

海水中总氮的测定方法比较研究

陈颖,马琳

(大连市水产技术推广总站,大连市海洋与渔业环境监测中心,辽宁 大连 116023)

摘要:通过标准曲线、检出限和测定范围、方法精密度、方法准确度、实际海水样品测定结果、加标回收率、分析效率和物料消耗这几方面比较了过硫酸钾氧化法、流动注射分析法和高温氧化-化学发光检测法这3种测定海水中总氮(TN)方法的优缺点。结果表明,流动注射分析法和高温氧化-化学发光检测法的测定范围更宽,精密度、准确度更好,3种样品的加标回收率达到96.2%~101%;高温氧化-化学发光检测法分析效率高、物料消耗少、节能环保,适用于一般海水样品的批量分析,且由于测定范围大,该法也适用于TN浓度较高的海水样品的批量分析,流动注射分析法因其较低的检出限更适用于TN浓度较低的海水样品的批量分析。

关键词:海水;总氮;过硫酸钾氧化法;流动注射分析法;高温氧化-化学发光检测法

中图分类号:O613.62

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)04-0032-05

Comparative Study on Determination of Total Nitrogen in Seawater

CHEN Ying, MA Lin

(Dalian City Fishery Technical Extension Station, Dalian Marine and Fishery Environmental Monitoring Center, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract: The potassium persulfate oxidation, flow injection analysis, and high temperature oxidation-chemiluminescence detection methods were compared from the standard curve, detection limit and measurement range, method precision, accuracy test, actual seawater sample determination results, determination of recovery rate, analysis efficiency and material consumption. The experimental results indicated that, the measurement range of flow injection analysis and high temperature oxidation-chemiluminescence detection were wider, the precision and accuracy were better, and the spiked recoveries of the three samples were between 96.2% and 101%. The high temperature oxidation-chemiluminescence detection method had high analysis efficiency, low material consumption, energy saving and environmental protection, but it showed high detection limit, so it was more suitable for the analysis of bulk seawater samples with higher total nitrogen content. Flow injection analysis was more suitable for the analysis of bulk seawater samples with lower total nitrogen content because of its lower detection limit.

Key words: Seawater; Total nitrogen; Potassium Persulfate Oxidation; Flow Injection; High Temperature Oxidation-chemiluminescence

氮是海水的主要营养元素之一,海水中氮超标,易造成浮游植物过度繁殖,海水透明度降低,水体富营养化,严重时能够引发赤潮^[1]。因此,准确测定海水中的总氮(TN),对海洋环境监测及海水富营养化预警具有重大意义。

海水中TN测定方法常见的主要有过硫酸钾氧化法^[2]、流动注射分析法^[3]、高温氧化-化学发光检测法^[4]。过硫酸钾氧化-离子色谱法^[5-7]、微波消解-电极法^[8]、在线消解流动注射分光光度法^[9-13]、基于超声氧化的紫外光谱检测法^[14]、紫外消解流动注射光度法^[15-16]、碱性过硫酸钾氧化法-紫外分光光度法^[17]、微顺序注射-镉柱还原

分光光度法^[18]等均有报道。过硫酸钾氧化法作为海水中TN测定的国标方法,因具有较高的回收率和较好的重复性而被广泛使用^[19]。目前世界各国都在不断研发新型的检测仪器来提高TN的检测效率,其中的流动注射分析法和高温氧化-化学发光检测法就是应用新型仪器的典型方法,在近些年被越来越多的检测单位和科研人员所使用。现对过硫酸钾氧化法、流动注射分析法和高温氧化-化学发光检测法进行对比研究,分析这3种方法的优

收稿日期:2018-05-03;修订日期:2018-06-15

作者简介:陈颖(1988—),女,工程师,硕士,从事海洋环境监测工作。

缺点,以期为海洋中TN的监测提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Multi N/C 3100 总氮分析仪(德国耶拿分析器股份公司);Quickchem 8500 流动注射分析仪(美国LACHAT公司);可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);SQ 510 C 高压蒸汽灭菌器(日本YAMATO公司)。

