

地表水中总氮的两种测定方法的比对试验

Comparative Experimental Study on Two Methods

for Determination of Total Nitrogen in Surface Water

朱昕怡 (江苏省苏州环境监测中心, 江苏 苏州 215000)

Zhu Xinyi(Suzhou Environment Monitoring Central of Jiangsu, Jiangsu Suzhou 215000)

摘要: 使用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ636-2012) 和连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 (HJ667-2013) 2 种方法对地表水中总氮进行比对分析测试, 从空白值、明码标样、精密度、实际样品及加标回收等多角度进行了 2 种方法的比较, 结果表明: 当地表水较清澈, 即水中所含颗粒物较少时, 连续流动法的检测结果与碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法的结果相近, 当地表水较浑浊, 即水中颗粒物较多时, 碱性过硫酸钾消解法的值略高于连续流动法, 在实际工作中进行地表水总氮测定时, 建议根据样品性状合理选择检测方法。但由于连续流动法分析速度快, 效率高, 建议在样品数量大时, 可优先选择使用连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 (HJ667-2013) 进行分析。

关键词: 地表水; 总氮; 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法; 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法

Abstract: By comparing the total nitrogen in surface water by Potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method(HJ636-2012)and flow injection analysis(FIA)and N-(1-naphthyl)ethylene diamine dihydrochloride spectrophotometry (HJ667-2013), this paper compares these two methods by blank value, clear the prototype, precision, actual sample and standard recovery. The results indicate that when the local surface water is clear, which means that the water contains fewer particles, the result of the flow injection analysis N- ethylene diamine hydrochloride spectrophotometry is similar to the result of alkaline potassium persulfate digestion ultraviolet spectrophotometry. When the local surface water is turbid, which the water contains more particles, the value of the Potassium persulfate digestion method is slightly higher than that of the flow injection method. While measuring total nitrogen in surface water in practical work, it is recommended to select a reasonable detection method based on the properties of the sample. However, due to the fast analysis speed and high efficiency of the flow injection, it is recommended to use flow injection N- ethylene diamine hydrochloride spectrophotometry (HJ667-2013) for analysis while dealing with large quantities of samples.

Keywords: surface water; total nitrogen; Flow injection method; Potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method

1 背景

总氮包含了水中各种形态的无机和有机氮。包括 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 等无机氮和蛋白质、有机胺等有机氮。水中总氮的含量常被用来衡量水体受营养物质污染的程度, 是各监测站地表水监测的常规五项指标之一。目前地表水中总氮的测定方法包括碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ636-2012) 和连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 (HJ667-2013) 两种方法应用较为普遍。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法实验原理

在 120~124℃ 下, 碱性过硫酸钾溶液使水体中含氮化合物的氮转化为硝酸盐, 在紫外分光光度下于波长

220nm 和 275nm 处, 分别测出吸光度 A_{220} 、 A_{275} 测出吸光度 A_0 :

$$A_0 = A_{220} - 2A_{275}$$

按 A_0 的值查出校准曲线并计算总氮 (以 NO_3^- -N 计) 含量。

2.1.2 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法实验原理

水样与硼酸缓冲溶液混合, 与过硫酸钾反应, 经紫外消解, 经镉柱将生成的硝酸根离子还原为亚硝酸根离子。亚硝酸根离子与盐酸萘乙二胺反应生成紫红色化合物, 此化合物在 540nm 处有最大吸收。

2.2 主要仪器及试剂

2.2.1 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法仪器使用

YamatoSN510C 压力锅、Agilent Cary 60 紫外可见分

光光度计、湘仪高速离心机（型号 TDZ5_WS）。

试剂：

碱性过硫酸钾溶液，称取 40.0g 过硫酸钾溶于 500mL 水中，称取 15g 氢氧化钠溶于 300mL 水中，将氢氧化钠溶液缓慢加入过硫酸钾溶液中并稀释至 1L；盐酸溶液，1+9；总氮标准使用液 10mg/L（购自市售储备液，用新制备去离子水稀释制成）。

