

光度法化肥淋溶氨氮在线检测技术

余立祥¹ 吴跃进¹ 倪晓宇¹ 王琦¹ 段俊伟² 解晓明²

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院技术生物与农业工程研究所, 合肥 230031; 2. 安徽皖仪科学仪器有限公司, 合肥 230031)

摘要: 本文采用氨氮纳氏试剂光度法, 将显色、检测过程改进为自动稀释取样、自动添加显色剂并进行流动检测, 研究表明: 在流量为 15 mL/min, 经过 50 秒的显色后, 进行测量, 其线性方程为 $y = 1.522x + 0.003$, 相关系数 $R^2 = 0.998$, 加标回收率为 93%~110%, 相对标准偏差小于 2%, 检测周期在 2s~1h 内可调, 可在化肥淋溶实验中对氨氮进行连续在线检测, 也可应用于水污染源中氨氮排放量的实时监测。

关键词: 化肥淋溶; 氨氮; 吸光度; 纳氏试剂

DOI: 10.3936/j.issn.1001-232x.2014.05.003

On-line spectrophotometric detection technology of ammonia nitrogen in fertilizer pollution. Yu Lixiang¹, Wu Yuejin¹, Ni Xiaoyu¹, Wang Qi¹, Duan Junwei², Xie Xiaoming² (1. Institute of Technical Biology & Agriculture Engineering, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy Sciences, Hefei 230031, China; 2. Anhui Wanyi Science and Technology Co., LTD., Hefei 230031, China)

Abstract: In this paper, the process of the classical method to measure ammonia nitrogen by Nessler was improved to be automatic, including sample dilution, chromogenic agent addition and flow detection, the whole process was controlled in a minute. The results show that the equation of working curve is $y = 1.522x + 0.003$, the correlation coefficient is 0.998, the recovery rate is 93% to 110%, the relative standard deviation is less than 2%. The testing cycle of this method is adjustable within 2s-1h, it can be used in the fertilizer leaching experiments for continuous on-line detection of ammonia nitrogen, also can be applied to real-time monitoring of the ammonia nitrogen in water pollution emissions.

Key words: fertilizer pollution; ammonia nitrogen; photometric absorbency; nessler reagent

1 前言

氨氮作为化肥的主要氮源, 在施用过程中容易随水流失造成水体氨氮浓度超标^[1], 因此在化肥养分检测和环境评价方面需要实时在线的氨氮检测方法和仪器。目前国内外的水质氨氮快速分析方法有比色法、离子选择性电极法和滴定法等^[2-6], 但在据采集、检测时间、精确度、抗干扰性能等方面能满足实时在线检测要求的还不多。

本文基于纳氏试剂分光光度法, 将显色、检测过程改进为自动稀释取样、自动添加显色剂并进行

流动检测, 解决了剂显色时间过长的问题^[7-8], 以期实现化肥淋溶实验中氨氮的全自动、高浓度稀释和高精度实时在线检测。

2 试剂和材料

2.1 无氨水, 市售纯水器直接制得。

2.2 酒石酸钾钠, 按国标 HJ 535-2009, 取 50g 酒石酸钾钠溶于 100mL 水, 加热煮沸去氨气, 冷却定容至 100mL, 作为掩蔽剂, 同水样按 1:50 比例添加, 以避免出现沉淀。

2.3 纳氏试剂, 按国标 HJ 535-2009 (HgCl₂-KI

基金项目: 支撑服务国家战略性新兴产业(YDJBFH-2011-001); 企业创新重大攻关项目; 中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(YZJJ201321)。

作者简介: 余立祥, 男, 1972 年出生, 硕士, 中科院合肥研究院高级工程师, 从事缓释控肥料研究。E-mail: lxyu@ipp.ac.cn。

通讯作者: 吴跃进, 男, 1958 年出生, 博士, 博导, 中科院合肥研究院研究员, 从事生物物理研究, 近年负责新型控化肥的研发, E-mail: yjwu@ipp.ac.cn。

-KOH)法制备。

2.4 氨氮标准溶液

2.4.1 氨氮标准储备溶液, $\rho_N = 1000\text{ug/L}$, 按国标 HJ 535-2009($\text{HgCl}_2 - \text{KI} - \text{KOH}$)法制备。

2.4.2 氨氮标准工作液, $\rho_N = 10\text{ug/L}$, 吸取 5.00mL 氨氮标准储备溶液, 溶于 500mL 容量瓶中, 用无氨水稀释至刻度。