TN 标准溶液[500 mg/L, GBW(E)081019]; TN 标准样品:GSBZ 50026-94 203232 (0.651 ± 0.064) mg/L 和 GSBZ 50026-94 203237 (4.01 ± 0.5) mg/L(购自环境保护部标准样品研究所),准确吸取10.0 mL于250 mL容量瓶中,用超纯水稀释至标线,待用。过硫酸钾(优级纯, Sigma公司);氯化铵(优级纯, Sigma公司);乙二胺四乙酸二钠(优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司);锌片($\geq 99.99\%$, 上海迈坤化工有限公司);磺胺(优级纯, Sigma公司);盐酸萘乙二胺(优级纯, Sigma公司)。实验用水均为超纯水。

1.2 实验原理

过硫酸钾氧化法:在碱性和高温($110 \sim 120^\circ\text{C}$)条件下,过硫酸钾溶液可使有机氮化合物转化为硝酸氮,同时,海水中的亚硝酸氮、铵态氮也定量地被氧化为硝酸氮。硝酸氮经还原为亚硝酸盐后与对氨基苯磺酰胺进行重氮化反应,产物再与N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐作用生成深红色偶氮染料,于543 nm波长处进行分光光度测定。

流动注射分析法:样品在高温($120 \sim 124^\circ\text{C}$)高压和碱性介质条件下,用过硫酸钾氧化,样品中的无机氮和有机氮均被氧化为硝酸盐,再经流动分析仪的镉柱还原为亚硝酸盐,与磺胺和N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐反应生成红色络合物。

高温氧化-化学发光检测法:样品由载气带入含Pt催化剂的燃烧管氧化,含氮类化合物定量转换成NO,NO与 O_3 气体发生反应,转化为激发态的 NO_2^* , NO_2^* 跃迁到基态时发射出光子,光子强度由化学发光检测器(CLD)检测其浓度,从而确定样品的TN浓度。

1.3 实验方法

过硫酸钾氧化法:参照《海洋调查规范 第4部分 海水化学要素调查》(GB 17378.4-007/41)“总氮测定(过硫酸钾氧化法)”^[2]。配制质量浓度

为0.00,0.04,0.08,0.12,0.16和0.20 g/L的标准溶液,分别移取25 mL标准溶液于消化瓶中,各加入4 mL过硫酸钾溶液(50 g/L),旋紧瓶盖。消化瓶置于全自动高压灭菌锅中, 121°C 下消化30 min。冷却后加入0.5 mL盐酸溶液(1.5 mol/L)使沉淀溶解,样品转移至50 mL容量瓶中,加入1.0 mL四硼酸钠溶液(38.1 g/L),用35 g/L氯化钠溶液稀释至标线,混匀。量取25.0 mL消解定容后的样品,采用镉还原法测定。

流动注射分析法:参照《海洋技术检测规程 第1部分 海水》(HY/T 147.1-2013)中“总氮的测定-流动分析法”^[3]。配制质量浓度为0.00,0.15,1.00,2.00,5.00和10.00 mg/L的标准溶液,分别移取标准系列溶液和样品各15 mL于消化瓶中,加入7.5 mL过硫酸钾溶液(40 g/L),旋紧瓶盖。消化瓶置于全自动高压灭菌锅中, 121°C 下消化30 min。压力表指示为“0”时取出消化瓶,振荡,后再次于全自动高压灭菌锅中 120°C 下消化30 min。冷却后进入流动分析仪测试。

高温氧化-化学发光检测法:参照欧盟标准《DIN EN 12260-2003》“水质-氮含量的测定-随着氧化氮的形成测定结合氮”^[4]。配制质量浓度为0.00,5.00,10.00,15.00,20.00和25.00 mg/L的标准溶液,将配好的标准浓度系列和待测样品用2 mol/L盐酸酸化至pH值为2后,进总氮分析仪测定,进样体积为200 μL ,吹扫时间240 s,燃烧炉温度 850°C ,积分时间200 s。实际样品与标准曲线在相同的测定条件下分析测试。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线比较

