

海洋水质在线监测系统中硝酸盐测量方法比较

沈洋洋

(杭州瑞利海洋装备有限公司,浙江 杭州 310023)

摘要:硝酸盐是海洋水质监测的重要指标,目前在海洋水质在线监测系统中搭载的硝酸盐在线分析仪的种类较多,采用的测量原理也不尽相同。选取了3种采用不同测量方法的代表性硝酸盐分析仪[氯化钒还原比色法硝酸盐分析仪、二乙烯三胺五乙酸还原比色法(DTPA)硝酸盐分析仪、紫外分光光度法硝酸盐分析仪],结合各自的测量原理、化学试剂特性等,就水样盐度和不同测量方法对硝酸盐测定结果的影响进行比较研究,并对实际水样进行测定。实验结果可知,氯化钒法硝酸盐分析仪适用于硝酸盐背景值 <0.5 mg/L的海洋水域,DTPA法硝酸盐分析仪适用于硝酸盐背景值 <0.5 mg/L的入海河流水域,紫外法硝酸盐分析仪适用于硝酸盐背景值 >0.5 mg/L的各类海洋水质。

关键词:海水;硝酸盐;性能测试;盐度;在线监测

中图分类号:X834

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)02-0053-05

Comparison of Nitrate Measurement Methods of Marine Water Quality On-line Monitoring System

SHEN Yang-yang

(Hangzhou Ruili Marine Equipment Co. Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310023, China)

Abstract: Nitrate is an important indicator of marine water quality monitoring. At present, there are many kinds of on-line nitrate analyzers in marine water quality on-line monitoring system, and the measurement principles are also different. Taking the measurement principles and chemical characteristics into consideration, three representative nitrate analyzers with different measurement principles were selected, which includes vanadium chloride method, DTPA method and ultraviolet spectrophotometric method, to make a comparative study on the effect of salinity and method on results. The real samples were determined as well. According to the study, suitable nitrate measurement method can be selected for different water quality and it provides technical support for the accurate measurement of nitrate of marine water quality on-line monitoring system. The experimental results show that the nitrate analyzer using vanadium chloride is suitable for the marine water with the nitrate background value less than 0.5 mg/L. When DTPA is to be applied to the nitrate analyzer, it is suitable for the river estuary with the nitrate background value less than 0.5 mg/L, while the nitrate analyzer equipped with ultraviolet spectrophotometer is suitable for all kinds of marine water with the nitrate background value more than 0.5 mg/L.

Key words: Seawater; Nitrate; Performance testing; Salinity; On-line monitoring

随着国家对海洋环境的重视,国内沿海地区在相关入海河流和近岸海域投放了大量的海洋水质在线监测系统。硝酸盐是海水中的三大营养成分之一,也是氮元素在海洋中的主要存在形式,其浓度与赤潮的暴发有着密切的关系^[1]。因此,硝酸盐是海洋水质在线监测系统中重要的监测指标。根据不同水质特征选择合适的测量方法,提高硝酸盐浓度在线监测的精准性,对于赤潮的预警和海洋

生态系统的研究具有重要意义。

不同的海洋水质在线监测系统可以搭载的硝酸盐监测仪器的类型不同。目前,海洋水质在线监测系统主要分为水质在线监测浮标系统和岸基站在线监测系统。水质在线监测浮标系统的特点是空间结构紧凑、集成度很高,监测仪器搭载于浮标体上漂浮于水面,可以对水质进行原位监测,其搭载的硝酸盐监测仪器一般是原位营养盐分析

收稿日期:2021-08-13;修订日期:2021-08-26

作者简介:沈洋洋(1988—),男,工程师,硕士,从事水质监测工作。

仪^[2-4];岸基站在线监测系统是将监测仪器安装在陆地上固定的站房内部,将水样用水泵输送至站房内,经过适当的预处理后,供仪器进行分析测试。其特点是站房内部空间大,系统工作环境稳定,仪器的测量环境较好,其搭载的硝酸盐监测仪器一般是体积较大的柜式分析仪^[5-6]。

