

水体中总氮测定的影响因素及方法改进

黄文婷,周俊,张奇磊

(常州市环境监测中心,江苏 常州 213001)

摘要:对浊度、氯离子及高浓度氨氮对国标法测定总氮的影响进行分析。结果显示,浊度会使地表水中总氮测定的结果偏低,采用消解后3 500 r/min离心可以基本消除该影响;氯离子质量浓度>3 000 mg/L时,对220 nm处吸光度值出现正干扰;水体中氨氮浓度较高时,会出现总氮测定结果严重偏低的现象,采用趁热摇匀法可以有效地避免高氨氮的干扰。

关键词:总氮;浊度;氯离子;氨氮

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)06-0045-03

Influencing Factors and Improvement of the Methods for Determination of Total Nitrogen In Water

HUANG Wen-ting, ZHOU Jun, ZHANG Qi-lei

(Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China)

Abstract: The influence of turbidity, chloride ion and high concentration ammonia nitrogen on the determination of total nitrogen by GB method was analyzed. The test results show that turbidity results in low total nitrogen in surface water, centrifugation under 3 500 r/min after digestion can basically eliminate the influence. When the concentration of chloride ion is higher than 3 000 mg/L, it causes positive interference on 220 nm absorbance. When the concentration of ammonia nitrogen is high, the total nitrogen will be on the low side, an effective way to avoid the interference of high ammonia nitrogen is shake the digestion solution when it is hot.

Key words: Total nitrogen; Turbidity; Chloride ion; Ammonia nitrogen

国家环境保护标准中,总氮测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。其原理是:在120~124℃的碱性介质条件下,通过过硫酸钾氧化,使有机氮和无机氮化合物转化为硝酸盐氮后,在220和275 nm处分别测出消解后水样的吸光值,然后根据经验校准方法求出校正吸光度A,总氮含量与校准吸光度成正比^[1]。该方法虽然操作简单,但实验条件要求苛刻,不少学者^[2-5]通过详尽的试验,发现试验用水的纯度、过硫酸钾的品质、过硫酸钾配制中温度的控制、试剂的存放时间等试剂配制与存放条件,以及消解温度、消解时间、冷却时间等试验过程控制条件与测定结果的精密度和准确度都有极大的相关性。除此之外,在实际试验过程中发现浊度、氯离子、高浓度氨氮对总氮的分析测定也存在一定的影响。现通过对浊度、高氯及高氨氮干扰项的研究,探讨其对总氮测定的影响,并提出改进方法,实现高效、精准地测定水体的总氮含量。

1 试验部分

1.1 仪器

TU-1901双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);医用手提式蒸汽灭菌器(上海博讯实业有限公司医疗设备厂);CT14RD型台式高速离心机(上海天美科学仪器有限公司);25 mL具塞磨口玻璃比色管。

1.2 试剂

试验用水均为无氨水,过硫酸钾为优级纯,硝酸钾、氯化钠及盐酸均为分析纯,硝酸钾标准使用液10 mg/L(以N计),铵标准使用液10 mg/L(以N计)。

1.3 总氮测定原理及方法

见参考文献[1]。

收稿日期:2017-08-01;修订日期:2017-08-30

作者简介:黄文婷(1985—),女,工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

2 结果与讨论

2.1 浊度对总氮测定的干扰及消除

将一系列地表水水样采用6种不同沉降方法进行分析:a:无沉降过程;b:自然沉降30 min;c:取

样前水样以3 500 r/min离心;d:消解后静置2 h; e:消解后以2 000 r/min离心;f:消解后以3 500 r/min离心。经不同沉降处理后测得的吸光度值和总氮检测结果见表1。

