



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107247046 A

(43)申请公布日 2017.10.13

(21)申请号 201710377371.5

(22)申请日 2017.05.25

(71)申请人 长春柏美水务科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市宽城区北人民
大街以西、铁北二路以北宽城万达广场1#-6#幢1单元13123号房

(72)发明人 王国舞 徐杨 吴忌 吕亮 张叶
王泊民 李杰夫

(74)专利代理机构 长春市吉利专利事务所
22206

代理人 李晓莉

(51)Int. Cl.

G01N 21/78(2006.01)

G01N 21/31(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种低汞盐的氨氮检测方法

(57)摘要

一种低汞盐的氨氮检测方法属于化工技术领域,包括配制二氯化汞—碘化钾—氢氧化钾溶液为纳氏试剂,制备酒石酸钾钠溶液,在比色管中配置氨氮溶液获得氨氮标准系列和绘制校准曲线四大步骤。本发明测定废水中氨氮时,用 HgCl_2 配制纳氏试剂无沉淀产生,测定结果准确度和精密度都较高,可以用于控制分析。经对比研究发证实,通过 KI 、 KOH 以及 HgCl_2 配制的纳氏试剂和优化后的酒石酸钾钠溶液检测氨氮,既保障低含量汞,又能快速简便检测,并且用该方法制作的校准曲线灵敏度较高。

1. 一种低汞盐的氨氮检测方法,其特征是:包括以下步骤,并且以下步骤顺次进行,
步骤一、配制二氯化汞—碘化钾—氢氧化钾溶液为纳氏试剂

称取15.0g氢氧化钾,溶于50ml水中,冷却至室温待用;

称取5.0g碘化钾,溶于10ml水中,在搅拌条件下,将2.50g二氯化汞粉末分复数次加入碘化钾溶液中,直至碘化钾溶液中有微量氯化汞沉淀,向该碘化钾溶液中逐滴滴加二氯化汞饱和溶液,直至碘化钾溶液中出现少量朱红色沉淀不再溶解,停止滴加,形成二氯化汞和碘化钾的混合液;

在搅拌条件下,将冷却的氢氧化钾溶液加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中,并加无氨水稀释至100ml,于暗处静置24h,取上清液为纳氏试剂,贮于聚乙烯瓶内,用橡皮塞或聚乙烯盖子封盖保存;

步骤二、制备酒石酸钾钠溶液

称取50.0g酒石酸钾钠溶于100ml水中,加热煮沸20分钟,冷却至室温后加无氨水稀释至100ml,滴入5ml步骤一中制成的纳氏试剂,获得质量浓度为50%酒石酸钾钠溶液;

步骤三、在比色管中配置氨氮溶液获得氨氮标准系列

在7个50ml比色管中,分别加入0ml、0.5ml、1.0ml、3.0ml、5.0ml、7.0ml和10.0ml氨氮质量浓度为10 μ g/ml的氨氮标准工作溶液,7个比色管均加水至标线,

对应的氨氮质量浓度分别为0.00mg/L,0.2mg/L,0.6mg/L,1.00mg/L,1.40mg/L和2.00mg/L,获得氨氮标准系列;

步骤四、绘制校准曲线

分别向氨氮标准系列的7个比色管中加入1.0ml步骤二中制备的酒石酸钾钠溶液,上下摇晃5~7次,再加入步骤一中制备的纳氏试剂1.0ml,上下摇晃5~7次,

室温下放置10min,在波长420nm下,用20mm比色皿,以水作参比,测量吸光度,并以空白校正后的吸光度为纵坐标,以氨氮含量为横坐标,绘制校准曲线。

2. 根据权利要求1所述的一种低汞盐的氨氮检测方法,其特征是:所述步骤一中2.50g二氯化汞粉末分复数次加入碘化钾溶液中的具体步骤为:

二氯化汞粉末首次加入0.8g,溶解时间为1min,第二次加入0.5g,溶解时间为1.5min,第三次加入0.5g,溶解时间为3min,第四次加入0.3g,溶解时间为5min,第五次加入0.2g,溶解时间为5min,第六次加入0.1g,溶解时间为8min,第七次加入0.05g,溶解时间为15min,第八次加入0.05g,溶解时间为30min,二氯化汞粉末未完全溶解,二氯化汞粉停止加入。

一种低汞盐的氨氮检测方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,特别是涉及到一种低汞盐的氨氮检测方法。

背景技术

[0002] 氨氮是评价水质的主要指标之一,测定水和废水的氨氮是水质分析中较为常做的项目。测定方法中通常有纳氏试剂比色法、苯酚一次氯酸盐比色法和电极法等。纳氏试剂光度法是目前环境监测工作中普遍用以测定水和废水中氨氮的标准方法之一。

