

水质总氮的精密度偏性实验分析

周学丽 (南通市经济技术开发区通盛排水有限公司, 江苏 南通 226017)

摘要: 水环境监测实验室内部质量控制及管理的重要方法是精密度偏性实验 (AQC 试验), 对实验样品分组连续多日进行测试, 分析测试结果。根据碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法, 针对污水中的总氮进行 AQC 试验, 分析测定过程中的多种变异因素与回收率, 确认实验室测试结果的准确度及精密度。结果证实, 总氮测定过程线性回归与规定相符; 空白试验结果 0.031mg/L 小于方法规定最低检出浓度 0.05mg/L; 标准样品试验结果在质控范围, 污水样品标准差分析检验结果无显著性差异, 加标回收率为 98.9% 在 90%-110% 范围之内, 全部指标同实验室内部质量控制要求相符合。

关键词: 总氮; 精密度偏性分析; 质量控制

0 引言

改革开放以后, 我国经济高速增长, 工农业现代化程度越来越高, 但水环境污染也愈发严重^[1]。精密度偏性实验指连续几天反复测试一组实验样品, 计算实验结果, 测验实验是否有影响实验结果的偏性存在, 分析检测过程中的各种变异因素, 对实验室测量结果的准确度及精确度进行确认^[2]。总氮是监测地表水水质的重要指标, 且是湖泊、水库富营养化评价的主要参数, 通常水体中总氮浓度至 0.5mg/L 以上^[3]。生产生活废水往水中排放, 水体里各种氮化物含量大量增加, 导致浮游植物茂盛繁殖, 水体出现富营养化状态, 因此水体总氮项目分析监测十分重要^[4]。总氮含量是水样中亚硝酸盐氮及大多数含氮化合物的总和^[5]。根据有关规定^[6], 总氮是每日常规检测项目, 一级 A 准许排放浓度为 15mg/L。本文运用空白试验、截距测验、线性回归、加标回收率试验、检验总标准差等方法, 从实验人员技能水平到实验室环境所用化学试剂与设备仪器性能等方面全面评价影响分析误差的因素, 为加强水环境监测的质量监督、提高监测质量、确保总氮检测数据的可靠提供科学依据。

1 实验部分

1.1 实验原理

超过 60℃ 水溶液里, 过硫酸钾能经分解释放原子态氧及硫酸氢钾, 而硫酸氢钾又分解出氢离子, 氢氧化钠碱性介质能加速分解过程。分离产生原子态氢在 120℃ - 124℃ 条件中, 能让水体里氮元素往硝酸盐转化, 且在此过程中包括有机物能同时被氧化分解。采用紫外分光光度法在波长 220nm 及 275nm 地方, 检验吸光度 A_{220nm} 与 A_{275nm} 按照 $A = A_{220nm} - 2A_{275nm}$ 公式计算出 A, 再按照 A 值查验校准曲线及同计算总氮含量。

分析方法 HJ 636-2012 中 0.050mg/L 是最低检出浓度, 7mg/L 为测定上限。

1.2 实验试剂及仪器

仪器: UV1750 紫外可见分光光度计、配备有 1cm 石英比色皿, LDZX 自动型 -K 型立式自动电热压力蒸汽

灭菌器, BSA 224S 电子天平, 25mL 具塞玻璃磨口比色管, 各类规格烧杯及吸管等。全部器具经计量检定合格, 依据规范要求已清洗干净。

试剂: 试验用水是新鲜去离子水, 电导率值 $< 5.0 \mu S/cm$, 硝酸盐氮标准溶液 (10mg/L), 碱性过硫酸钾溶液, (1+9) 盐酸。全部溶液试剂参照国家标准 (HJ636-2012) 配制而成。

1.3 绘制总氮校准曲线

10 $\mu g/mL$ 是制成硝酸钾的标准使用浓度, 分开选取硝酸钾标准使用溶液 0.00、0.20、0.50、1.00、3.00、7.00mL 至 25mL 具塞磨口玻璃比色管中, 总氮含量为 0.00、2.00、5.00、10.0、30.0、70.0 μg 。经过无氨水稀释为 10.0mL, 往里加入 5.00mL 碱性过硫酸钾溶液, 随后紧塞管口, 绑紧使用纱布及线绳然后来消解, 冷却到室温, 比色管中液体摇晃均匀 2~3 次, 再分别加入 1mL 盐酸溶液, 同使用无氨水稀释到 25mL 刻线。将无氨水作对比, 并用 10mm 石英比色皿分开于波长 220nm 与 275nm 处检测吸光度, 运用校正之后吸光度来绘制校准曲线。

