

氮的形态对 HANNA 测试仪精度影响的研究

陆春雷¹ 汪慧贞¹ 王铁民²

(1 北京建筑工程学院城市建设工程系, 北京 100044; 2 中国市政工程东北设计研究院, 长春 130021)

摘要 在使用 HANNA 高浓度 $\text{NH}_3\text{-N}$ 测试仪(HI93715)、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 测试仪(HI93708)和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 测试仪(HI93728)过程中发现存在相互干扰作用。验证试验表明, 三种测试仪都存在误差, 尤其在使用 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 测试仪时, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 对其影响较大, 通过采用 0.8% 氨基磺酸作为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 掩蔽剂, 可消除 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的影响。

关键词 HANNA 测试仪 氨氮 亚硝酸氮 硝酸氮

HANNA 仪器是意大利某公司生产的便携式快速测试仪, 价格便宜, 适用广泛。但在使用过程中发现测试 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 时存在相互干扰作用, 因此进行了试验验证。

1 HANNA 测试仪简介

高浓度 $\text{NH}_3\text{-N}$ 测试仪(HI93715)、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 测试仪(HI93708)和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 测试仪(HI93728)的外形相似, 原理基本上同分光光度计, 加入显色剂于 10 mL 的比色管中, 最后按读数键直接读数。

HI93715 测试仪的测量范围为 0~9.99 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$, 分别加入两种试剂显色, 摇晃使比色管内液体成旋转状, 显色反应时间为 3.5 min。

HI93708 测试仪的测量范围为 0~150 mg/L $\text{NO}_2^- \text{-N}$, 显色剂为粉末状, 只需轻微摇晃比色管, 显色反应时间为 10 min。

HI93728 测试仪的测量范围为 0~30 mg/L $\text{NO}_3^- \text{-N}$, 显色剂为粉末状, 需剧烈摇晃比色管 1 min, 显色时间为 4.5 min。

2 测试仪验证试验

2.1 HI93715 测试仪

2.1.1 HI93715 测试仪校标曲线

用 NH_4Cl 标准溶液作图 1。图 1 显示, HANNA HI93715 测试仪存在着误差, 但是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 标准溶液浓度与 HANNA HI93715 测试仪读数呈良好的线性关系, 线性拟合关系式(校标曲线)见式(1)。

$$y_a = 1.054x_a - 0.196 \quad (R^2 = 0.9998) \quad (1)$$

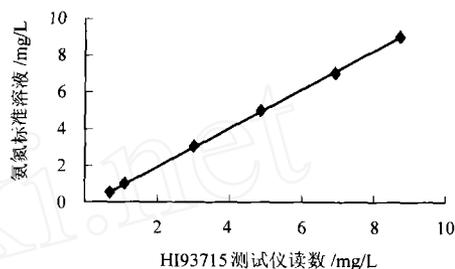


图 1 HANNA HI93715 测试仪校标曲线

式中 y_a —— $\text{NH}_3\text{-N}$ 实际浓度, mg/L;

x_a ——HANNA HI93715 测试仪读数, mg/L。

加标回收率范围为 94%~107%。

2.1.2 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 对 HI93715 测试仪的影响

分别使用 KNO_3 和 NaNO_2 配制标准溶液, 其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为零。用 HI93715 测试仪测定结果分别见表 1、表 2。

根据朗白-比尔定律, 吸光度与浓度成正比关

表 1 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 测定的影响

$\text{NO}_3^- \text{-N}$ 标准溶液浓度/mg/L	0.5	1	5
HI93715 测试仪读数/mg/L	0.17	0.18	0.20
$\text{NO}_3^- \text{-N}$ 标准溶液浓度/mg/L	10	20	30
HI93715 测试仪读数/mg/L	0.12	0.16	0.20

表 2 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 测定的影响

$\text{NO}_2^- \text{-N}$ 标准溶液浓度/mg/L	0.5	1	2	5
HI93715 测试仪读数/mg/L	0.20	0.16	0.17	0.18
$\text{NO}_2^- \text{-N}$ 标准溶液浓度/mg/L	10	20	40	45
HI93715 测试仪读数/mg/L	0.11	0.20	0.14	0.14

系,但表 1 和表 2 显示,吸光度随着浓度增加呈不规则变化。分析原因可能是由于采用纯净水作试验用水。根据 GB7479-87^[1]和文献[2],NH₃-N 测试用水要求均是无氨水。经测定,纯净水中 NH₃-N 浓度约为 0.11 mg/L,所以应尽量采用无氨水以减小误差。