[0003] 纳氏试剂有两种配制方法:第一种方法利用KI、HgI₂和NaOH配制,第二种方法利用KI、KOH和HgCl₂配制。目前采用第一种方法配制较多,其方法操作简单但有沉淀产生,需静置或过滤后才可使用。而第二种方法未准确给出HgCl₂的用量,需要根据试剂配制过程中的现象加以判断,经验性强。

[0004] 水体中常见金属离子有Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺等,若含量较高,易与纳氏试剂中OH⁻或I⁻反应生成沉淀或浑浊,影响比色。因而在加入纳氏试剂前,需先加入酒石酸钾钠,以掩蔽这些金属离子,其掩蔽原理如下:碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物,此颜色在较宽的波长范围内被强烈吸收,通常测量用波长410~425nm范围。该方法采取稀释纳氏试剂,并减少样品比色总体积进行分析,以此来减少汞的用量,减少化学分析中的二次污染在碱性条件下,氨同纳氏试剂反应生成黄色化合物,此化合物的最大吸收波长为420nm,可进行比色测定。

[0005] 无论哪种方法纳氏试剂中含有剧毒成份,回收不当,会严重污染环境,汞可以通过呼吸和皮肤接触进入人体,对人体健康造成极大威胁,因此在保证试验结果准确的前提下,尽量控制和减少纳氏试剂用量,对操作者的健康和环境保护具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种低汞盐的氨氮检测方法用来解决传统的纳氏试剂中含有汞等剧毒成份,回收不当,会严重污染环境,对人体健康造成极大威胁的技术问题。

[0007] 一种低汞盐的氨氮检测方法,包括以下步骤,并且以下步骤顺次进行,

[0008] 步骤一、配制二氯化汞—碘化钾—氢氧化钾溶液为纳氏试剂

[0009] 称取15.0g氢氧化钾,溶于50ml水中,冷却至室温待用;

[0010] 称取5.0g碘化钾,溶于10ml水中,在搅拌条件下,将2.50g二氯化汞粉末分复数次加入碘化钾溶液中,直至碘化钾溶液中有微量氯化汞沉淀,向该碘化钾溶液中逐滴滴加二氯化汞饱和溶液,直至碘化钾溶液中出现少量朱红色沉淀不再溶解,停止滴加,形成二氯化汞和碘化钾的混合液;

[0011] 在搅拌条件下,将冷却的氢氧化钾溶液加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中,并加无氨水稀释至100ml,于暗处静置24h,取上清液为纳氏试剂,贮于聚乙烯瓶内,用橡皮塞或聚乙烯盖子封盖保存;

[0012] 步骤二、制备酒石酸钾钠溶液

[0013] 称取50.0g酒石酸钾钠溶于100ml水中,加热煮沸(约20min),冷却至室温后加无氨水稀释至100ml,滴入5ml步骤一中制成的纳氏试剂,获得质量浓度为50%酒石酸钾钠溶液;

[0014] 步骤三、在比色管中配置氨氮溶液获得氨氮标准系列

[0015] 在7个50ml比色管中,分别加入0ml、0.5ml、1.0ml、3.0ml、5.0ml、7.0ml和10.0ml氨氮质量浓度为10 μ g/ml的氨氮标准工作溶液,7个比色管均加水至标线,

[0016] 对应的氨氮质量浓度分别为0.00mg/L,0.2mg/L,0.6mg/L,1.00mg/L,1.40mg/L和2.00mg/L,获得氨氮标准系列;

[0017] 步骤四、绘制校准曲线

[0018] 分别向氨氮标准系列的7个比色管中加入1.0ml步骤二中制备的酒石酸钾钠溶液,上下摇晃5~7次,再加入步骤一中制备的纳氏试剂1.0ml,上下摇晃5~7次,

[0019] 室温下放置10min,在波长420nm下,用20mm比色皿,以水作参比,测量吸光度,并以空白校正后的吸光度为纵坐标,以氨氮含量为横坐标,绘制校准曲线。

[0020] 所述步骤一中2.50g二氯化汞粉末分复数次加入碘化钾溶液中的具体步骤为:

[0021] 二氯化汞粉末首次加入0.8g,溶解时间为1min,第二次加入0.5g,溶解时间为1.5min,第三次加入0.5g,溶解时间为3min,第四次加入0.3g,溶解时间为5min,第五次加入0.2g,溶解时间为5min,第六次加入0.1g,溶解时间为8min,第七次加入0.05g,溶解时间为15min,第八次加入0.05g,溶解时间为30min,二氯化汞粉末未完全溶解,二氯化汞粉停止加入。

