

## 检测分析

# 靛酚蓝分光光度法测定高浓度氨氮的低吸光度反常分析

吴宁安, 王瑞瑞, 刘金利, 房维洁, 杜川

(清华大学天津高端装备研究院, 天津 300304)

[摘要] 目前靛酚蓝分光光度法的研究与应用多集中于氨浓度 $1\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 左右的测试,而实际生产活动中,涉及氨氮生产、氨氮固废处理的场所氨氮浓度较高,使用该方法测试时易存在检测误差。本文采用靛酚蓝分光光度法测定不同氨浓度溶液的氨氮吸光度,发现在 $0\sim 100.00\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的氨浓度范围内,吸光度先增加后降低;当氨浓度为 $0\sim 1.00\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,氨含量与吸光度呈线性正相关;当氨浓度为 $0\sim 3.00\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,氨含量与吸光度呈线性正相关,曲线斜率降低;当氨浓度为 $3.00\sim 7.00\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,氨含量与吸光度仍呈正相关,但斜率进一步降低;当氨浓度为 $7.00\sim 100.00\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,氨含量与吸光度呈负相关,且随着氨浓度的增加,氨反应量出现降低现象;进一步,发现 $100.00\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 高氨浓度时氨反应量甚至低于氨浓度为 $0.50\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 时。通过进行分析和试验研究,推测出上述反常现象原因:当氨浓度过高时,亚硝基铁氰化钠一方面会使反应转化率降低,另一方面,过量的氰胺可能会与亚硝基铁氰化钠的氰基发生化学反应,导致催化剂失活,进而影响催化反应活性。

[关键词] 氨氮检测; 高浓度氨氮; 靛酚蓝分光光度法; 氨浓度; 吸光度; 亚硝基铁氰化钠; 催化反应

[中图分类号] TF03 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0054-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.008

## 0 引言

1918年,德国化学家弗里茨·哈伯使用氮气和氢气的混合气体为原料,在高温、高压和催化剂存在条件下合成了氨气,在BASF公司的工程师博施的协作下,实现了氨气的工业化生产,这种人工固氮技术被后世称之为哈伯-博施法<sup>[1]</sup>。氮肥的大量使用大大提升了农作物的产量,有效缓解了人口激增导

致的粮食危机<sup>[2]</sup>。此外,氨气作为化工原料,广泛应用于硝酸、铵盐等产品的合成<sup>[3]</sup>,同时,还被应用于储氢材料、清洁燃料和冷冻液等行业<sup>[1]</sup>。然而,氨氮和铵盐极易溶于水中,侵入环境水体中的高浓度氨氮和铵盐可导致水体富营养化,致使藻类等浮游生物大量繁殖,进而死亡的浮游生物不断被好氧菌和厌氧菌分解,消耗水中的溶解氧,产生恶臭物质,严重破坏了水生生态系统<sup>[4]</sup>。同时,水体中的铵盐可被氧化成硝酸盐和亚硝酸盐,这2种致癌物会对人的身体健康造成严重影响。另外,氨气具有强烈的刺激性气味,仅仅 $0.05\%\sim 0.1\%$ 体积分浓度的氨气就会灼伤人的眼睛、皮肤,危害人的呼吸系统<sup>[5]</sup>。

氨氮和铵盐的控制和检测受到了人们广泛的关注,包括中国、英国、美国、澳大利亚在内的众多国家制定了针对氨氮和铵盐排放的相关标准。其中,相关的检测方法包括靛酚蓝分光光度法<sup>[6]</sup>、纳氏试剂

[收稿日期] 2022-09-26

[作者简介] 吴宁安,男,工程师,硕士,主要研究方向为室内空气治理,工业废气、污水处理。

[通信作者] 杜川,男,副高级工程师,博士。

[基金项目] 国家重点研发计划课题“废树脂粉末协同干膜废料复合材料化技术”(2018YFC1902502)。

[引用格式] 吴宁安,王瑞瑞,刘金利,等. 靛酚蓝分光光度法测定高浓度氨氮的低吸光度反常分析[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(6):54-59,102.