将处理好的水样按照校准曲线的测定步骤进行操作, 根据校准曲线计算总氮含量。

1.4 实验方法

将标准盲样溶液、试剂空白、样本污水放在同等实验条件 (试剂、仪器) 下, 不间断实验 5d, 1 批次 /d, 每 1 批次要有 2 次平行测试。

2 实验结果分析

2.1 空白试剂实验

采用去离子水做试剂空白实验, 使用与标曲相同的试剂、步骤进行操作测定, 实验结果见表 1。

表 1 试剂空白结果

批次	测定结果		均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)
1	0.052	0.047	0.055	0.0051
2	0.060	0.052		
3	0.050	0.053		
4	0.051	0.062		
5	0.059	0.057		

当置信度水平为 95% 时, 可根据零浓度样品的测定值计算出检出限 L。当空白测定次数 $n < 20$ 时, 运用如下公式算出检出限:

$$L = t_f S_{wb}$$

式中: S_{wb} —空白平行测定(批内)标准偏差, 0.0051mg/L; t_f —显著性水平为 0.05, 自由度为 f 的 t 值; f —批内自由度, $=n_1 (n-1)$, 重复测定次数是 n_1 , 平行测定次数是 n 。

当显著性水平为 0.05 时, 查 t 表该值为 2.179, 根据公式求得 $L=0.031$, 实验室内检出限 L 为 0.031mg/L, 小于方法规定最低检出浓度 0.05mg/L, 满足实验要求。

2.2 测定污水样品

测定取与 C_1 浓度相近的水样, 实验结果见表 2。

表 2 测定污水样品结果

批次	B1(mg/L)	B2(mg/L)	B (mg/L)	相对偏差 (%)
1	9.37	9.32	9.35	0.26
2	9.49	9.41	9.45	0.41
3	9.53	9.55	9.54	0.10
4	9.64	9.67	9.66	0.15
5	9.59	9.43	9.50	0.73
总均值	9.50			
标准偏差	0.115			

选取同污水浓度相近的校准曲线的一个标准点进行标准溶液测定, 实验结果见表 3。

表 3 测定标准溶液结果

批次	B1(mg/L)	B2(mg/L)	B (mg/L)	相对偏差 (%)
1	8.18	8.15	8.17	0.19
2	8.03	8.05	8.04	0.13
3	7.92	7.83	7.80	0.37
4	7.96	8.03	8.00	0.43
5	7.77	7.84	7.81	0.46
总均值	7.98			
标准偏差	0.134			

用 F 检验法对表 2 和表 3 两组数据进行检验。两组数据的标准偏差分别为 0.115、0.134, 根据查 F 临界值表, 当自由度 $n_1=5, n_2=5$, 显著性水平得 $\alpha=0.025$ 时, $F_{0.025}(5, 5)=9.60$, 则 $F=S^2_{\max}/S^2_{\min}$, 计算 $F_{\text{计}}=1.36 < F_{\text{表}}$ 。故两组数据具有精密度相同。

2.3 标准盲样溶液测定

选取两个不同浓度的标准盲样进行实验。其中标准物质 C_1 批号为: 203249 (浓度值: $1.33 \pm 0.10\text{mg/L}$); 标准物质 C_2 批号为: 203248 (浓度值: $3.48 \pm 0.15\text{mg/L}$), 见表 4。

表 4 测定标准盲样溶液结果

批次	$C_1 (1.33\text{mg/L})$				$C_2 (3.48\text{mg/L})$			
	B_1 (mg/L)	B_2 (mg/L)	B (mg/L)	相对 偏差 (%)	B_1 (mg/L)	B_2 (mg/L)	B (mg/L)	相对 偏差 (%)
1	1.33	1.36	1.35	0.75	3.45	3.42	3.44	0, 44
2	1.33	1.36	1.34	0.36	3.47	3.47	3.47	0, 00

3	1.32	1.36	1.34	0.36	3.51	3.50	3.50	0, 27
4	1.30	1.31	1.30	0.00	3.45	3.45	3.45	0, 43
5	1.31	1.31	1.30	0.75	3.47	3.46	3.48	0, 13
总均值	1.33				3.48			
标准偏差	0.019				0.025			