2.2.2 连续流动法

本试验使用荷兰 SKALAR 连续流动分析仪，仪器包括自动进样器（配制匀质部件），化学分析单元（即化学反应模块，由多通道蠕动泵、歧管、混合反应圈、紫外消解装置、透析器、镉柱、加热池等组成），监测单元（流动检测池光程为 30mm），数据处理单元。

试剂：

氯化铵缓冲溶液：pH=8.2；

氢氧化钠溶液：

称取 100g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 500mL；

过硫酸钾溶液：

称取 49g 过硫酸钾溶于水中，稀释至 1L（适当加热，便于溶解）；

显色试剂：

量取 100mL 盐酸溶于 100mL 水中，加入 10g 磺胺和 0.5g 盐酸萘乙二胺，定容至 1L 混匀，盛于棕色瓶中。

本实验用水为新鲜制备、电阻率 $> 10M\Omega \cdot cm$ (25℃) 的去离子水。

2.3 绘制曲线

2.3.1 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

选用一组螺旋盖式 25mL 比色管，分别加入总氮标准使用液（10mg/L）0.00, 0.20, 0.50, 1.00, 3.00, 7.00mL。加去离子水稀释至 10mL。加入 5.00mL 碱性过硫酸钾溶液，旋盖扭紧，将比色管放入 YamatoSN510C 压力锅加热，保持温度达 120~124℃持续 30min，经自然放气、保温、冷却至室温取出，加入 1mL 盐酸溶液，定容至 25mL 刻度线，转移至 100mL 离心管中，设置离心机 3500 转 10min 后取出，用 10mm 石英比色皿至紫外分光光度计以去离子水为参比进行比色，在 220nm 与 275nm 处测定吸光度，计算校正吸光度。见表 1。

2.3.2 连续流动 - 盐酸萘乙二胺分光光度法

逐级稀释浓度为 10mg/L 的总氮标准使用液，备至总氮质量浓度分别为：0.00mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、3.00mg/L、4.00mg/L 和 5.00mg/L 共 7 个浓度标准点。试样与试剂在蠕动泵的推动下进入分析模块，混合液在密闭的管路中按特定的顺序和比例混合，经消解、过滤等反应，显色完全后进入检测池。本试验设置仪器取样时间：80s，清洗时间：80s，空气时间：1s。见表 2。

3 试验结果与讨论

3.1 空白试验

见表 3 表 4。

3.2 明码标样、实际样品的比对测试

由于地表水样存在浊度不一的情况，本试验分别取湖泊水（较为清澈）和河水（较浑浊）通过两种方法进行对比试验，结果见表 5、表 6。

通过表 5、表 6 可以看出，湖泊水（清澈）用两种方法测得的总氮结果值相对偏差较小，河流水（浑浊）用两种方法测得的总氮结果值相对偏差较大，但无论使用何种方法，同一水样用两种方法测得的相对偏差均在合理范围内。

3.3 明码标样、实际样品的加标回收比对测试

通过表 5、表 6、表 7 看出当水中颗粒物较少或较小时，两种方法测得的水中总氮含量相差无几，当水中颗粒物较大或较多时，连续流动法测得的值略低于碱性过硫酸钾消解紫外风光光度法所测得的值，考虑由于流动法待测取样量少（约为 15mL），仪器针头一次取样更为稀少（约 1~2mL），且当水中颗粒物较多时易沉淀在试管底部导致针头无法均匀取样，使得流动法测得值偏低。但无论选择何种方法，两种方法的精确度和准确度都较为一致。

4 结语

本试验中，采用连续流动 - 盐酸萘乙二胺分光光度法（HJ667-2013）和碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法均具有较好的精确度和准确度，在地表水较为清澈时，两种检测方法的结果都较为一致；当地表水较为浑浊，流动法针头取样不均，导致测定结果低于传统手工法即碱性过硫酸钾消解法。