[0022] 通过上述设计方案,本发明可以带来如下有益效果:

[0023] 本发明测定废水中氨氮时,用HgCl₂配制纳氏试剂无沉淀产生,测定结果准确度和精密度都较高,可以用于控制分析。经对比研究证实,通过KI、KOH以及HgCl₂配制的纳氏试剂和优化后的酒石酸钾钠溶液检测氨氮,既保障低含量汞,又能快速简便检测,并且用该方法制作的校准曲线灵敏度较高。

具体实施方式

[0024] 实施例一、

[0025] 酒石酸钾钠采用国标配制:称取50g酒石酸钾钠溶于100ml水中,加热煮沸以除去氨,放冷至室温,加水定容至100ml。配制出的酒石酸钾钠的质量浓度为 $\rho=500\text{g/l}$ 。

[0026] 纳氏试剂采用国标要求的方法配制:二氯化汞—碘化钾—氢氧化钾(HgCl₂-KI-KOH)溶液:称取15.0g氢氧化钾(KOH),溶于50ml水中,冷却至室温;称取5.0g碘化钾(KI),溶于10ml水中,在搅拌下,将2.50g二氯化汞(HgCl₂)粉末分多次加入碘化钾溶液中,首次加入0.8gHgCl₂粉末溶解时间为1min,完全溶解,第二次0.5gHgCl₂粉末,溶解时间为1.5min,第三次加入0.5gHgCl₂粉末溶解时间为3min,完全溶解,然后加入0.3gHgCl₂粉末溶解时间为5min,完全溶解,再加入0.2gHgCl₂粉末溶解时间为5min,完全溶解,然后加入0.1gHgCl₂粉末溶解时间为8min,完全溶解,然后加入0.05gHgCl₂粉末溶解时间为15min,完全溶解,加入0.05gHgCl₂粉末溶解时间为30min,HgCl₂粉末未完全溶解,有微量沉淀,充分搅拌混合,并滴加二氯化汞饱和溶液,大约3滴左右后出现少量朱红色沉淀不再溶解时,停止滴加;在搅拌下,将冷却的氢氧化钾溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中,并稀释至

100ml,于暗处静置24h,倾出上清液,贮于聚乙烯瓶内,用橡皮塞或聚乙烯盖子封盖。

[0027] 以此比例配制的纳氏试剂经多次实验检验,灵敏度均能达到实验要求。在7个50ml比色管中,分别加入0ml、0.5ml、1.0ml、3.0ml、5.0ml、7.0ml和10.0ml氨氮标准工作溶液,氨氮标准工作溶液质量浓度为 $\rho_N=10\mu\text{g}/\text{ml}$,其加水至标线,对应的配置成氨氮含量浓度分别为0.00mg/L,0.2mg/L,0.6mg/L,1.00mg/L,1.40mg/L和2.00mg/L的氨氮标准系列。

[0028] 向7个50ml比色管中分别加入1.0ml国标要求配制的酒石酸钾钠溶液,摇匀,再加入按国标要求配置的纳氏试剂1.5ml,摇匀。室温放置10min后,在波长420nm下,用20mm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(mg)为横坐标,绘制校准曲线L1-L6。

[0029]

分析方法	氨氮标准系列浓度							标准曲线	
	0	0.1	0.2	0.6	1.0	1.4	2.0		
L1吸光度	0.034	0.070	0.108	0.265	0.435	0.599	0.823	C=2.5044A-0.0779	R=0.9996
L2吸光度	0.020	0.051	0.090	0.241	0.385	0.534	0.745	C=2.7378A-0.0509	R=0.9999
L3吸光度	0.028	0.061	0.090	0.245	0.395	0.549	0.746	C=2.736A-0.0691	R=0.9992
L4吸光度	0.012	0.042	0.095	0.249	0.399	0.569	0.805	C=2.515A-0.0229	R=0.9997
L5吸光度	0.015	0.048	0.090	0.238	0.396	0.544	0.744	C=2.7049A-0.0447	R=0.9992
L6吸光度	0.015	0.046	0.087	0.236	0.392	0.541	0.750	C=2.6891A-0.0369	R=0.9996

[0030] 实施例二、

[0031] 酒石酸钾钠采用国标要求配制:称取50g酒石酸钾钠溶于100ml水中,加热煮沸以除去氨,放冷至室温,加水定容至100ml。配制出的酒石酸钾钠的质量浓度为 $\rho=500\text{g}/\text{l}$ 。