硝酸盐在线分析仪采用的分析方法一般是二乙烯三胺五乙酸(DTPA)还原比色法、氯化钒还原比色法^[7]和紫外分光光度法^[8]。通过浙江省近岸海域的某些水质生态浮标和岸基站在线监测系统对硝酸盐的监测数据与实验室人工比对数据进行初步对比分析,发现海水的盐度以及海水硝酸盐的背景值高低等因素对不同硝酸盐测量方法的结果有较大影响。针对该问题,现比较分析了这 2 个因素对 DTPA 还原比色法、氯化钒还原比色法和紫外分光光度法 3 种硝酸盐测量方法结果的影响,为海洋在线监测系统中硝酸盐的准确测量提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 分析仪器及测量方法

(1)WIZ 四参数营养盐分析仪(意大利希思迪公司)。硝酸盐测量方法为氯化钒还原比色法,量程为 0~5 mg/L,以下简称氯化钒法硝酸盐分析仪。测量原理为:在酸性条件下,三氯化钒在含有氯离子的水溶液中水解成二氯化钒,二氯化钒具有很强的还原性,将硝酸根离子还原成亚硝酸根离子,然后在酸性条件下,亚硝酸根离子与 4-氨基苯磺酰胺反应生成重氮盐,它再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐耦联生成红色染料,在 540 nm 波长处测定吸光度。

(2)总氮-硝酸盐分析仪(中国台湾 HOTECH 公司)。硝酸盐测量方法为 DTPA 还原比色法,量程为 0~5 mg/L,以下简称 DTPA 法硝酸盐分析仪。测量原理为:在一定的温度条件下,DTPA 将硝酸根离子还原成亚硝酸根离子,然后在酸性条件下,亚硝酸根离子与 4-氨基苯磺酰胺反应生成重氮盐,它再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐耦联生成红色染料,在 540 nm 波长处测定吸光度。

(3)MAC-C 总氮-硝酸盐分析仪(意大利希思迪公司)。硝酸盐测量方法为紫外分光光度法,量程为 0~5 mg/L,以下简称紫外法硝酸盐分析仪。测量原理为:利用硝酸根离子在 220 nm 波

长的吸收定量测定硝酸盐。溶解性有机物在 220 和 275 nm 处都有吸收,而硝酸根离子在 275 nm 处没有吸收,因此,在 275 nm 处另做一次测量,以校正硝酸盐的含量。

1.2 标准物质

标准海水:中国系列标准海水 GBE(E) 130011,盐度为 5,20,30,40(国家标准物质中心)。

硝酸盐标准物质:GBW(E)081697,质量浓度为 100 mg/L(国家标准物质中心)。

1.3 实验方法

1.3.1 分析仪器性能测试方法

依据《近岸海域水质自动监测技术规范》对分析仪器的准确度、精密度和检出限进行性能测试^[9]。

(1)准确度按照规定浓度样品测定结果的相对误差检查,样品质量浓度为分析仪器量程的 20%(1 mg/L)和 80%(4 mg/L)。检查方法为:测定 6 次各量程检验浓度的样品,计算相对误差(RE),2 个量程测试结果的 RE 绝对值较大者为分析仪器的准确度。计算公式见式(1)。

$$RE = \frac{x - c}{c} \times 100\% \quad (1)$$

式中:RE——相对误差,% ; x ——6 次测定的平均值; c ——参照值(标准样品保证值)。

(2)精密度检查包括对仪器量程的 20%(1 mg/L)和 80%(4 mg/L)测定结果的检验,计算连续测定 6 次结果的相对标准偏差(RSD),2 个量程测试结果的 RSD 较大者为分析仪器的精密度。计算公式见式(2)。

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:RSD——相对标准偏差,% ; n ——测定次数; x_i ——第 i 次测定值; \bar{x} ——测定平均值。

(3)检出限测试方法为按仪器 3 倍检出限浓度配制标准溶液,用设备单机(实验室内)测定 20 次以上,计算公式见式(3)。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (3)$$