按照1.3的TN标准溶液浓度系列,分别采用3种方法检测,计算方法的工作曲线,结果见表1。3种方法测定TN工作曲线的相关系数分别为0.999 1,0.999 6和0.999 9。结果表明,3种方法在一定的质量浓度范围内,均呈现良好的线性关系。

2.2 检出限和测定范围比较

参照文献[20]附录A的方法,重复测定7次空白水样的TN浓度,计算检出限,7次测定结果的标准偏差为S,方法检出限 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$,当 $n=7$ 时, $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$,并以4倍检出限作为方法测定下限。实验计算得到过硫酸钾氧化法的

表 1 标准曲线的比较

方法	项目	标准系列						工作曲线方程	r
过硫酸钾氧化法	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.00	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	$y = 2.655x + 0.0097$	0.999 1
	吸光值	0.230	0.353	0.462	0.551	0.669	0.766		
流动注射分析法	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.00	0.15	1.00	2.00	5.00	10.00	$y = 7.1273x + 0.4771$	0.999 6
	峰面积	4.24	5.47	11.77	19.23	41.67	75.30		
高温氧化-化学发光检测法	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	$y = 47.643x - 5.8429$	0.999 9
	响应值/AU	5.000	234.2	469.6	715.7	949.7	1194		

检出限为 0.034 5 mg/L,最佳测定范围是0.138 ~ 0.200 mg/L;流动注射分析法检出限为0.016 8 mg/L,最佳测定范围为 0.067 2 ~ 10.0 mg/L;高温氧化-化学发光检测法的检出限为 0.033 6 mg/L,最佳测定范围为 0.134 ~ 25.0 mg/L。3 种方法中,流动注射分析法的检出限最低,高温氧化-化学发光检测法的测定范围最大,过硫酸钾氧化法由于分光光度计的测定量程限制,因此测定范围最小。

2.3 方法精密度比较

针对配置的 TN 质量浓度为 0.15 和 5.00 mg/L 的标准溶液,用 3 种方法分别进行 6 次测定,方法的精密度试验结果见表 2。结果表明,3 种方法的精密度良好 (RSD 均 < 5%),在高质量浓度 (5.00 mg/L)时,精密度由高到低依次为流动注射分析法 (RSD = 0.4%) 优于高温氧化-化学发光检测法 (RSD = 1.1%) 优于过硫酸钾氧化法 (RSD = 3.4%),在低质量浓度 (0.15 mg/L)时,精密度由高到低依次为高温氧化-化学发光检测法 (RSD = 2.7%) 优于过硫酸钾氧化法 (RSD = 3.2%) 优于流动注射分析法 (RSD = 4.3%)。

表 2 3 种 TN 测定方法精密度试验 (n = 6)

方法	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{平均值})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$S/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
过硫酸钾氧化法	0.15	0.155	0.005	3.2
流动注射分析法	5.00	4.91	0.169	3.4
高温氧化-化学发光检测法	0.15	0.141	0.006	4.3
过硫酸钾氧化法	5.00	5.19	0.021	0.4
流动注射分析法	0.15	0.149	0.004	2.7
高温氧化-化学发光检测法	5.00	5.10	0.055	1.1

2.4 有证标准样品测试试验

配置国家标准样品 TN (GSBZ50026 - 94 203232 和 GSBZ50026 - 94 203237),每个方法平行测定 6 次,结果见表 3。从表 3 可知,3 种方法的测定结果均在标准样品的不确定度范围内,且流动注射分析法的 RSD (1.1% 和 1.0%) 和高温氧化-化学发光检测法的 RSD (1.1% 和 0.9%) 明显小于过硫酸钾氧化法的 RSD (4.3% 和 7.4%),说明仪器自动化测试 TN 的方法与传统的手工方法相比,能够带来更少的人为误差,使测定结果具有更好的精密度。

