112.
 - [4]董艳.基于氨氮监测的地表水环境监测关键技术研究[J].中国资源综合利用,2024,42(10):199-201.
- 作者简介：丁泳博（1997—），男，陕西安康人，助理工程师，河南城建学院化学工程与工艺专业毕业，现就职于陕西工程勘察研究院有限公司，从事水质检测工作。