分光光度法<sup>[7]</sup>、荧光分析法<sup>[8]</sup>、离子选择电极法<sup>[9]</sup>、气敏电极法<sup>[4]</sup>、离子色谱法<sup>[10]</sup>、生物酶检测法<sup>[11]</sup>等。分光光度法以其低廉的检测成本、便捷的操作流程而得到广泛应用,其中以靛酚蓝分光光度法和纳氏试剂分光光度法最为常见。纳氏试剂分光光度法利用纳氏试剂与氨溶液发生化学反应生成黄色化合物,这种黄色化合物溶液的吸光度与氨浓度成正比<sup>[7]</sup>。纳氏试剂分光光度法具有操作简便,快捷等优点,但是纳氏试剂分光光度法在检测过程中使用了剧毒物质  $\text{HgCl}_2$  或  $\text{HgI}_2$ , 存在安全风险,因此纳氏试剂分光光度法的应用受到了一定程度的限制<sup>[12]</sup>。

1859年, Berthelot 等<sup>[13]</sup>将氨、苯酚和次氯酸盐相混合发生了化学反应,生成了一种蓝绿色化合物。在此 Berthelot 反应过程中,氨在碱性条件下与次氯酸盐反应生成氯胺,然后氯胺与苯酚反应生成蓝绿色化合物,生成化合物的色度与氨的浓度成正比<sup>[4]</sup>,可据此用来检测氨氮成分。但是由于苯酚有很强的毒性,人们使用水杨酸、百里香酚、1-萘酚、愈创木酚和邻氯苯酚等进行了替换,其中以水杨酸的应用较为广泛。另外, Berthelot 反应耗时较长,人们在此反应体系中加入亚硝基铁氰化钠作为催化剂,极大地加快了反应速率<sup>[14]</sup>。靛酚蓝分光光度法是基于 Berthelot 反应而建立的检测氨氮和铵盐的基本方法,被广泛应用于水和空气中氨氮和铵盐的检测<sup>[13]</sup>。然而,目前靛酚蓝分光光度法的研究与应用多集中于配制成氨浓度低于  $1 \mu\text{g/mL}$  的溶液进行测试<sup>[6-7, 15-16]</sup>,而在实际生产活动中,特别是涉及氨氮生产、氨氮固废处理的场所,氨氮浓度较高,使用靛酚蓝分光光度法测试时易存在检测误差,因此,针对高浓度氨氮溶液的靛酚蓝分光光度法进行检测分析对于实际生产活动具有一定的参考价值。本文使用靛酚蓝分光光度法对配制的一系列不同氨浓度 ( $0.05 \sim 100 \mu\text{g/mL}$ ) 溶液进行吸光度测试,发现了高氨浓度情况下的低吸光度反常现象,并进行了分析研究,同时对此催化反应机理进行了推测。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

试验仪器:紫外可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司;分析天平, Mettler Toledo; pH 计,上海仪电科学仪器有限公司;1.5立方密封舱,天津中科锦析科技有限公司;空气采样器,盐城市紫光电子

仪器有限公司。

试剂:硫酸,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;水杨酸,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;柠檬酸钠,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;亚硝基铁氰化钠,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;氨水,分析纯,25%~28%,上海麦克林生化科技有限公司;氯化铵,优级纯,福晨(天津)化学试剂有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 标准曲线的绘制