表 3 标准样品准确度检验

方法	标准值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							S/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	平均		
过硫酸钾氧化法	0.651 ± 0.064	0.657	0.672	0.638	0.601	0.631	0.676	0.646	0.028	4.3
	4.01 ± 0.5	3.72	4.12	3.86	4.35	3.62	3.68	3.89	0.287	7.4
流动注射分析法	0.651 ± 0.064	0.649	0.648	0.635	0.653	0.652	0.644	0.647	0.007	1.1
	4.01 ± 0.5	3.98	3.99	4.00	4.02	3.92	4.03	3.99	0.039	1.0
高温氧化-化学发光检测法	0.651 ± 0.064	0.660	0.652	0.668	0.652	0.656	0.668	0.659	0.007	1.1
	4.01 ± 0.5	3.96	3.96	3.98	4.05	3.99	4.02	3.99	0.036	0.9

2.5 实际海水样品加标试验

用 3 种方法分别测定 3 份不同的未知海水样品的 TN 质量浓度,用 1.00 mg/L 的 TN 标准溶液分别对这 3 份海水样品进行加标,用 3 种 TN 测定方法进行测定,并计算加标回收率,见表 4。从表 4

可知,3 种方法测定实际海水样品的加标回收率为 91.0% ~ 101%,说明具有较好的准确度,流动注射分析法的加标回收率 (97.2% ~ 101%) 和高温氧化-化学发光检测法的加标回收率 (96.2% ~ 100%) 均优于过硫酸钾氧化法的加标回收率

(91.0% ~ 94.1%)。利用 SPSS 22.0.0.0 软件对方差分析,结果为 $P > 0.05$,说明 3 种方法测定不同海水样品中的 TN 无显著性差异。

表 4 3 种方法的加标回收试验

方法	海水样品	加标前 ρ (平均值)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (加标)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后 ρ (平均值)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率(平均值)/ %	RSD/%
过硫酸钾氧化法	1	0.640	1.00	1.55	91.0	9.8
	2	0.851	1.00	1.78	92.9	5.6
	3	0.719	1.00	1.66	94.1	5.2
流动注射分析法	1	0.654	1.00	1.64	98.6	2.6
	2	0.846	1.00	1.86	101	1.5
	3	0.728	1.00	1.70	97.2	1.4
高温氧化-化学发光检测法	1	0.659	1.00	1.65	99.1	2.5
	2	0.838	1.00	1.80	96.2	1.8
	3	0.725	1.00	1.73	100	1.8

2.6 分析效率和物料消耗比较

将 3 种 TN 测定方法的分析效率和物料消耗分别进行对比(表 5)。从表 5 可知,过硫酸钾氧化法的分析实验步骤烦琐,前期需要用高压灭菌锅对待测水样进行消解,操作耗时长(6 ~ 8 h);流动注射分析法也需要将样品先消化后才能上机测试(5 ~ 6 h);

高温氧化-化学发光检测法可以直接上机测试,大大缩短了实验时间(0.5 ~ 1 h)。高温氧化-化学发光检测法的试剂用量(约 0.5 mL)、样品量(200 μL)和废液产生量(约 25 mL)也远小于过硫酸钾氧化法和流动注射分析法。由此可见,高温氧化-化学发光检测法操作简便、物料消耗少、更加环保。