表1 6种沉降方式比较(n=3)^①

沉降方法	魏村饮用水源地			西石桥饮用水源地			京杭运河		
	A ₂₇₅	A ₂₂₀	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)	A ₂₇₅	A ₂₂₀	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)	A ₂₇₅	A ₂₂₀	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)
a	0.052	0.310	1.71	0.080	0.315	1.27	0.051	0.383	2.38
b	0.042	0.296	1.76	0.068	0.299	1.34	0.040	0.372	2.44
c	0.010	0.240	1.85	0.031	0.254	1.63	0.004	0.268	2.17
d	0.034	0.292	1.89	0.052	0.269	1.37	0.041	0.370	2.45
e	0.020	0.271	1.96	0.034	0.282	1.85	0.015	0.309	2.36
f	0.012	0.268	2.09	0.016	0.263	2.02	0.000	0.299	2.55

① A₂₂₀为硝酸盐在220 nm处的吸光度,A₂₇₅为干扰值。

由表1可知,随浊度的增高A₂₂₀和A₂₇₅值增大,但二者增加的数值无明显相关性,在二者的协同作用下,浊度增高导致总氮测定结果偏低。根据A₂₇₅/A₂₂₀的比值可看出实验干扰的大小^[6],由检测结果可知沉降方法b、c、d、e和f均在一定程度上消除了浑浊度影响,方法f和c在275 nm波长处的干扰值较小,但方法c消解前离心可能将原水中附着在悬浮物上的有机氮去除,该方法不可取。综合考虑,采用消解后3 500 r/min离心可以基本消除浊度对总氮测定的影响。

2.2 高氯对总氮的干扰

在同一地表水样中加入不同浓度的氯化钠溶液,测试氯离子对总氮测定的干扰程度,结果见表2。此外,将消解液碱性过硫酸钾的加入量由5 mL增加至7 mL,比较消解液用量对氯离子存在情况下总氮测定的影响,结果见表3。

表2 氯离子对总氮测定结果的影响(n=3)

氯离子加入量/(mg·L ⁻¹)	A ₂₂₀	A ₂₇₅	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)	相对误差 ^① /%
0	0.581	0.002	5.37	
1 000	0.589	0.013	5.22	-2.8
2 000	0.579	0.008	5.22	-2.8
3 000	0.581	0.005	5.30	-1.3
4 000	0.629	0.009	5.69	6.0
5 000	0.633	0.007	5.77	7.4
7 000	0.639	0.007	5.85	8.9
8 000	0.641	0.008	5.83	8.6
10 000	0.652	0.010	5.90	9.9

①与不加入氯离子为基准的相对误差。

表3 增加消解液对总氮测定结果的影响(n=3)

氯离子加入量/(mg·L ⁻¹)	总氮测定值/(mg·L ⁻¹)	
	5 mL消解液	7 mL消解液
4 000	5.69	5.77
5 000	5.77	6.28
7 000	5.85	6.42
8 000	5.83	6.35
10 000	5.90	6.48

由表2可见,氯离子质量浓度<3 000 mg/L时,对A₂₂₀基本无影响,当氯离子质量浓度>3 000 mg/L时,对A₂₂₀出现正干扰,且随着氯离子浓度的增加,这种正干扰逐步增加,但与不加入氯离子为基准测定结果的相对误差在10%以内,在允许的误差范围内。增加碱性过硫酸钾使用量反而使总氮测定结果偏高(见表3),说明增加消解液无法消除高氯对测定结果的影响,反而对测定结果产生正干扰。

2.3 高氨氮对总氮的干扰

在碱性条件下,氨氮会以氨气形式逸散至消解管气相中,造成测出的总氮只是亚硝酸盐氮,硝酸盐氮和少部分的氨氮,为此有学者提出:当水样消解后应立即放气,趁热将水样管多次摇匀,使气相中的氨气被热的过硫酸钾消解成硝酸盐氮(趁热摇匀法)^[7]。

现用硝酸钾标准使用液和铵标准使用液配置一系列不同配比的氨氮和硝酸盐氮混合溶液,各混合溶液中总氮含量均为100 μg,同时使用国标法和趁热摇匀法测定高氨氮水样中的总氮量,结果见表4。

表4 氨氮对总氮测定结果的影响 ($n=3$)