为了检验分析方法的可靠性, 可采用 t 检验法, 分别对 2 组数据进行检验。假设测定结果无显著差异, 差异等于已知 d 值, 即 $d=0$ 。在实际问题中 $d \neq 0$, 说明存在系统误差, 根据 t 检验法来确定是否有显著差异。若 $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 则表明测定结果与保证值无显著差异, 不存在系统误差。

查 t 分布临界值表, 显著性水平 $\alpha=0.05$ 时, $t_{\text{表}}=2.776$ 。 C_1 的给定浓度为 1.33mg/L, 根据公式得出 C_1 溶液的 $t_{\text{计}}=0$, 小于 $t_{\text{表}}=2.776$ 。 C_2 的给定浓度为 3.48mg/L, 经计算求得 C_2 溶液的 $t_{\text{计}}=0.268, < t_{0.05}(5)=2.776$ 。测定结果及给定保证值无统计学差异, 没有系统误差。

2.4 污水样品加标回收实验

为了检验方法对污水检测的适用性和准确性, 现对污水样品进行加标回收实验, 实验结果见表 5。

表 5 污水样品加标回收实验结果

测定次数	样品含量 / μm	加标量 / μm	回收量 / μm	回收率 / μm
1	10.12	20.00	30.06	99.6
2	9.92	20.00	29.38	97.2
3	9.94	20.00	29.16	96.2
4	10.00	20.00	29.60	98.4
5	9.84	20.00	30.44	103

当污水总氮含量大于 1mg/L 时, 根据规范规定加标回收率控制在 90%~110% 范围, 由表 5 得出污水样品的加标平均回收率为 98.9%, 此次实验数据准确可靠, 符合质控要求, 说明该方法适用于污水检测。

3 实验影响因素

3.1 实验室环境因素

总氮的分析应在室内无氨环境中进行, 分析室内不宜含有其他含氮化合物, 尤其不能在分析氨氮、硝酸盐氮及亚硝酸盐氮等氮类项目的分析室内分析总氮项目, 因为这些项目中有氨水, 易出现交叉感染, 所以测定总氮的实验分析室最好能远离卫生间, 防止测定结果出现误差情况, 以增强结果的准确度, 降低环境的干扰作用^[7]。

3.2 实验室用水的影响

国标测定方法中总氮测定要求无氨水为实验用水^[8]。挑选无氨水、普通蒸馏水、超纯水及纯净水等 4 种实验用水。将之同已检验合格的氢氧化钠与过硫酸钾试剂配成碱性过硫酸钾溶液进行对比实验。实验条件均等情况下, 由此测出 4 种水的消解液空白值分别是 0.0247、

0.0935、0.0419、0.0466。除无氨水使空白吸光值降至0.030以下之外,其余试验用水均与标准要求不符。如果想要增强总氮测定结果的精密准确度,需使用新鲜高纯度无氨水^[9]。

3.3 过硫酸钾试剂的影响

过硫酸钾试剂质量会因为厂家不同而有各种不同差异,而且过硫酸钾质量与浓度很大程度上会对实验结果造成重大影响,也对实验空白值的高低有很大影响^[10]。为验证硫酸钾试剂针对实验结果有何影响,选择江苏强盛、上海优耐德、EMSURE (Merek 公司) 等的过硫酸钾试剂,测试结果见表6。

表6 不同生产厂家过硫酸钾空白吸光度值

厂家	吸光度值 ($A=A_{220}-2A_{275}$)					
	空白1	空白2	空白3	空白4	空白5	均值
EMSURE (Merek公司)	0.020	0.017	0.018	0.017	0.016	0.183
上海优耐德	0.024	0.021	0.026	0.023	0.022	0.023
江苏强盛	0.094	0.092	0.091	0.091	0.096	0.092

如表所示,过硫酸钾质量较大影响空白值,EMSURE (Merek 公司)生产的过硫酸钾试剂空白吸光度值最好,上海优耐德第二,江苏强盛最差,同时经济效益因素,综合应选择上海优耐德生产的过硫酸钾。除了过硫酸钾的生产厂家会影响实验效果产生影响,配制过程也实验消解效果造成影响。氢氧化钠是强碱试剂,溶于水时瞬间大量释放热气,溶液温度上升,超过60℃,易使过硫酸钾的分解失效,因此应分别配制溶液,选择60℃水浴,到达室温时将两溶液混合均匀。