按照 GB/T 18204.2—2014<sup>[6]</sup> 配制吸收液 ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.005 \text{ mol/L}$ )、水杨酸溶液 ( $50 \text{ g/L}$ )、亚硝基铁氰化钠溶液 ( $10 \text{ g/L}$ )、次氯酸钠溶液 ( $0.05 \text{ mol/L}$ )、氨标准溶液 ( $1.00 \text{ mg/L}$ ),然后分别吸取  $0.00$ 、 $0.50 \text{ mL}$ 、 $1.00 \text{ mL}$ 、 $3.00 \text{ mL}$ 、 $5.00 \text{ mL}$ 、 $7.00 \text{ mL}$  和  $10.00 \text{ mL}$  氨标准溶液于具塞比色管中,加吸收液至  $10 \text{ mL}$ ,各具塞比色管中氨浓度分别为: $0$ 、 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.30 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.50 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.70 \mu\text{g/mL}$  和  $1.00 \mu\text{g/mL}$ ,即氨含量分别为: $0$ 、 $0.50 \mu\text{g}$ 、 $1.00 \mu\text{g}$ 、 $3.00 \mu\text{g}$ 、 $5.00 \mu\text{g}$ 、 $7.00 \mu\text{g}$  和  $10.00 \mu\text{g}$ 。然后分别加入  $0.5 \text{ mL}$  水杨酸溶液、 $0.1 \text{ mL}$  亚硝基铁氰化钠溶液和  $0.1 \text{ mL}$  次氯酸钠溶液,混匀后室温放置  $60 \text{ min}$ ,使用  $10 \text{ mm}$  比色皿,在  $697.5 \text{ nm}$  处,使用纯水作为参比,测定各具塞比色管中溶液的吸光度。然后以氨含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

#### 1.2.2 样品测定

将一定量的氯化铵经过  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥  $60 \text{ min}$ ,称取  $3.142 \text{ g}$ ,使用少量纯水溶解后倒入  $100 \text{ mL}$  容量瓶中,然后使用吸收液稀释至刻度,此溶液氨浓度为  $10.00 \text{ mg/mL}$ ,然后用吸收液将其稀释成氨含量  $100.00 \mu\text{g/mL}$  的溶液。进一步,将溶液用吸收液稀释成氨浓度范围为  $3.00 \sim 100.00 \mu\text{g/mL}$  的溶液。分别取  $10.00 \text{ mL}$  氨溶液倒入各具塞比色管中,在其中分别加入水杨酸溶液  $0.50 \text{ mL}$  或  $1.00 \text{ mL}$ 、亚硝基铁氰化钠溶液  $0.10 \sim 0.50 \text{ mL}$ 、次氯酸钠溶液  $0.10 \text{ mL}$  或  $0.20 \text{ mL}$ 。将各溶液混匀后室温放置  $60 \text{ min}$ ,使用  $10 \text{ mm}$  比色皿,在  $697.5 \text{ nm}$  处,使用纯水作为参比,测定各具塞比色管中溶液的吸光度,然后使用标准曲线计算氨反应量。使用 pH 计测试溶液的 pH 值。

分别称取 3.50 g 氨水倒入 500 mL 烧杯中,用纯水稀释至 100 mL,然后将绑有医用脱脂纱布的玻璃棒直立放入烧杯中,再将烧杯放入 1.5 立方密封舱中,开启风扇搅拌 60 s 后关闭风扇,密封放置 24 h。使用装有 10.00 mL 吸收液的气泡吸收管,以 0.5 L/min 的抽气速率采样 0.25 ~ 2.00 L,使用靛酚蓝分光光度法检测溶液吸光度,再使用标准曲线计算氨反应量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线的绘制

图 1 为氨含量-吸光度关系图,从图中可以看出在氨含量 0 ~ 1 000.00 μg 时,即在 0 ~ 100.00 μg/mL 的氨浓度范围内,随着氨含量的增加,吸光度先增加后降低。当具塞比色皿中氨含量为 0 ~ 10.00 μg 时,即氨浓度在 0 ~ 1.00 μg/mL 范围内,氨含量与吸光度呈线性正相关,标准曲线斜率为 0.082 77(标准曲线:  $y = 0.082\ 77x + 0.029\ 83$ ),符合 GB/T 18204.2—2014 中规定的标准曲线斜率范围 ( $0.008\ 1 \pm 0.003$ )<sup>[6,17]</sup>,此曲线的吸光度与靛酚蓝浓度即氨反应量有关,因此可用此标准曲线计算各氨浓度下的氨反应率;当具塞比色皿中氨含量为 0 ~ 30.00 μg 时,即氨浓度在 0 ~ 3.00 μg/mL 范围内,即氨含量与吸光度仍然呈线性正相关,标准曲线斜率有所降低,为 0.076 45,与 GB/T 18204.2—2014 中规定的标准曲线斜率范围 ( $0.008\ 1 \pm 0.003$ ) 较为接近。因此当氨浓度在 0 ~ 3.00 μg/mL 范围内时,可认为氨已经基本完全反应生成靛酚蓝。