表 5 分析效率和物料消耗比较

方法	过硫酸钾氧化法	流动注射分析法	高温氧化-化学发光检测法
主要实验步骤	(1)消化;(2)定容;(3)显色;(4)分光光度计比色	(1)消化;(2)上机	直接上机
主要试剂	过硫酸钾溶液、氯化钠溶液、3 cm $\times$ 5 cm 锌片、四硼酸钠溶液、磺胺溶液、盐酸萘乙二胺盐酸盐溶液等	过硫酸钾溶液、氯化铵缓冲溶液、显色剂	盐酸(2 mol/L)
主要仪器	高压灭菌锅、分光光度计、振荡器	高压灭菌锅、流动注射分析仪	Multi N/C 分析仪
单个样品分析耗时	6 ~ 8 h	5 ~ 6 h	0.5 ~ 1 h
单个样品物料消耗	样品量:25 mL 试剂用量:约 25 mL 废液产生量:约 50 mL 其他:3 cm $\times$ 5 cm 锌片 1 片	样品量:15 mL 试剂用量:约 10 mL 废液产生量:约 50 mL 其他:铜柱还原率不达标时需更换	样品量:200 μL 试剂用量:约 0.5 mL 废液产生量:约 25 mL 其他:催化剂每使用约 1 500 次(发白或沾黏燃烧管)后更换,铜丝每使用 30 ~ 80 次(发黑)后更换

3 结论

- (1) 3 种 TN 测定方法中,过硫酸钾氧化法的测量范围最小,适用于稀释后 TN 质量浓度为 0.138 ~ 0.200 mg/L 的海水样品测定,而流动注射分析法和高温氧化-化学发光检测法的工作曲线线性范围广,无需对样品稀释,既能满足优质水质 TN 的测定,也能满足污染严重的海水 TN 测定。
- (2) 3 种 TN 测定方法中,高温氧化-化学发光检测法的结果精密度、准确度和加标回收率均优于过硫酸钾氧化法,流动注射分析法除在低质量浓

度(0.15 mg/L)时精密度略低于过硫酸钾氧化法,在高质量浓度(5.00 mg/L)时的精密度、准确度和加标回收率也均优于过硫酸钾氧化法,这说明现代仪器自动化操作能够减少传统人工实验带来的误差,提高实验的准确度。

(3) 与过硫酸钾氧化法和流动注射分析法相比,高温氧化-化学发光检测法省略了前期样品的长时间消化处理,不需要化学试剂,样品使用量少,分析效率高,物料消耗少,这不仅可以实现 TN 的快速、灵敏、准确测定,而且能够节约开支、避免环

境污染,符合现代环保测试的理念,并且由于线性范围宽(0.134 ~ 25.0 mg/L),该方法也适用于污染较重或含有机物较多的养殖海域的TN监测。流动注射分析法检出限低(0.016 8 mg/L),更适用于远洋、深海等无污染海水样品的TN测定。

[参考文献]