由此可见，在实际工作中，要根据地表水的性质选择适当的方法做样品的测定，同时结合实际情况，当样品量巨大，时间紧迫时，推荐使用连续流动法；当对水样结果有较高要求时，更推荐使用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。

参考文献：

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法（第四版）[M]. 北京：中国环境科学出版社, 2018(3).
- [2] 中国环境监测总站编. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书：环境保护部环境监测司 [M]. 北京：中国环境科学出版社, 2017(7).
- [3] HJ 168-2020. 环境监测分析方法标准制定技术导则 [S]. 生态环境部发布, 2020.

作者简介：

朱昕怡（1988-），女，汉族，江苏镇江人，本科，技术员、经济师，主要从事环境监测分析工作。

表1 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法曲线

标准物质量(μg)	0.00	2.00	5.00	10.0	30.0	70.0
吸光度 A220	0.022	0.046	0.078	0.136	0.328	0.699
吸光度 A275	0.005	0.008	0.010	0.009	0.010	0.012
校正吸光度 A0	0.012	0.030	0.058	0.118	0.308	0.675

校准曲线: $y=0.00949x+0.003$, $r=0.9994$

表2 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法

标准使用液浓度(mg/L)	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
测定浓度(mg/L)	0.00	0.52	1.03	2.05	3.06	4.04	4.91

校准曲线: $y=21505.34x+1747.85$, $r=0.9994$

表3 碱性过硫酸钾紫外分光光度法(重复 $n=10$ 次空白试验)

吸光度 A_0	0.012	0.012	0.018	0.015	0.015	0.015	0.015	0.016	0.018	0.020
空白测定结果(mg/L)	0.10	0.10	0.16	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.16	0.18

检出限: 计算结果 MDL=0.02mg/L, 方法检出限: 0.05mg/L (计算结果检出限 0.02mg/L 小于方法检出限 0.05mg/L), 空白试验符合要求。选用计算公式: $MDL=t_{(n-1, 0.99)} * S$, t -自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布值 (单侧), 当 $n=10$, $t_{(n-1, 0.99)}=2.821$; S - n 次平行测定的标准偏差。

表4 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法(重复 10 次空白试验)

空白测定结果(mg/L)	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01
--------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

检出限: 计算结果 $L=0.01\text{mg/L}$, 方法检出限: 0.04mg/L (计算结果检出限 0.02mg/L 小于方法检出限 0.04mg/L), 空白试验符合要求。选用计算公式: $MDL=t_{(n-1, 0.99)} * S$, t -自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布值 (单侧), 当 $n=10$, $t_{(n-1, 0.99)}=2.821$; S - n 次平行测定的标准偏差

注: 两种测定方法中空白试验均符合要求。

表5 两种方法湖泊水比对测试结果(水质较为清澈)

项目	流动法(mg/L)	紫外分光光度法(mg/L)	相对标准偏差(%)
明码标样 A (1.41 \pm 0.09)	1.39	1.43	2.01
水样 1	0.92	0.95	2.26
水样 2	0.56	0.54	2.57
水样 3	0.89	0.90	0.79

表6 两种方法河水比对测试结果(水质较为浑浊)

项目	流动法(mg/L)	紫外分光光度法(mg/L)	相对标准偏差(%)
明码标样 B (3.94 \pm 0.24)	3.92	3.95	0.54
水样 4			
4.55	4.84	4.37	
水样 5			
3.32	3.66	6.89	
水样 6	4.21	4.53	5.18

表7 加标回收率比较

项目	加标回收率(90%~110%)	
	连续流动法(%)	碱性过硫酸钾消解分光光度法(%)
明码标样 A	103	100
明码标样 B	106	101
水样 1	99.0	105
水样 2	101	99.8
水样 3	103	105
水样 4	98.6	104
水样 5	99.0	100
水样 6	102	97.6