当具塞比色皿中氨含量为 30.00 ~ 70.00 μg,即氨浓度为 3.00 ~ 7.00 μg/mL 时,氨含量与吸光度仍呈正相关,但斜率进一步降低,为 0.028 0,这表明溶液中的氨未反应完全。当具塞比色皿中氨含量为 70.00 ~ 1 000.00 μg,即氨浓度为 7.00 ~ 100.00 μg/mL 时,氨含量与吸光度呈负相关。即其他条件不变的情况下,随着氨含量的增加,氨反应量不但没有增加或者保持不变,反而出现反常的降低现象。甚至当氨浓度为 100.00 μg/mL 时的吸光度(0.388)低于氨浓度为 0.5 μg/mL 时的吸光度(0.429),这表明高浓度的氨溶液中氨的反应受到了抑制。

图 2 为 10 μg/mL 和 100 μg/mL 氨浓度时的氨反应率对比图,从图中可以看出在第 1 h 时,10 μg/mL 氨溶液的氨反应率为 31.7%,即当具塞比

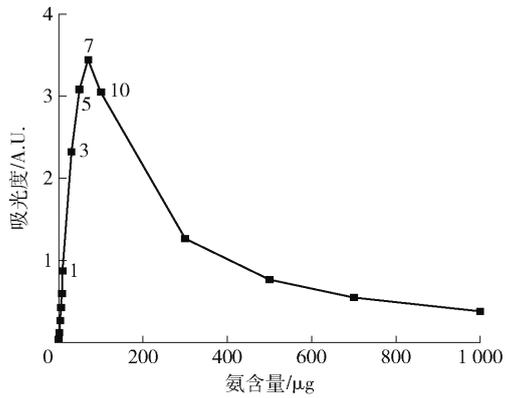


图 1 氨含量-吸光度关系

Fig. 1 The relationship diagram of ammonia-absorbance

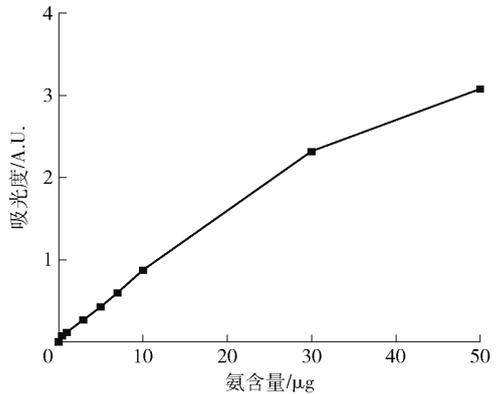


图 2 10 μg/mL 和 100 μg/mL 氨溶液的氨反应率对比

Fig. 2 Comparison of ammonia reaction rates of 10 μg/mL and 100 μg/mL ammonia solutions

色皿中氨含量为 100 μg 时,氨反应量为 31.7 μg。而 100 μg/mL 氨溶液的氨反应率为 0.433%,即当具塞比色皿中氨含量为 1 000 μg 时,氨反应量为

4.33  $\mu\text{g}$ , 远低于 10  $\text{g}/\text{mL}$  氨溶液的反应量。表明 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氨溶液的氨反应速率降低, 氨反应受到抑制。10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氨溶液随着反应时间的延长, 其氨反应率也随之增加, 第 5 h 相对于第 1 h 时的氨反应量增加率分别为 14.3%、89.3%, 表明 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  高浓度氨溶液在第 1 h 时氨反应受到抑制的程度要高于 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的氨溶液。高浓度氨溶液的氨反应受到抑制的原因可能是氨过多加入对水杨酸、亚硝基铁氰化钠、次氯酸钠或者 pH 值产生了影响。