2.5 水样

通过淋溶 2~5g 铵态氮复合肥 (20-20-5)

45% 获取含氮的水样, 改变待淋复合肥质量和取样时间可得到多种或连续变化浓度的氨氮淋出液 (见图 1 中淋溶系统部分, 图 2 淋溶管中 2-1 为玻璃砂芯, 2-2、2-3 为石英砂, 2-4 为肥料样品)。

3 仪器和设备

3.1 水样获取设备: 即图 1 中淋溶系统部分, 包括 BT100FJ 型蠕动泵、直径 3mm 乳胶软管及取样三通塑料接头。

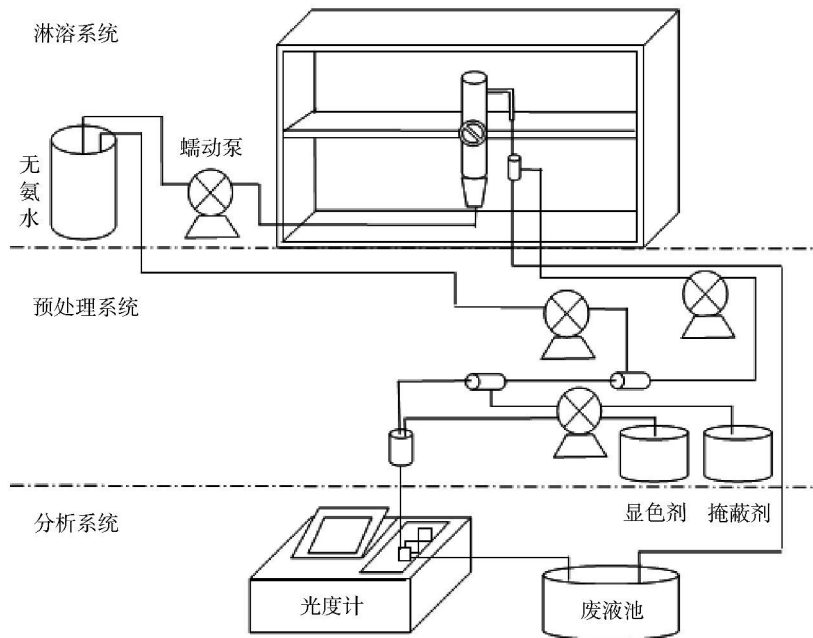


图 1 氨氮在线检测装置结构图

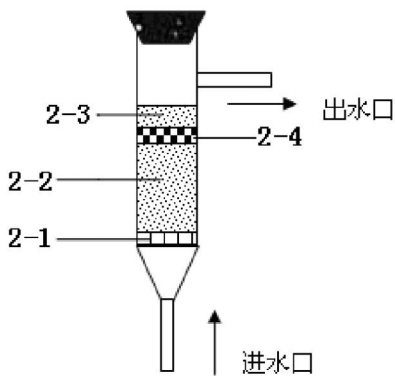


图 2 氨氮淋溶管

3.2 样品稀释、显色设备: 即预处理系统部分, 包括 BT100FJ 型蠕动泵、直径 1mm、3mm 乳胶软管、

稀释用三通、掩蔽剂池、显色剂池及反应池。

本实验设计出一套自动进样并稀释的回路以提高检测范围。如图 1 中预处理系统部分所示, 用 1mm 细软管抽取淋溶液水样后和用 3mm 软管所抽取的无氨水进行混合稀释, 通过调节无氨水和待测水样蠕动泵的速度可调整稀释倍数。本实验选用的蠕动泵为 BT100FJ, 稀释比例可在 1~1000 倍之间连续可调。当稀释后的水样流至比软管直径稍大的小型三通混合池时 (体积为 0.5mL), 开启蠕动泵泵入掩蔽剂和显色剂, 在混合池及管道中流动显色后到达紫外分光光度计进入流通池待测。

3.3 分析设备, 即图 1 中分析系统部分, 包括 UV5000 型紫外/可见分光光度计, 配 10mm 固定比色皿和 10mm 流通比色皿 (体积为 0.5mL)。流通