式中:MDL——检出限; t ——自由度为 $n-1$,置信度为 99% 时的 t 分布(单侧); S —— n 次平行样测定值的标准偏差。

1.3.2 盐度对硝酸盐测量结果的影响实验

分别用超纯水和盐度为 5,20,30,40 的标准海

水,以及硝酸盐标准物质,配制成硝酸盐质量浓度为 2.5 mg/L 的溶液,然后用上述 3 种分析仪器对溶液进行测试,每 1 个样品平行测量 3 组。

1.3.3 不同测量方法对低浓度硝酸盐测量结果的影响实验

用超纯水和硝酸盐标准物质配制质量浓度为 0.1, 0.2, 0.5 和 0.8 mg/L 的硝酸盐溶液,然后用上述 3 种分析仪器对溶液进行测试,每 1 个样品平行测量 3 组。然后将每组溶液的测量值与标准值比较,计算 RE。

1.3.4 实际水样测试实验

在宁波某近岸海域和某河流入海口采集水样,经过预处理后,用 3 台仪器以及实验室标准方法对水样硝酸盐进行测定。以实验室标准方法测定结果为准,对 3 台仪器的测量误差进行比

较分析。

2 结果与讨论

2.1 分析仪器性能测试结果

依据《近岸海域水质自动监测技术规范》对分析仪器的准确度、精密度和检出限进行性能测试,结果见表 1 和表 2。由表 1 可见,氯化钒法硝酸盐分析仪、DTPA 法硝酸盐分析仪和紫外法硝酸盐分析仪的准确度均 $< \pm 10\%$, 精密度均 $< 10\%$ 。3 种仪器的准确度和精密度均较高,达到了上述规范中的技术要求。由表 2 可见,氯化钒法硝酸盐分析仪和 DTPA 法硝酸盐分析仪的检出限相对较低,均 $< 0.005 \text{ mg/L}$, 而紫外法硝酸盐分析仪的检出限相对较高,为 0.079 mg/L 。

表 1 3 种仪器的准确度、精密度测试 ($n=6$)

仪器名称	$\rho(\text{样品})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定结果/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$						RE/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
氯化钒法硝酸盐分析仪	1	0.97	0.99	0.95	1.04	1.01	0.93	-1.83	4.10
	4	3.85	3.97	3.74	3.95	3.82	3.82	-3.54	2.26
DTPA 法硝酸盐分析仪	1	1.03	1.07	1.07	1.07	1.04	1.07	5.83	1.73
	4	4.12	4.05	4.27	4.18	4.09	4.21	3.83	1.97
紫外法硝酸盐分析仪	1	0.96	0.98	0.96	1.02	1.01	0.97	-1.67	2.63
	4	3.97	4.05	3.99	4.04	4.03	3.99	0.29	0.81

表 2 3 种仪器的检出限测试 ($n=20$)

仪器名称	仪器检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{样品})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	t 值	$S/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测试检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
氯化钒法硝酸盐分析仪	0.005	0.015	2.539 48	0.001 3	0.003 3
DTPA 法硝酸盐分析仪	0.005	0.015	2.539 48	0.001 9	0.004 8
紫外法硝酸盐分析仪	0.08	0.24	2.539 48	0.031	0.079

2.2 盐度对硝酸盐测量结果的影响

采用上述 3 种仪器,对不同盐度的硝酸盐溶液的质量浓度进行测定,结果见图 1。由图 1 可见,盐度对氯化钒法硝酸盐分析仪和 DTPA 法硝酸盐分析仪的测量结果有影响,盐度越高,影响越显著,表现为测量值偏低的幅度越大。这 2 种方法的关键环节是将硝酸根离子还原成亚硝酸根离子,还原剂分别为二氯化钒和 DTPA。DTPA 是一种有机还原剂,同时也是一种络合剂,络合能力强,能够迅速与钙、镁、铁等阳离子生成水溶性络合物^[10-12],因

此在有盐度的溶液中,溶液中的一些金属阳离子会与 DTPA 生成络合物,严重影响还原剂对硝酸根离子的还原效率,致使硝酸盐的测量值偏低,且盐度越高,测量值偏低越明显。三氯化钒在含有氯离子的水溶液中能够水解生成具有强氧化性的二氯化钒^[13],在盐度较高的水溶液中,氯离子对三氯化钒的水解平衡有一定的影响,使生成的二氯化钒的量有所降低,但是相比于还原剂 DTPA,二氯化钒具有更强的还原能力,所以相同条件下,氯化钒法比 DTPA 法对硝酸根离子的还原率更高,盐度的影响