## 2.2 不同条件下的氨反应率

图 3 为不同条件下 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氨溶液的氨反应率、pH 值关系对比图。图中样品水杨酸 + 亚硝基铁氰化钠 + 次氯酸钠添加量分别为 1<sup>#</sup>: 0.5 mL + 0.1 mL + 0.1 mL; 2<sup>#</sup>: 1.0 mL + 0.1 mL + 0.1 mL; 3<sup>#</sup>: 0.5 mL + 0.2 mL + 0.1 mL; 4<sup>#</sup>: 0.5 mL + 0.1 mL + 0.2 mL; 5<sup>#</sup>: 1.0 mL + 0.2 mL + 0.1 mL; 6<sup>#</sup>: 0.5 mL + 0.2 mL + 0.2 mL; 7<sup>#</sup>: 1.0 mL + 0.1 mL + 0.2 mL; 8<sup>#</sup>: 1.0 mL + 0.2 mL + 0.2 mL。

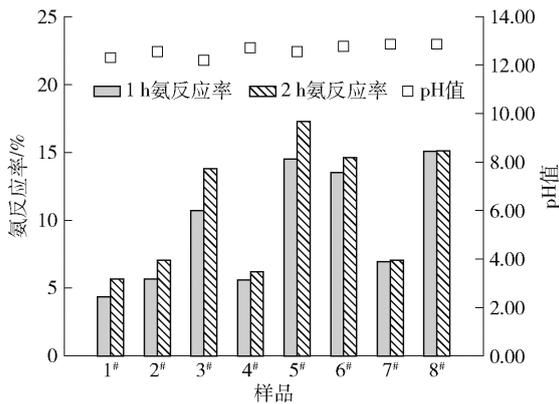


图 3 不同条件 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氨溶液的氨反应率、pH 值关系对比

Fig. 3 Comparison of ammonia reaction rate and pH of 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ammonia solution under different conditions

从图 3 可以看出, 各不同条件下 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氨溶液的 pH 值在 12.50 左右, 而在氨浓度为 1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时的 pH 值为 12.53, 各浓度溶液体系的 pH 值基本相同, 可见 pH 值对此低吸光度反常现象的影响较小。

当水杨酸添加量分别为 0.5 mL、1.0 mL, 亚硝基铁氰化钠 + 次氯酸钠的添加量分别取 0.1 mL +

0.1 mL、0.2 mL + 0.1 mL、0.1 mL + 0.2 mL、0.2 mL + 0.2 mL 时, 氨反应量增加率分别为: 31.6%、35.6%、24.7%、11.4%, 平均增加率为 25.8%。当亚硝基铁氰化钠添加量分别为 0.1 mL、0.2 mL, 水杨酸 + 次氯酸钠的添加量分别取 0.5 mL + 0.1 mL、1.0 mL + 0.1 mL、0.5 mL + 0.2 mL、1.0 mL + 0.2 mL 时, 氨反应量增加率分别为: 147.5%、155.1%、141.9%、116.1%, 平均增加率为 140.2%。当次氯酸钠添加量分别为 0.1 mL、0.2 mL, 水杨酸 + 亚硝基铁氰化钠添加量分别取 0.5 mL + 0.1 mL、1.0 mL + 0.1 mL、0.5 mL + 0.2 mL、1.0 mL + 0.2 mL 时, 氨反应量增加率分别为: 29.1%、22.4%、26.2%、3.7%, 平均增加率为 20.4%。可见亚硝基铁氰化钠对氨反应率的影响最大, 其次为水杨酸, 然后是次氯酸钠。

图 3 中 1<sup>#</sup> ~ 8<sup>#</sup> 溶液第 2 h 相对于第 1 h 时氨反应量增加率分别为: 31.3%、24.0%、28.7%、11.3%、19.0%、8.0%、1.5%、0.3%。根据以上可推断当氨浓度在 100.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时, 氨未反应完全, 反应受到抑制, 导致此范围的曲线斜率呈负值。