池设计为下端注入,上端压出,以保证池内即使进入了气体也能迅速上浮排出,减少干扰误差(见图3)。

将皖仪科学仪器公司 UV5000 紫外分光光度计的 10mm 固定样品池改造为如图 1 所示的流通池,使待测液从流通池下端注入,从上端压出,从而保证池内即使进入气体也能迅速上浮排出,减少干扰误差。自动检测及数据分析部分的软件采用 NXP 公司 LPC2468 而设计的硬件平台,用 KeilMDK-ARM 软件和 RealView C/C++ Compiler 编译器,由 C 语言编写,软件归属于 ARM 嵌入式应用系统,可实现自动检测吸光度,检测频率最高为 1Hz,可同步绘制所测吸光度曲线,数据自动保存,也可外接 U 盘输出。

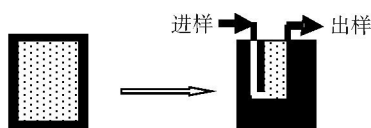


图3 改造后的流动检测比色皿

4 试验步骤

4.1 流量对工作曲线相关性的影响

取 NH_4Cl 标准工作液配制每份 50mL 氨氮浓度分别为 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2、2.4、2.8、3.2、3.6、4、4.4、4.8、5.2mg/L 标准溶液,并按国标法加入掩蔽剂和纳氏试剂,显色 10 分钟后用蠕动泵直接泵入流通池进行检测,以研究流量对吸光度和氨氮浓度线性相关性的影响。具体操作如下:在改造后的紫外分光光度计的在线分析主界面点击“标准曲线法”进入标样测定界面,点击“参数”进入标样设置界面,设置测试方法为标准曲线法、换灯点设为 368nm,标样数设为 16,在相应输入框内输入需要测定的波长为 420 nm、样池序号为 1 以及对应的样品浓度值。点击“确定”保存参数并返回标样测定界面。放入参比无氨水后点击“基准”进行基线测量,分别设置蠕动泵转速为 10、30、50、70r/min(对应流量为 3、9、15、21mL/min),然后将取样软管依次插入对应的待测标样中,开启蠕动泵并点击“测量”,结果见图 4。

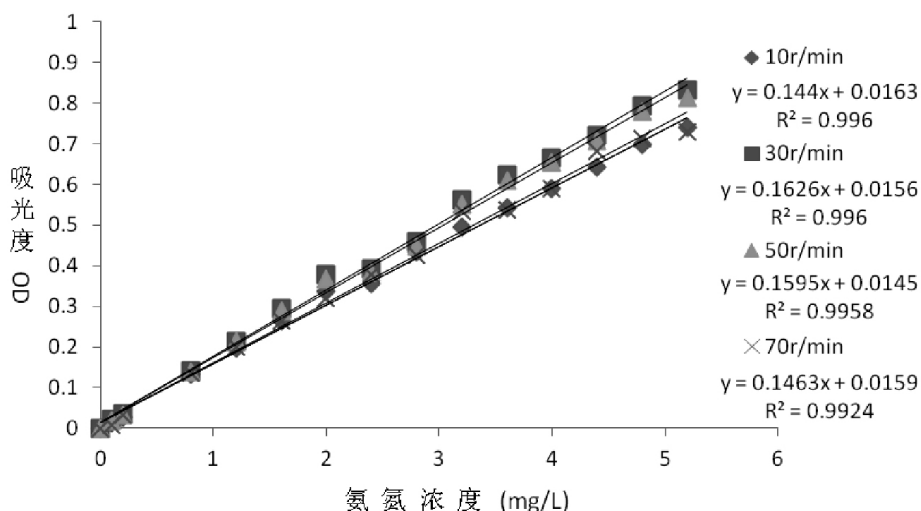


图4 不同流量对相关系数的影响

由图 4 可看出,当蠕动泵转速在 10~50r/min 之间时,吸光度和氨氮浓度的相关系数基本上差别不大,但在 70r/min 时,相关系数明显下降,说明显色液达到一定流速时会影响透射比,从而影响工作曲线方程的准确性,导致计算结果误差增大。综合