2.1.3 HI93715 测试仪显色剂的可替代性

由于在测试过程中发现 HANNA HI93715 测试仪所使用的两种试剂与 GB7479-87 和文献[2]纳氏试剂光度法所使用的酒石酸钾钠溶液和纳氏试剂相似而且显色颜色相同,再者其试剂成份也含有酒石酸钾钠和碘化汞,所以笔者采用自配的酒石酸钾钠溶液和纳氏试剂(参照 GB7479-87)作为 HANNA HI93715 测试仪第 1 和第 2 两种试剂,操作方法和试剂用量不变,试验结果见图 2。

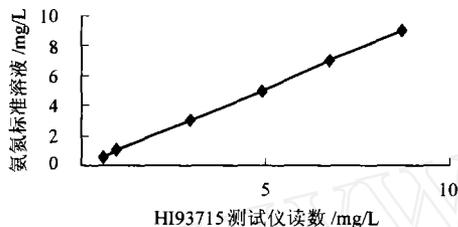


图 2 使用替代显色剂后的 HANNA HI93715 测试仪校标曲线

从图 2 可看出, NH₃-N 标准溶液浓度与 HANNA HI93715 测试仪读数呈良好的线性关系,拟合线性关系式见式(2)。

$$y'_a = 1.044 4x'_a - 0.066 8 \quad (R^2 = 0.999 8) \quad (2)$$

式中 y'_a ——NH₃-N 实际浓度, mg/L;

x'_a ——HANNA HI93715 测试仪读数, mg/L。

加标回收率范围为 93%~105%。

因此完全可以用酒石酸钾钠溶液和纳氏试剂分别替代 HANNA HI93715 第 1 和第 2 两种试剂。HI93715 测试仪显色剂成本较高,平均测一次水样需 5 元左右,如果采用替代显色剂,可大大降低成本。

2.2 HI93708 测试仪

2.2.1 HI93708 测试仪校标曲线

使用 NaNO₂ 配制标准溶液作图 3。从图 3 可得出 NO₂⁻-N 标准溶液浓度与 HI93708 测试仪读数拟合线性关系式(校标曲线),见式(3)。

$$y_{ni} = 0.232 2x_{ni} + 0.720 7 \quad (R^2 = 0.999 3) \quad (3)$$

式中 y_{ni} ——NO₂⁻-N 实际浓度, mg/L;

x_{ni} ——HANNA HI93708 测试仪读数, mg/L。

加标回收率范围为 95%~101%。

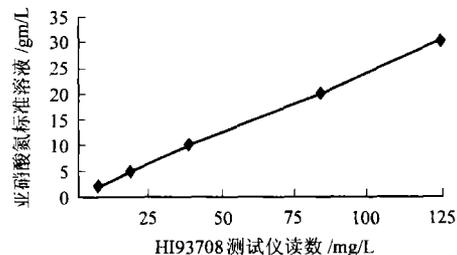


图 3 HANNA HI93708 测试仪校标曲线

2.2.2 NH₃-N 和 NO₃⁻-N 对 HI93708 测试仪的影响

分别使用 NH₄Cl 和 KNO₃ 配制标准溶液,其中 NO₂⁻-N 浓度为零。分别用 0.5~9 mg/L NH₃-N 标准溶液和 0.5~30 mg/L NO₃⁻-N 标准溶液进行验证,结果 HI93715 测试仪读数均为零,可见 NH₃-N 和 NO₃⁻-N 对 HI93708 测试仪的读数(mg/L NO₂⁻)没有任何影响。

2.3 HI93728 测试仪

2.3.1 HI93728 测试仪校标曲线

使用 KNO₃ 配制标准溶液作图 4。图 4 表明 NO₃⁻-N 标准溶液浓度与 NO₃⁻-N 测试仪读数呈线性关系,拟合线性关系式(校标曲线)见式(4)。

$$y_{na} = 1.305 8x_{na} + 0.353 9 \quad (R^2 = 0.999 8) \quad (4)$$

式中 y_{na} ——NO₃⁻-N 实际浓度, mg/L;

x_{na} ——HANNA HI93728 测试仪读数, mg/L。

加标回收率范围为 97%~102%。

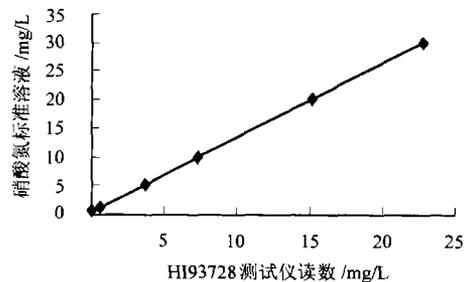


图 4 HANNA HI93728 测试仪校标曲线

2.3.2 NH₃-N 对 HI93728 测试仪的影响

使用 0.5~9 mg/L NH₄Cl 配制 NH₃-N 标准溶液(其中 NO₃⁻-N 的浓度为零)进行验证试验,结果 HANNA HI93728 测试仪的读数均为零,可见