图 4 为不同亚硝基铁氰化钠添加量的 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氨溶液的氨反应率对比图。保持水杨酸和次氯酸钠添加量不变, 分别为 0.5 mL 和 0.1 mL, 1<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 亚硝基铁氰化钠添加量分别为 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL 和 0.5 mL。

从图 4 可以看出, 随着亚硝基铁氰化钠添加量的增加, 相同时间内氨反应率也随之增加, 第 1 h 时, 相对于 1<sup>#</sup>, 样品 2<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 氨反应量增加率分别为 147.5%、414.8%、558.5% 和 711.6%。1<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 样品均随着反应时间的增加氨反应率增加, 第 5 h 相对于第 1 h 时氨反应量增加率分别为 89.3%、83.4%、50.8%、42.5% 和 28.3%。可见随着亚硝基铁氰化钠添加量的增加, 氨反应率大幅度增加, 与图 3 结论相符, 这表明随着亚硝基铁氰化钠添加量的增加, 高浓度氨对亚硝基铁氰化钠的抑制作用降低。

## 2.3 1.5 立方舱测试

图 5 为 1.5 立方舱采样溶液-吸光度与标准曲线的对比图, 共采样 4 组, 图中从左到右采样体积分别为 0.25 L、0.50 L、1 L 和 2 L。从图中可以看出随着采样量的增加, 吸光度先增加后降低。其中, 采样 0.25 L 和 0.50 L 时的吸收液吸光度分别为 1.984 和 3.680, 对应于 0 ~ 7.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准曲线氨浓度

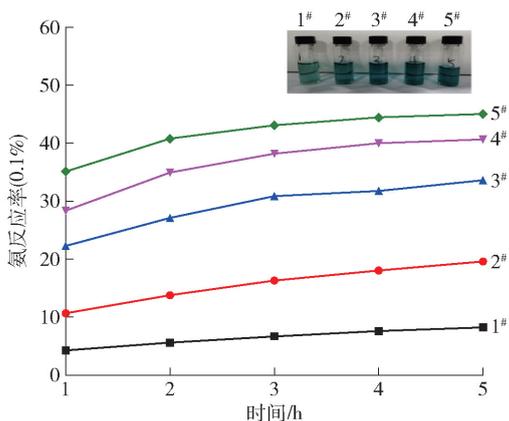


图4 不同亚硝基铁氰化钠添加量的 100 μg/mL 氨溶液的氨反应率对比

Fig. 4 Comparison of ammonia reaction rates of 100 μg/mL ammonia solution with different amounts of sodium nitroprusside

范围内的吸光度;而采样 0.25 L 吸收液吸光度对应于 0 ~ 3.00 μg/mL 标准曲线氨浓度范围内。表明采样 0.25 L 时,溶液中的氨完全反应,计算溶液中的氨浓度为 2.53 μg/mL,即具塞比色皿中氨含量为 25.3 μg。因此,采样 0.50 L、1 L 和 2 L 时吸收液的氨浓度为 5.06 μg/mL、10.12 μg/mL 和 20.24 μg/mL,检测吸光度分别为 3.680、3.50 和 1.885。这 4 个点的吸光度与标准曲线相吻合,再次验证前文所述结论。

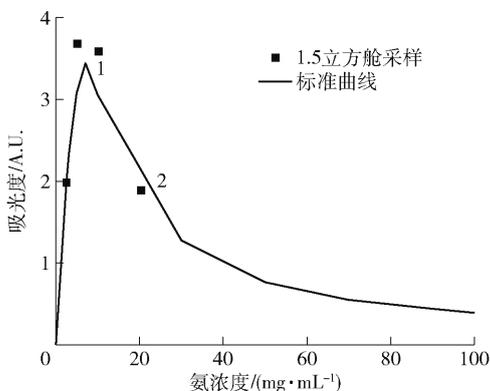


图5 采样溶液吸光度与标准曲线对比

Fig. 5 Comparison of the sample solution absorbance and the standard curve comparison diagram