考虑在线检测的实时快速性和准确性,可选择 50r/min 作为参考转速。

4.2 流动检测和国标检测工作曲线对比

按 4.1 配制 NH_4Cl 标准工作液加入掩蔽剂和显色剂,显色 10 分钟后分别用国标法和本法(蠕动

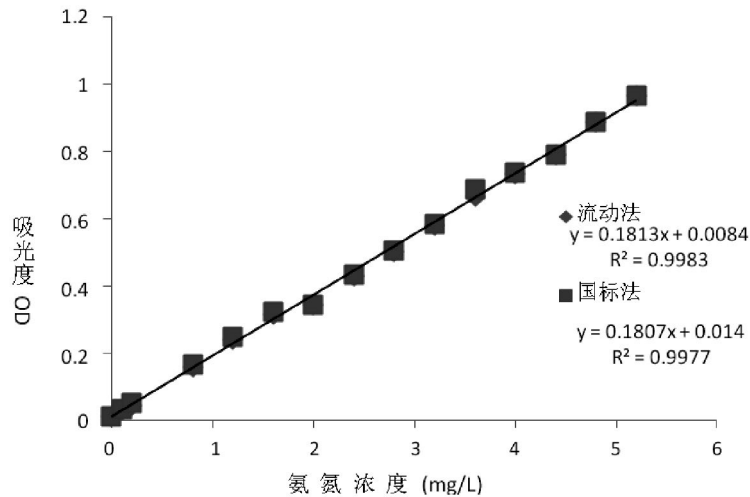


图5 流动法和国标法校准曲线对比

泵直接泵入(50r/min)流通池)进行检测,以国标法所得工作曲线为标准,检验流动法检测的准确性,结果对比见图5。

从图5可见,按国标方法显色后的标准溶液在固定池和流动池进行检测后得到的吸光度和氨氮浓度拟合曲线几乎重合,流动池测量所得线性相关系数 $R^2=0.998$,国标固定池测量所得的线性相关系数 $R^2=0.997$,可见两种测量方法几乎无差别。

4.3 流动显色时间对工作曲线相关性的影响

用50r/min的转速抽取4.1标准工作液,同时按1.5r/min的转速抽取掩蔽剂和显色剂进入标样管道进行混合显色,其它光度计设置操作同4.1。通过改变混合三通接口至分光光度计流通池处的软管长度来改变流动显色时间,本实验设置25秒、50秒、75秒3个时间长度,研究流动显色时间对工作曲线相关性的影响,结果见图6。

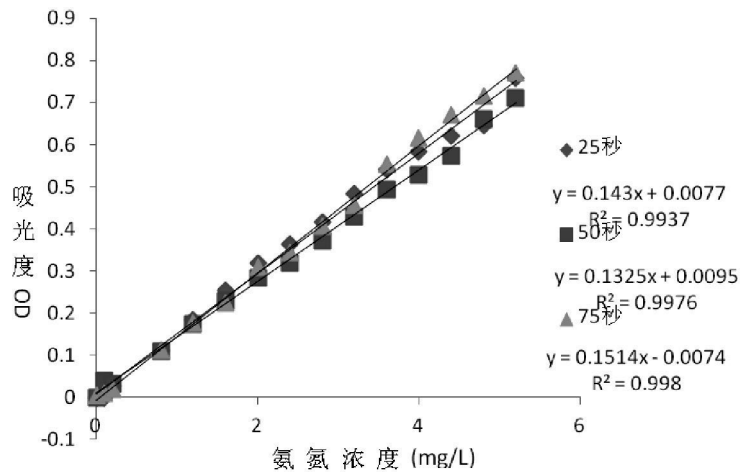


图6 流动显色时间对相关系数的影响

由图6可见,当流动显色时间从25秒增加到75秒时,工作曲线相关系数也增大,这和显色反应的稳定需要一定时间是吻合的。但本实验的结果表明,当流动显色时间在50秒时工作曲线的相关系数 R^2 值已经达到0.997,因此无需更长的显色时间。

4.4 带自动稀释回路的在线检测系统

在图1的预处理系统稀释回路中通过改变各软管直径及无氨水和待测水样蠕动泵的转速可调整稀释倍数,本实验调整稀释倍数大致为120倍。为避免放大倍数不准确引起计算误差,可对整个检测系统进行标准工作曲线测定,再用工作方程直接计

算出稀释前的水样浓度。

4.4.1 系统标准曲线测量

NH_4Cl 标准溶液制备: 将 $4\text{gNH}_4\text{Cl}$ 溶于 250mL 水, 得氨氮浓度为 4.184g/L 标准储备液, 分别取 NH_4Cl 标准储备液 $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\text{mL}$ 于 100mL 量筒中, 并定容至 60mL , 制得氨氮浓度分别为 $69.61, 139.22, 208.83, 278.44, 348.06, 417.67,$