[0032] 纳氏试剂配制,采用快速方法纳氏试剂配制:称取16g氢氧化钠,溶于50ml水中,充分冷却至室温。另称取7g碘化钾和10g碘化汞(HgI_2)溶于水,然后将此溶液在搅拌下徐徐注入氢氧化钠溶液中,用水稀释至100ml,贮于聚乙烯瓶中,密塞保存。

[0033] 在7个50ml比色管中,分别加入0ml、0.5ml、1.0ml、3.0ml、5.0ml、7.0ml和10.0ml氨氮标准工作溶液,氨氮标准工作溶液质量浓度为 $\rho_N=10\mu\text{g}/\text{ml}$,其加水至标线,对应的配置成氨氮含量浓度分别为0.00mg/L,0.2mg/L,0.6mg/L,1.00mg/L,1.40mg/L和2.00mg/L的氨氮标准系列。

[0034] 加入1.0ml国标配制的酒石酸钾钠溶液,摇匀,再加入由碘化钾、碘化汞和氢氧化钠快速配置的纳氏试剂1.0ml,摇匀。放置10min后(室温),在波长420nm下,用20mm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L9-L14;

[0035]

分析方法	氨氮标准系列浓度							标准曲线	
	0	0.1	0.2	0.6	1.0	1.4	2.0		
L9吸光度	0.045	0.079	0.113	0.255	0.391	0.541	0.734	C=2.6891A-0.0369	R=0.9998
L10吸光度	0.037	0.068	0.107	0.244	0.386	0.534	0.742	C=2.826A-0.099	R=0.9999
L11吸光度	0.038	0.072	0.106	0.250	0.387	0.534	0.726	C=2.880A-0.113	R=0.9998
L12吸光度	0.038	0.069	0.107	0.242	0.386	0.531	0.746	C=2.813A-0.093	R=0.9999
L13吸光度	0.037	0.068	0.105	0.245	0.387	0.532	0.741	C=2.828A-0.098	R=0.9999
L14吸光度	0.041	0.078	0.111	0.249	0.402	0.547	0.755	C=2.786A-0.113	R=0.9999

[0036] 通过上述大量实验经验总结：纳氏试剂的制备方法，实施例一中是用碘化钾、二氯化汞和氢氧化钾配制而成；实施例二中为碘化汞和氢氧化钾直接配制。空白实验结果表明：实施例二的空白实验值比实施例一高一倍左右。实施例二中KI、HgI₂和NaOH配制的纳氏试剂和酒石酸钾钠检测氨氮的含量，此方法简便快捷，仅限于指导生产的初步检测，数据不规范；

[0037] 因此可知用碘化钾、二氯化汞和氢氧化钾配制而成纳氏试剂为优选方案。此纳氏试剂配制满足国标要求。

[0038] 实施例三、

[0039] 步骤一、配制二氯化汞—碘化钾—氢氧化钾溶液为纳氏试剂

[0040] 称取15.0g氢氧化钾，溶于50ml水中，冷却至室温待用；

[0041] 称取5.0g碘化钾，溶于10ml水中，在搅拌条件下，将2.50g二氯化汞粉末分多次加入碘化钾溶液中，二氯化汞粉末首次加入0.8g，溶解时间为1min，第二次加入0.5g，溶解时间为1.5min，第三次加入0.5g，溶解时间为3min，第四次加入0.3g，溶解时间为5min，第五次加入0.2g，溶解时间为5min，第六次加入0.1g，溶解时间为8min，第七次加入0.05g，溶解时间为15min，第八次加入0.05g，溶解时间为30min，二氯化汞粉末未完全溶解，二氯化汞粉停止加入；向该碘化钾溶液中逐滴滴加二氯化汞饱和溶液，直至碘化钾溶液中出现少量朱红色沉淀不再溶解，停止滴加，形成二氯化汞和碘化钾的混合液；

[0042] 在搅拌条件下，将冷却的氢氧化钾溶液加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中，并加入不含氨离子水稀释至100ml，于暗处静置24h，取上清液为纳氏试剂，贮于聚乙烯瓶内，用橡皮塞或聚乙烯盖子封盖保存；

[0043] 步骤二、优化酒石酸钾钠溶液

[0044] 称取50.0g酒石酸钾钠溶于100ml水中，加热煮沸约20分钟，冷却至室温后加入不含氨离子水稀释至100ml，滴入5ml步骤一中制成的纳氏试剂，获得质量浓度为50%酒石酸钾钠溶液，该步骤对酒石酸钾钠溶液做了进一步的矫正，矫正后的酒石酸钾钠溶液能够确保掩蔽效果，最大限度的保证了检测氨氮含量时的抗干扰能力；