相对较小,在盐度为 30 的溶液中,硝酸盐的还原率仍然达到 70% 以上。

盐度对紫外法硝酸盐分析仪的测量结果没有影响,测量值与实际值基本一致。其原因是紫外法直接在 220 nm 波长处读取吸光度,水样不需要经过任何化学反应,且水样中能够影响硝酸盐测量的有机物能够通过 275 nm 处的紫外波长直接读取吸光度进行扣除,水样中的氯离子、金属离子对这 2 种波长的吸光度的读取不会产生影[14]。

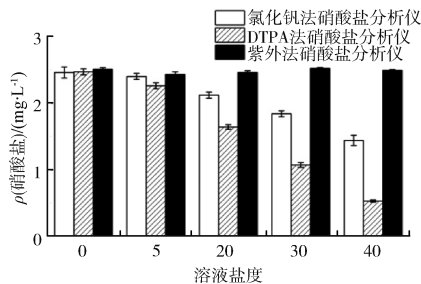


图 1 盐度对硝酸盐测定的影响

2.3 不同测量方法对低浓度硝酸盐测量结果的影响

采用 3 种仪器测量较低质量浓度的硝酸盐,与硝酸盐标准值进行比较,见图 2。由图 2 可见,氯化钒法硝酸盐分析仪和 DTPA 法硝酸盐分析仪对质量浓度为 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 和 0.8 mg/L 的硝酸盐溶液的测量值的 RE 均 $< \pm 10\%$, 准确度较高,而且平行样品之间的标准偏差较小,仪器测量比较稳定。

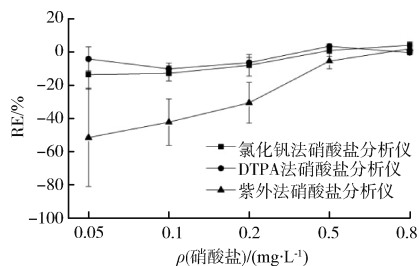


图 2 不同测量方法对低浓度硝酸盐测定的影响

而紫外法硝酸盐分析仪对质量浓度为 0.8 mg/L 的硝酸盐溶液的测量值的 RE $< \pm 5\%$, 平行样品之间的标准偏差较小。当硝酸盐质量浓度为 0.5 mg/L 时,测量值的平均 RE 较小,但是平行样品之间的标准偏差略大,测量值不稳定。当硝

酸盐质量浓度为 0.05, 0.1 和 0.2 mg/L 时,测量值的 RE 均 $> -30\%$, 准确度较差,并且平行样品之间的标准偏差较大,测量值波动较大。

2.4 实际水样测定

采用 3 种仪器对宁波 3 个不同点位(某养殖海域、某旅游海域、某入海河流)的实际水样进行测定,与实验室标准方法的测量值进行比较,见图 3。由图 3 可见,(1)在硝酸盐背景值较高且盐度较高的养殖海域,紫外法硝酸盐分析仪的硝酸盐测量值与另外 2 台仪器相比,偏差更小,且测量稳定。(2)在硝酸盐背景值较低且盐度较高的旅游海域,DTPA 法硝酸盐分析仪的测量结果受盐度影响,偏差较大;紫外法硝酸盐分析仪受仪器检出限的影响,测量值有一定的偏差,且不稳定;氯化钒法硝酸盐分析仪的测量偏差相对较小,且测量稳定。(3)在硝酸盐背景值较低且盐度很低的人海河流,氯化钒法硝酸盐分析仪和 DTPA 法硝酸盐分析仪的测量偏差较小且稳定;紫外法硝酸盐分析仪受仪器检出限的影响,测量值有一定的偏差,且不稳定。