2.4 机理推测

根据上文,对高浓度氨溶液中的催化反应机理

进行了推测,如图 6 所示,首先,氨与次氯酸钠反应生成氯胺,然后氯胺与水杨酸反应生成氨基水杨酸,进而发生异构化反应生成醌亚胺。正常情况下,醌亚胺在亚硝基铁氰化钠的催化作用下,在碱性条件下,与水杨酸反应生成靛酚蓝<sup>[15,18]</sup>。但是当氨浓度过高时,一方面会使反应转化率降低,另一方面,过量的氯胺可能会与亚硝基铁氰化钠的氰基发生化学反应,导致催化剂失活,进而影响催化反应活性。

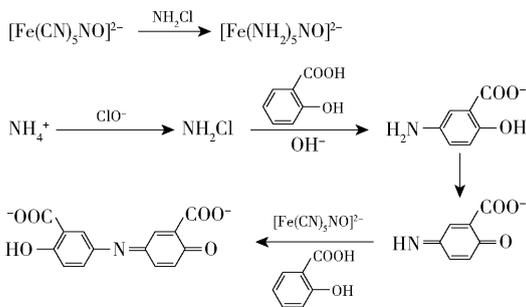


图6 催化反应机理

Fig. 6 Catalytic reaction mechanism

3 结论

本文使用靛酚蓝分光光度法对配制的一系列不同氨浓度的溶液(0.05 ~ 100 μg/mL)进行吸光度测试,发现了高浓度情况下的低吸光度反常现象,并进行了分析研究,得出以下结论。

1) 使用靛酚蓝分光光度法测定氨氮吸光度,发现在 0 ~ 100.00 μg/mL 的氨浓度范围内,吸光度先增加后降低。当氨浓度为 0 ~ 1.00 μg/mL 时,氨含量与吸光度呈线型正相关,标准曲线斜率为 0.082 77;当氨浓度为 0 ~ 3.00 μg/mL 时,氨含量与吸光度呈线型正相关,曲线斜率降低,为 0.076 45;当氨浓度为 3.00 ~ 7.00 μg/mL 时,氨含量与吸光度仍呈正相关,但斜率进一步降低,为 0.028 00;当氨浓度 7.00 ~ 100.00 μg/mL 时,氨含量与吸光度呈负相关,斜率为 -0.003 24,即其他条件不变的情况下,随着氨浓度的增加,氨反应量出现降低现象。

2) 发现 100.00 μg/mL 高氨浓度时氨反应量低于氨浓度为 0.50 μg/mL 时氨反应量。通过对这种反常现象研究发现,亚硝基铁氰化钠对于氨反应效率具有较大的影响,其次是水杨酸,然后是次氯酸钠。其他条件保持一致,亚硝基铁氰化钠添加量增加一倍,氨平均反应量增加 140.2%。

3) 对此催化反应机理进行推测, 当氨浓度过高时, 一方面会使反应转化率降低, 另一方面, 过量的氯胺可能会与亚硝基铁氰化钠的氰基发生化学反应, 导致催化剂失活, 进而影响催化反应活性。