3.4 消解时间因素

过硫酸钾分离产出原子态氧是消解过程,时间如果太短硫酸钾分解会出现不完全状态,产生实验空白值过大的结果。研究显示^[11],时间延长,过硫酸钾于220Nm处吸光值会骤降。因此建议消解时间控制在50min以内,使空白实验吸光度值下降。

3.5 洗涤玻璃器皿

测定水质中的总氮时,需清洗干净使用的器皿,清洗时分别采用体积分数为1+9的盐酸溶液、超纯水及无氨水,多次冲洗确保洁净。全部玻璃容器放于硫酸酸缸中浸泡4h。比色器皿用盐酸和无水乙醇擦拭,不用手触碰光面,擦干后放入分光光度计的测量槽,包裹用的纱布采用蒸馏水清洗多次^[12]。

4 结论

综上所述,总氮是湖泊、水库富营养化评价的关键指标^[13]。根据《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[14],针对水库中水体总氮含量,分类标准限值比较低,其中II类、IV类、V类标准值分别是1.0mg/L、1.5mg/L、2.0mg/L,减小总氮测定误差是必要选择。采用碱性过硫酸钾法来计算总氮(HJ 636-2012),空白试验吸光度<0.03,

来减小试验误差,保证监测数据的准确性和精密性^[15]。

经连续五天对污水总氮进行精密度偏性试验,分析总氮在该实验的检出限、精密度、准确度、加标回收率等各方面指标,本文研究结果显示,总氮试剂空白0.031mg/L,比标准方法规定最低检出浓度0.05mg/L数值要低,质量控制要求完全能满足。F检验表明两组数据具有相同的精密度。t检验表明测定结果与给定的保证值无显著差异,不存在系统误差。对污水样品加标回收实验得出污水样品的加标平均回收率为98.9%,符合标准规定,因此实验室测定的数据准确可靠,质控要求可满足。

参考文献:

- [1] 张宏博. 水体中石油类的精密度偏性试验及结果分析[J]. 甘肃科技, 2020, 36(8): 3.
- [2] 杨苗苗. 原子荧光光度法测定水中硒的精密度偏性试验分析[J]. 水电水利, 2020, 4(1): 53-54.
- [3] 迟伟伟, 苟德国. 水质总氮的精密度偏性实验分析[J]. 广州化工, 2017, 45(20): 3.
- [4] 孟庆玲, 田香荣, 徐冰. 总磷、总氮精密度偏性试验在大伙房水库中的应用[J]. 水利建设与管理, 2006, 26(3): 2.
- [5] 张彦峰, 姚奎. 水质总氮检测中空白试验吸光度的影响因素研究[J]. 中国化工贸易, 2019, 11(3): 103, 106.
- [6] 李文, 吕赫, 程李, 等. 基于流动注射法结合分光光度法的水质痕量总氮在线监测[J]. 现代化工, 2019, 39(7): 5.
- [7] 梁娟, 黄建, 韩丽娟, 等. 碱性过硫酸钾消解-离子色谱法测定印染废水中总氮含量[J]. 印染, 2019, 45(18): 5.
- [8] 李文, 吕赫, 徐明刚, 等. 多量程原位水质总磷总氮一体式在线监测仪[J]. 发光学报, 2019, 40(7): 11.
- [9] 常婧婕, 邓燕青, 陈斯芝, 殷晓杰, 蔡倩. 无人机载高光谱仪在八里湖水质监测中的应用研究[J]. 水利科技与经济, 2020, 26(9): 5.
- [10] 李洋, 任振兴, 齐仁龙, 等. 基于电化学传感器的总氮检测系统研究[J]. 分析化学, 2020, 48(3): 316-322.
- [11] 黎彬, 黄俊梅, 马贤慎. 热分解法测定水质中总氮的不确定度分析[J]. 环境研究与监测, 2019, 32(1): 4.
- [12] 付瑶, 刘玲玲, 董希良, 等. 紫外分光光度法测定水体总氮的干扰因素及优化方法[J]. 山东化工, 2021, 50(4): 4.
- [13] 贺欣, 范丹丹. 关于紫外法测定水质总氮影响因素的研究[J]. 广东化工, 2020, 47(8): 3.
- [14] 周昀, 陈飞, 姚建国, 马贞依, 李军. 地表水环境质量标准中有机物的荧光特征分析[J]. 中国给水排水, 2020, 36(19): 6.
- [15] 施玉格, 段晓燕. 地表水中4种常见含氮化合物实验室间检测能力及检测方法比对分析[J]. 干旱环境监测, 2019, 33(1): 36-39.