$\text{NH}_3 - \text{N}$ 对 HI93728 测试仪的读数没有任何影响。

2.3.3 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对 HI93728 测试仪的影响

使用 NaNO_2 配制的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 标准溶液(其中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为零)进行验证,发现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对 HANNA HI93728 测试仪的读数有较大影响,而且呈较好的线性关系,也就是随着 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 增加呈线性增加(见图 5)。

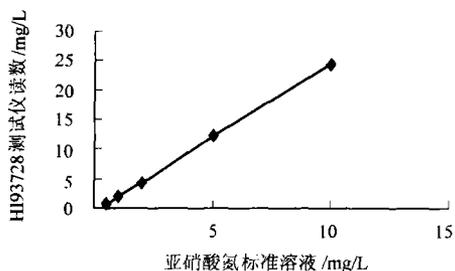


图 5 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 测试的影响

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 造成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 测定误差的原因是 NO_2^- 易与 HI93728 测试仪的显色剂反应,增加了其吸光度,导致 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的读数增大。文献[2]中也明确指出必须对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 进行掩蔽。

2.3.4 掩蔽剂的选择

文献[2]中的紫外分光光度法采用 0.8% 氨基磺酸作为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的掩蔽剂,所以本试验也用它来作掩蔽剂试验。使用 NaNO_2 配制标准溶液,其中 NO_3^- 浓度为零。试验数据见表 3。

表 3 掩蔽剂加入量与 HI93728 测试仪读数的关系

标准溶液 浓度/mg/L	HI93728 测试仪读数/mg/L		掩蔽剂加入量 /mL 掩蔽剂/10mL
	加入前	加入后	
0.5	0.6	0	0.1
1	2	0.1	
1.5	2.2	0	
2	4.2	0.6	
5	12.4	4.8	
5	12.4	0	0.2
10	24.3	0	
20	超出仪器量程	0	
30	超出仪器量程	3.5	0.5
30	超出仪器量程	0	
40	超出仪器量程	0.9	
50	超出仪器量程	5.6	
50	超出仪器量程	4.2	

从表 3 可知, 0.8% 氨基磺酸确实能够消除 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的影响,而且当加入量达到 0.6 mL 时,对 40 mg/L 以上的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 起到一定的掩蔽作用。目前一般废水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的含量多在 40 mg/L 以下,因此可按图 6 所示剂量投加 0.8% 氨基磺酸以消除 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 测试的干扰。

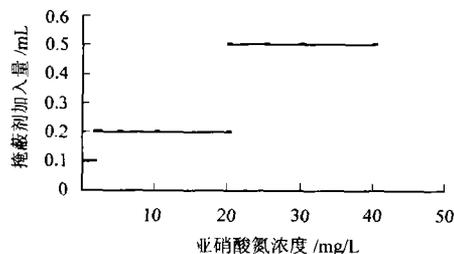


图 6 掩蔽剂加入量与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度的关系

3 结论

(1)通过验证试验,发现三种仪器都存在着误差,对其分别进行了校正,并绘制了 HI93715, HI93708 和 HI93728 测试仪的校标曲线,得出线性拟合关系式。

(2) $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 对 HI93715 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 测试仪没有影响; $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 对 HI93708 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 测试仪没有任何影响; $\text{NH}_3 - \text{N}$ 对 HI93728 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 测试仪也没有任何影响。但 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对 HI93728 测试仪影响较大,通过使用 0.8% 氨基磺酸作为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 掩蔽剂,能够消除 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的影响。试样中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量在 0~1.5 mg/L 时,掩蔽剂的加入量应为 0.1 mL; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量在 1.5~20 mg/L 时,掩蔽剂的加入量应为 0.2 mL; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量在 20~40 mg/L 时,掩蔽剂的加入量应为 0.5 mL。

(3)HI93715 测试仪显色剂是可以被替代的。

参考文献

- 1 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编. 北京:中国标准出版社, 1996
- 2 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法. 第 3 版. 北京:中国环境科学出版社, 1997

□电话:(010)68322128

收稿日期:2003-10-22