#### [参考文献]

- [1] WANG L, XIA M K, WANG H, et al. Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery[J]. *Joul*, 2018, 2: 1-20.
- [2] SERVICE R F. New recipe produces ammonia from air, water, and sunlight[J]. *Science*, 2014, 345: 610.
- [3] 慎毓健, 李秀媛, 闫冰娜. 靛酚蓝分光光度法测定公共场所空气中氨的不确定度评定[J]. *黑龙江环境通报*, 2015, 39(3): 31-34.
- SHEN Yongjian, LI Xiuyuan, YAN Bingna. Uncertainty evaluation of determination of ammonia in the air in public places with indophenol blue spectrophotometric[J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2015, 39(3): 31-34.
- [4] LI D L, XU X B, LI Z et al. Detection methods of ammonia nitrogen in water: a review [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127: 115890.
- [5] HAN B, BUTTERLY C, ZHANG W et al. Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 283: 124611-124681.
- [6] 中国国家标准化管理委员会. 公共场所卫生检验方法第2部分: 化学污染物: GB/T 18204.2—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- The China National Standardization Management Committee. Examination methods for public places-part 2: chemical pollutants: GB/T 18204.2—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality Determination of ammonia nitrogen: Nessler's reagent spectrophotometry: HJ 535—2009[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.
- [8] MARC R. Fluorescence reaction for amino acids [J]. *Anal. Chem.*, 1971, 43: 880-882.
- [9] WEN Y Z, MAO Y F, KANG Z F, et al. Application of an ammonium ion-selective electrode for the real-time measurement of ammonia nitrogen based on pH and temperature compensation[J]. *Measurement*, 2019, 137: 98-101.
- [10] NIEDZIELSKI P, KURZYCA I, SIEPAK J. A new tool for inorganic nitrogen speciation study: simultaneous determination of

ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 577(2): 220-224.

- [11] 柳畅先, 华崇理, 孙小梅. 水中氨氮的酶法测定[J]. *分析化学*, 1999, 27(6): 712-714.
- LIU Changxian, HUA Chongli, SUN Xiaomei. Enzymatic determination of ammonia nitrogen in water[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 27(6): 712-714.
- [12] 顾金凤, 凌芳, 曹丽丽, 等. 水样中氨氮分析方法的研究[J]. *化学试剂*, 2015, 37(5): 420-424.
- GU Jinfeng, LIN Fang, CAO Lili, et al. Analysis method of ammonia nitrogen in water[J]. *Chemical Reagents*, 2015, 37(5): 420-424.
- [13] COGAN D, CLEARY J, FAY C, et al. The development of an autonomous sensing platform for the monitoring of ammonia in water using a simplified Berthelot method [J]. *Anal. Methods*, 2014, 6: 7606-7614.
- [14] WU D, ZHOU S R, LIU Y. Study on rapid detection method of ammonia nitrogen in aquatic environment [J]. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2015, 34: 429-432.
- [15] 杨凯, 李秀芳. 水杨酸-次氯酸盐法测量氨氮时 pH 对氨氮在线监测仪测量结果的影响 [J]. *中国环境监测*, 2013, 29(3): 123-127.
- YANG Kai, LI Xiufang. The influence of pH value in the measuring results of ammonia nitrogen online monitoring instruments with method of salicylic acid-hypochlorite [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(3): 123-127.
- [16] PAI S C, TSAU Y J, YANG T I. pH and buffering capacity problems involved in the determination of ammonia in saline water using the indophenol blue spectrophotometric method [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 434: 209-216.
- [17] 张文生. 室内空气中氨的靛酚蓝分光光度法检测的质量控制 [J]. *质量检测*, 2005, 1: 12-13.
- ZHANG Wensheng. Quality control of ammonia density determination in indoor air with indophenol blue photometric method [J]. *Quality Test*, 2005, 1: 12-13.
- [18] 侯书平, 赵明辉, 孟波, 等. 靛酚蓝分光光度法测定空气中氨含量不确定度评定 [J]. *计量与测试技术*, 2014, 41(9): 71-72.
- HOU Shuping, ZHAO Minghui, MENG Bo, et al. Spectrophotometric determination of ammonia in air of uncertainty evaluation in divided indophenol blue [J]. *Metrology & Measurement Technique*, 2014, 41(9): 71-72.

## Analysis on the abnormal performance of low absorbance in detection of high-concentration ammonia nitrogen by spectrophotometric IPB method

WU Ning-an, WANG Rui-rui, LIU Jin-li, FANG Wei-jie, DU Chuan

(Tianjin Research Institute for Advanced Equipment, Tsinghua University, Tianjin 300304, China)

**Abstract:** The current research and application of Spectrophotometric IPB method is mainly focused on the (下转第 102 页)