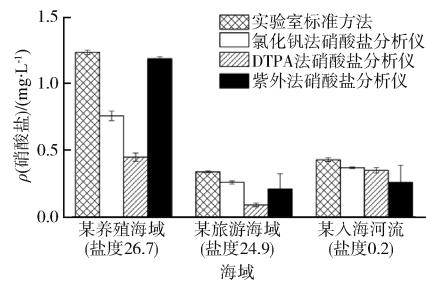


图 3 实际水样与实验室标准方法测量值比较

3 结论

(1)紫外法硝酸盐分析仪采用的测量方法具有一定优势,其测量结果几乎不会受到盐度的影响,但是对于硝酸盐质量浓度 < 0.5 mg/L 的水样,测量的准确性和稳定性较差,不适宜采用。该分析仪只需要纯水作参比,不需要其他化学试剂,对环境友好[15]。因此在水样背景值 > 0.5 mg/L 时,可优先采用该分析仪测定水中硝酸盐。

(2)DTPA 法硝酸盐分析仪采用的测量方法受盐度影响较大,盐度越大,硝酸盐测量值偏低幅度越大。但是在水质没有盐度、硝酸盐背景值较低的情况下,该仪器的测定结果比较准确,数据稳定。因此对于硝酸盐背景值 < 0.5 mg/L 的入海河流,

适合采用该分析仪测定水中硝酸盐。

(3)氯化钒法硝酸盐分析仪的测量方法也会受到盐度的影响,但由于其采用的还原剂的还原能力很强,相比于DTPA法硝酸盐分析仪,盐度影响相对较小,在盐度达到30时,硝酸盐的还原率仍然可达70%以上。该分析仪采用的还原剂三氯化钒是一种毒性较高的化学物质^[16],所以在能选择其他分析仪的情况下尽量选择其他分析仪,但在硝酸盐背景值 $<0.5\text{ mg/L}$ 的海洋水域,可以选择该分析仪测定水中硝酸盐,但同时应做好废液回收工作。

[参考文献]

- [1] MEYER D, PRIEN R. In situ determination of nitrate and hydrogen sulfide in the Baltic Sea using an ultraviolet spectrophotometer[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2018(5):431.
- [2] 赵聪蛟,孔梅,孙笑笑,等. 浙江省海洋水质浮标在线监测系统构建及应用[J]. *海洋环境科学*, 2016,35(2):288-294.
- [3] 赵聪蛟,何志强,周燕. 浙江省水质监测浮标设计与实现[J]. *海洋技术学报*, 2015,34(5):37-42.
- [4] 舒易强,马光明,元德仿,等. 水质监测浮标的现状和技术展望[J]. *海峡科技与产业*, 2019(4):105-106.
- [5] 邱亮,孟焯. 昆山市微型岸基水质自动站系统构成与应用[J]. *污染防治技术*, 2018,31(2):58-61.
- [6] 唐晓青,张明华,孙丽,等. 京津冀协同发展战背景下地表水环境监测路径研究[J]. *中国环境监测*, 2017,33(2):23-26.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 海洋监测规范第4部分:海水分析:GB 17378.4—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [8] 中华人民共和国水利部. 硝酸盐氮的测定(紫外分光光度法):SL 84—1994[S]. 北京:中国标准出版社,1994.
- [9] 国家环境保护总局. 近岸海域水质自动监测技术规范:HJ 713—2014[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [10] HONG P K A, CHELSEA L, BANERJI S K, et al. Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002,94(3):253-272.
- [11] 薛清华,黄凤莲,梁芳,等. EDTA / DTPA 与柠檬酸混合连续淋洗土壤中镉铅及其对土壤肥力的影响[J]. *矿冶工程*, 2019,39(5):74-78.
- [12] 黄雷,张时伟,任重,等. 不同修复材料对铅锌尾砂中DTPA浸提态Pb、Zn、Cu、Cd含量的影响[J]. *环境工程*, 2016,34(9):166-170.
- [13] BERNHARD S, CAROLA L. Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium(III) chloride as a reduction agent[J]. *Marine Chemistry*, 2014,160:91-98.
- [14] 吴昊,江敏. 紫外二次曲线法测定硝酸盐氮方法探讨[J]. *环境科学与技术*, 2008,147(1):65-68.
- [15] 侯耀斌,冯巍巍,蔡宗岐,等. 基于神经网络模型的海水硝酸盐测量方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020,40(10):3211-3216.
- [16] 刘梅,王海燕,李红,等. 钒神经毒性机制及抗钒神经毒性物质研究进展[J]. *卫生研究*, 2021,50(1):154-157.

栏目编辑 周立平