[0045] 步骤三、在比色管中配置氨氮溶液获得氨氮标准系列

[0046] 在7个50ml比色管中，分别加入0ml、0.5ml、1.0ml、3.0ml、5.0ml、7.0ml和10.0ml氨氮质量浓度为10μg/ml的氨氮标准工作溶液，7个比色管均加水至标线，对应的氨氮质量浓

度分别为0.00mg/L,0.2mg/L,0.6mg/L,1.00mg/L,1.40mg/L和2.00mg/L,获得氨氮标准系列;

[0047] 步骤四、绘制校准曲线

[0048] 分别向氨氮标准系列的7个比色管中加入1.0ml本发明优化后的酒石酸钾钠溶液,摇匀,再加入步骤一中优选出符合国家标准要求的纳氏试剂1.0ml,摇匀,室温下放置10min,在波长420nm下,用20mm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L15-L22。

[0049]

分析方法	氨氮标准系列浓度							标准曲线	
	0	0.1	0.2	0.6	1.0	1.4	2.0		
L15吸光度	0.00 9	0.04 0	0.07 9	0.23 0	0.37 3	0.52 6	0.73 1	C=2.742A-0.0216	R=0.999 7
L16吸光度	0.01 1	0.04 4	0.08 4	0.23 0	0.38 0	0.52 6	0.73 9	C=2.732A-0.0289	R=0.999 9
L17吸光度	0.01 0	0.04 0	0.08 1	0.22 7	0.37 7	0.52 3	0.73 7	C=2.7311A-0.021	R=0.999 9

[0050]

L18吸光度	0.01 1	0.04 8	0.08 4	0.22 7	0.38 3	0.52 3	0.73 9	C=2.7393A-0.031	R=0.999 9
L19吸光度	0.01 1	0.04 2	0.07 9	0.23 0	0.37 0	0.51 8	0.74 7	C=2.715A-0.018	R=0.999 9
L20吸光度	0.01 0	0.04 0	0.08 2	0.23 1	0.38 3	0.54 1	0.75 9	C=2.649A-0.018	R=0.999 9
L21吸光度	0.00 6	0.04 6	0.07 6	0.23 5	0.38 4	0.54 6	0.74 5	C=2.6691A-0.015	R=0.999 1
L22吸光度	0.01 0	0.04 1	0.07 8	0.23 8	0.39 0	0.52 9	0.76 1	C=2.6526A-0.018	R=0.999 7
L23吸光度	0.01 0	0.03 7	0.07 7	0.23 0	0.38 8	0.53 4	0.74 9	C=2.6687A-0.014	R=0.999 6
L24吸光度	0.01 1	0.05 5	0.09 0	0.23 3	0.37 3	0.53 0	0.73 6	C=2.765A-0.045	R=0.999 8

[0051] 实施例三中在测定废水中氨氮时,用 HgCl_2 配制纳氏试剂无沉淀产生,测定结果准确度和精密度都较高,可以用于控制分析。通过三种实施方案的对两种纳氏试剂的含汞量作一比较,配制400m HgCl_2 法纳氏试剂约需 HgCl_2 82g,经计算15m该纳氏试剂含汞量为0.0227g,而配制100ml HgI_2 法纳氏试剂约需 HgI_2 100g,15ml该纳氏试剂含汞量为0.0662g,后者是前者的25倍.综合以上大量实验证明,考虑环保要求,降低汞含量的检测方法;KI、KOH和 HgCl_2 配制纳氏试剂和优化后的酒石酸钾钠溶液检测氨氮,既保障低含量汞,又能快速简便检测。

[0052] 空白吸光度分别用 HgCl_2 法纳氏试剂和 HgI_2 法纳氏试剂进行空白试验,2支/d,连续测定3d, HgCl_2 法纳氏试剂与校正后的酒石酸钾钠进行空白试验,2支/d,连续测定5d, HgCl_2 法纳氏试剂空白吸光度在0.012~0.028波动; HgI_2 法纳氏试剂的空白吸光度在0.038~0.045波动; HgCl_2 法纳氏试剂和校正后的酒石酸钾钠测得空白吸光度在0.006~0.011波动.因此用 HgCl_2 与校正后酒石酸钾钠法纳氏试剂制作的校准曲线灵敏度较高。

[0053] 注意事项:由实验和讨论可知,纳氏试剂光度法测定氨氮应注意和解决6种常见问题:(1)应注意主要试剂性状,选购合格试剂。(2)试剂的正确配制决定着方法灵敏度,特别要注意理解纳氏试剂配制原理,正确掌握纳氏试剂配制要领。(3)降低空白实验值可提高实

验精密度,对实验用水、试剂空白和过滤滤纸要注意检查。