$487.28, 556.89\text{mg/L}$ 的 NH_4Cl 标准工作溶液。

在图 1 的稀释回路中, 设置无氨水和取样蠕动泵转速为 50r/min , 掩蔽剂和显色剂的蠕动泵转速为 1.5r/min , 取样软管直径为 1mm , 其它软管直径均为 3mm 。按 4.1 方法设置分光光度计, 流动显色时间选 50 秒, 同时泵入标准溶液、稀释无氨水、掩蔽剂和显色剂, 检测结果见图 7。

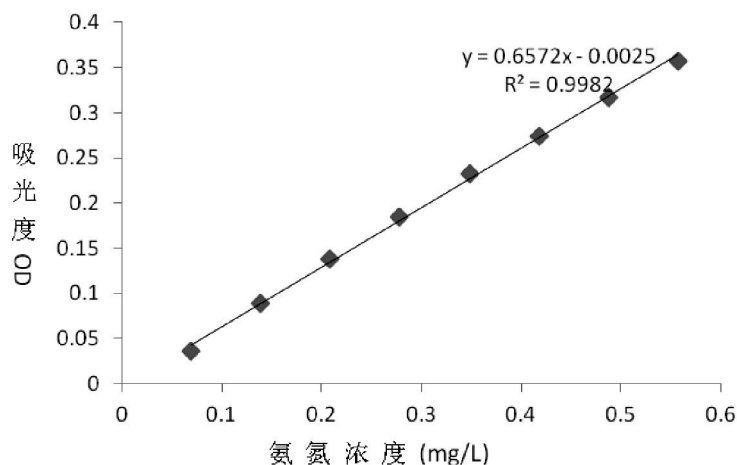


图 7 系统标准工作曲线

由图 7 标准工作曲线可以看出, 增加了稀释回路后, 自动检测系统的吸光度工作曲线方程为 $y = 0.657x - 0.002$, 换算成浓度工作曲线方程为 $y = 1.522x + 0.003$, 线性相关系数 R^2 仍然能达到 0.998 , 表明整个系统的所测的吸光度和被测水样氨氮浓度具有良好的线性关系, 能满足高浓度快速检测分析要求。另外, 实验过程中发现在此既定稀释比例 (120 倍左右) 下, 当标样浓度超过 600mg/L 时, 标线相关系数低于 0.99 , 因此确定此系统测量范围为 $0 \sim 600\text{mg/L}$, 如欲提高检测范围, 需提高稀

释比例。

4.4.2 系统准确度和精密度

将铵态氮复合肥按 3.1 所述的方法进行淋溶, 并接收 6 个 50mL 的淋溶液, 各提取 25mL 分别标记为 1 至 6 号, 对 $1, 2$ 号加入 10mL 氨氮浓度为 418mg/L 的 NH_4Cl 标准溶液, 对 $2, 4$ 号加入 10mL 氨氮浓度为 487mg/L 的 NH_4Cl 标准溶液, 对 $5, 6$ 号加入 10mL 氨氮浓度为 557mg/L 的 NH_4Cl 标准溶液, 分别进行加标回收率试验, 结果见表 1。

表 1 加标回收率试验结果

水样	氨氮测定平均值 (mg)	加标量 (mg)	回收量 (mg)	回收率 (%)
1	4.71	4.18	11.07	93.3
2	6.68	4.18	14.2	104.5
3	6.45	4.87	14.54	99.7
4	5.01	4.87	13.11	106.4
5	7.21	7.16	17.06	108.9
6	5.43	7.16	13.29	109.8

由表1可见,加标回收率93%~110%之间,结果较为理想,表明此系统测定结果可靠,适用于测定流动水体中氨氮的含量。

精密度试验:用此检测系统对水样3和水样5及标样4浓度为0.2784g/L的 NH_4Cl 标准溶液进行50次重复检测,结果见表2。

表2 精密度试验结果(n=50)

水样	氨氮浓度平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
3	136.5	1.182	0.673
5	146.7	1.991	1.0556
4	151.4	1.669	0.8572