氨氮含量 / μg (以N计)	硝酸盐氮含量 / μg (以N计)	总氮测定值/ μg (以N计)	
		国标法	趁热摇匀法
0	100	100.1	98.6
20	80	96.3	97.2
50	50	87.2	93.0
80	20	76.3	96.2
100	0	69.2	90.0

由表4可知,当水样中氨氮含量较低时,两种方法效果都很好。随着氨氮含量的增加,国标法总氮测定的偏差逐渐增大,氨氮浓度越高,总氮测定结果的偏差越多;而趁热摇匀法测得结果的相对偏差则在10%以内。说明总氮分析过程中,通过热环境下摇匀操作可有效消除氨氮带来的负干扰。

3 总氮分析方法的进展

3.1 消解方法改进

微波消解是近年发展的一种消解手段,较之传统的消解方法,微波消解不仅速度快,而且对于易挥发的样品元素的测定具有较高的精度。袁斌等^[8]采用微波闭式COD\TN\TP消解仪对标准硝酸盐溶液水样进行高压密闭消解,精密度、准确度都较好。智能型多功能消解器代替传统的高压灭菌锅消解,可以快速冷却消解液,增加实验的安全性^[9]。臭氧紫外联合消解方法,对国标法中传统的氧化消解方法进行了改进,可对含氮水样进行连续消解^[10]。

3.2 仪器分析

总氮的测定方法不断地发展,常规方法的原理同仪器相结合,使总氮的测定向仪器化方向发展,测定过程更为简单快捷。离子色谱法、气相分子吸收光谱法、流动注射分析法、燃烧氧化-电化学传感器法等先后应用于总氮的分析中。相较于常规分析方法,仪器分析有灵敏度高等优点。

3.3 总氮、总磷的联合测定

总氮和总磷的测定都需要过硫酸钾消解,但二者过硫酸钾的配制不同。总氮宜在碱性环境中氧化,总磷宜在酸性条件下氧化。可以通过控制消解液中加入的过硫酸钾与强碱的比例,使消解前期为

碱性,后期为酸性,满足总氮总磷测定各自对消解的要求,可一次性完成消解。而用臭氧紫外协同的氧化方法对水样进行氧化消解,则从根本上解决了总氮、总磷消解过程的需求差异^[11]。

4 结语

碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮,浊度、高氯离子、高氨氮都对测定结果有影响。浊度会使地表水中总氮测定的结果偏低,采用消解后3 500 r/min离心可以基本消除该影响。氯离子浓度 $>3\ 000\ \text{mg/L}$ 时,对 A_{220} 值具有正干扰,且随着氯离子浓度的增加,这种正干扰逐步增加。水体中氨氮浓度较高时,会出现总氮测定结果严重偏低现象,热环境下摇匀操作可有效消除氨氮带来的负干扰。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法: HJ 636—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [2] 郝冬亮. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮的影响因素[J]. 中国给水排水, 2014, 30(12): 1-3.
- [3] 张立影, 刘继亮. 测定总氮的影响因素探讨[J]. 黑龙江环境通报, 2015, 39(3): 72-74.
- [4] 李莉. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定水中微量总氮影响因素分析[J]. 干旱环境监测, 2014(3): 129-134.
- [5] 肖伟, 吴伟, 李青雪. 总氮测定影响因素的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(2): 87-89.
- [6] 丁琼, 薛传金. 浑浊度对总氮测定影响的探讨[J]. 污染防治技术, 2010, 23(2): 69-70.
- [7] 蒋文洁, 潘虹. 总氮测定中消解损失的原因分析及解决办法[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(4): 143-144.
- [8] 袁斌, 宁寻安, 吕松. 封闭微波消解法与高压蒸汽消解法测定总氮对比研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 59-60.
- [9] 史春桃. 水质总氮测定消解方法改进的探讨[J]. 环境科学导刊, 2016, 35(s1): 206-208.
- [10] 李清, 杨慧中. 臭氧紫外联合-分光光度法测定水中总氮[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 251-255.
- [11] 丁明军, 杨慧中. 水中总磷和总氮含量的离子色谱测定法[J]. 分析化学, 2012, 40(3): 381-385.

栏目编辑 胡伟