- [1] 黄良民,黄小平,宋星宇,等.我国近海赤潮多发区域及其生态学特征[J].生态科学,2003,22(3):252-256.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.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,2007:121.
- [3] 国家海洋局.海洋监测技术规程 第1部分:海水:HY/T 147.1—2013[S].北京:中国标准出版社,2013:23-25.
- [4] EU. Water quality - Determination of nitrogen - Determination of bound nitrogen (TN), following oxidation to nitrogen oxides; DIN EN 12260 - 2003[S]. 2003.
- [5] 康勤书,周永强,陈浩. $K_2S_2O_8$ - 离子色谱法测定水中总氮量[J]. 分析试验室,2008,27(5):112-115.
- [6] 高素平. 离子色谱法测定地表水中的总氮[J]. 福建分析测试,2007,16(2):36-38.
- [7] COLINA M, GARDINE P H E. Simultaneous determination of total nitrogen, phosphorus and sulphur by means of micro-wave digestion and ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 847(1/2):285-290.
- [8] 林培喜,李春晖,熊德琴.微波消解-电极法测定水体中总氮[J]. 茂名学院学报,2007,17(4):5-7.
- [9] 尤小娟,时春林,陆权.流动注射方法(FIA)在线测定总氮[J]. 环境研究与监测,2009,22(2):37-38.
- [10] 朱文川,黄晶,徐立松,等.流动注射在线消解测定水中总氮的实验研究[J]. 环境科学与管理,2009,34(8):128-130.
- [11] 苏苓,张海涛.在线消解流动注射分光光度法测定废水中总氮[J]. 环境科学与技术,2009,32(4):112-114.
- [12] 马琳,张秀艳.流动注射法测定海水中的无机氮和磷酸盐[J]. 现代科学仪器,2013(4):206-208.
- [13] 刘建利,张沛,宋蓓,等.连续流动分析法测定水中总磷、总氮比对研究[J]. 化学研究与应用,2016,28(7):936-941.
- [14] 邱丽娟.基于超声氧化的总氮紫外光谱检测[D]. 秦皇岛:燕山大学,2015.
- [15] 曾兴宇,刘静,周东星.紫外消解流动注射光度法测定海水养殖废水中总氮、总磷[J]. 化学分析计量,2015,24(3):62-65.
- [16] 曾兴宇,周东星,赵云荣,等.连续流动在线UV消解测定海水中的总氮的不确定度评定[J]. 盐科学与化工,2017(12):13-17.
- [17] 时旭,朱林,程果锋,等.碱性过硫酸钾氧化法-紫外分光光度法测定养殖海水中总氮量[J]. 理化检验(化学分册),2016,52(2):192-195.
- [18] 王中荣,魏福祥,王盼盼,等.微顺序注射-钼柱还原分光光度法测定海水中总氮[J]. 分析化学,2016,44(9):1328-1334.
- [19] BRONK D A, LOMAS M W, GLIBERT P M, et al. Total dissolved nitrogen analysis comparisons between persulfate, UV and high temperature oxidation methods[J]. Marine Chemistry, 2000, 69: 163-178.
- [20] 环境保护部.环境监测分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010:14,16.

· 简讯 ·

国务院印发三年行动计划 六大措施打赢蓝天保卫战

国务院日前印发《打赢蓝天保卫战三年行动计划》(以下简称《行动计划》),明确了大气污染防治工作的总体思路、基本目标、主要任务和保障措施,提出了打赢蓝天保卫战的时间表和路线图。

《行动计划》提出,经过3年努力,大幅减少主要大气污染物排放总量,协同减少温室气体排放,进一步明显降低细颗粒物($PM_{2.5}$)浓度,明显减少重污染天数,明显改善环境空气质量,明显增强人民的蓝天幸福感。到2020年,二氧化硫、氮氧化物排放总量分别比2015年下降15%以上; $PM_{2.5}$ 未达标地级及以上城市浓度比2015年下降18%以上,地级及以上城市空气质量优良天数比率达到80%,重度及以上污染天数比率比2015年下降25%以上。

《行动计划》提出六方面任务措施,并明确量化指标和完成时限。一是调整优化产业结构,推进产业绿色发展。优化产业布局,严控“两高”行业产能,强化“散乱污”企业综合整治,深化工业污染治理,大力培育绿色环保产业。二是加快调整能源结构,构建清洁低碳高效能源体系。有效推进北方地区清洁取暖,重点区域继续实施煤炭消费总量控制,开展燃煤锅炉综合整治,提高能源利用效率,加快发展清洁能源和新能源。三是积极调整运输结构,发展绿色交通体系。大幅提升铁路货运比例,加快车船结构升级,加快油品质量升级,强化移动源污染防治。四是优化调整用地结构,推进面源污染治理。实施防风固沙绿化工程,推进露天矿山综合整治,加强扬尘综合治理,加强秸秆综合利用和氨排放控制。五是实施重大专项行动,大幅降低污染物排放。开展重点区域秋冬季攻坚行动,打好柴油货车污染治理攻坚战,开展工业炉窑治理专项行动,实施挥发性有机物专项整治。六是强化区域联防联控,有效应对重污染天气。建立完善区域大气污染防治协作机制,加强重污染天气应急联动,夯实应急减排措施。

摘自 www. hbt. jiangsu. gov. cn 2018-07-04