由表2可见,相对标准偏差均小于2%,表明该方法具有较好的重复性。

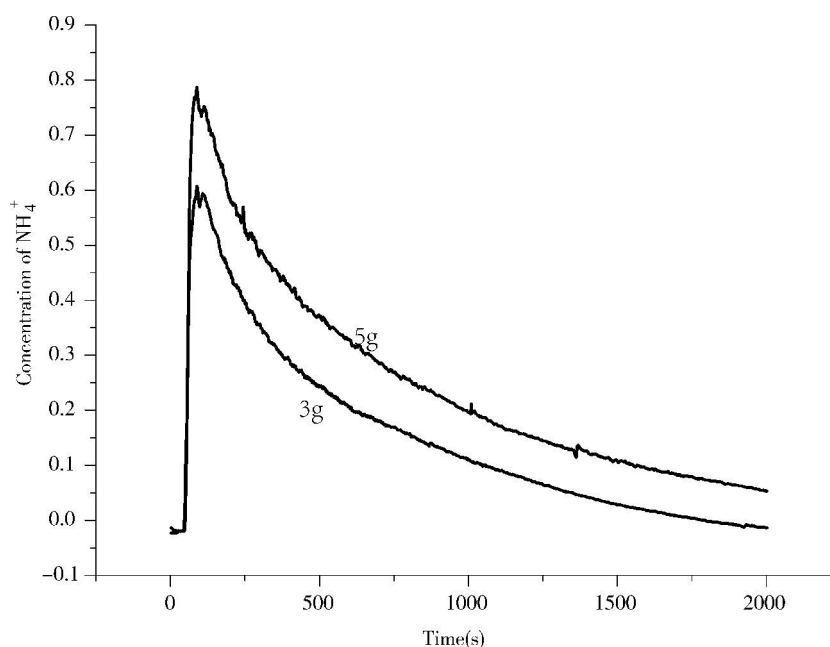


图8 化肥淋溶中氨氮浓度实时变化曲线

6 结论

实验结果表明,系统通过蠕动泵提取水样,经自动稀释、自动添加显色剂后,在15mL/min的流动状态下显色50秒后自动检测的结果和国标法静止状态下的检测结果基本无差别,其标准其工作曲线线性方程为 $y = 1.522x + 0.003$,相关系数 $R^2 = 0.998$,相关性好,加标回收率为93%~110%,相对

5 水样氨氮浓度的实时监测

按3.1所述的方法,将3g和5g铵态氮复合肥分别装入淋溶管进行淋溶,并按图1接上1mm取样软管,其余软管均为3mm,设置掩蔽剂和显色剂蠕动泵转速为1.5r/min,淋溶、取样及稀释泵转速均为50r/min。进入分光光度计在线分析界面,选择“系数输入法”,按4.4.1浓度工作曲线方程 $y = 1.522x + 0.003$,输入系数 $K_1 = 1.522$,系数 $B = 0.003$,并选择需要测定的固定样池编号,设置扫描时间为1s,在确定样品池和参比池内都是参比的情况下点击“基准”进行基线测量,校正完成后,盖好样池盖,开启各蠕动泵,点击“测量”即可每两秒钟读取一次吸光值和浓度值(见图8)。由图8可见,3g和5g样品淋溶检测的浓度变化趋势基本一致,反应了肥料遇水后氨氮释放的规律。

标准偏差小于2%,准确度和精密度均符合分析技术要求,可应用于化肥淋溶实验的快速实时在线检测并具有连续自动检测、检测时间大大缩短、检测范围大大提高(0.02~600mg/L)等优点。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 4版[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 汪志国,刘廷良,加尔肯. 水质氨氮在线监测仪发展现状

- [J]. 干旱环境监测, 2005, 19(1): 41-44.
- [3] Asada T, Oikawa A K, Kawata K. Ionchromatographic determination of ammonia in air using a sampling tube of porous carbon [J]. Analytical Sciences, 2004, 20(1): 125-128.
- [4] 闫修花, 王桂珍, 陈迪军. 纳氏试剂比色法测定海水中的氨氮[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 79.
- [5] Okumura M, Fujinaga K, Seie Y, et al. A simple and rapid visual method for the determination of ammonia nitrogen in environmental waters using thymol[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 1999, 365(5): 467-469.
- [6] 邓金花, 吴清平, 廖富迎, 等. 环境水质氨氮的快速检测[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 33.
- [7] 宋岚. 纳氏试剂光度法测定水中氨氮的影响因素分析[J]. 青海科技, 2000, 7(3): 42-43.
- [8] 吴雅丹. 浅谈水体中氨氮的检测分析[J]. 广东科技, 2007, 06: 159-160.

收稿日期: 2014-05-04