

含泥沙的地表水总氮测定准确度的提高方法

纪昶, 严谨, 孙娟, 邱展辰
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘 要:针对碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定含泥沙的地表水中总氮时,数据准确度常受到絮凝沉淀的干扰的问题,采用一次性 0.45 μm 水相针式滤器过滤消解后水样,快速有效地去除絮凝沉淀的干扰,达到了提高含泥沙的地表水总氮测定准确度的目的。结果表明,该方法相对标准偏差 <2.0%,加标回收率为 92.0%~96.5%,符合实验室质控要求。

关键词:总氮;泥沙;干扰;过滤

中图分类号:X832;O657.32 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2016)01-0028-03

A Method of Improving the Accuracy in the Determination of Total Nitrogen in Surface Water Containing Sediments

Ji Yi, YAN Jin, SUN Juan, QIU Zhan-chen
(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: In determination of total nitrogen in surface water containing sediments using the alkaline potassium persulfate digestion-UV spectrophotometry, data accuracy is often influenced by insoluble floc. In this study, the digested sample was filtered through a 0.45 μm aqueous needle filter, which quickly and efficiently removed the insoluble floc and improved the accuracy of total nitrogen determination. Experimental results showed that using this method, the RSD was below 2.0% and the recoveries were in the range of 92.0%~96.5%, which met the laboratory quality control requirements.

Key words: Total nitrogen; Sediments; Interfering; Filtering

准确测定水体的总氮含量,对控制水体富营养化、改善水质具有十分重要的意义^[1]。目前较为常用的总氮测定方法为《碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012)。其方法原理是在 120~124℃下,碱性过硫酸钾溶液使样品中含氮化合物的氮转化为硝酸盐,采用紫外分光光度法于波长 220 和 275 nm 处,测定吸光度 A_{220} 和 A_{275} ,按公式 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 计算校正吸光度 A ,从而计算总氮含量^[2]。硝酸根离子在 220 nm 波长处有吸收,溶解的有机物在此波长处也有吸收,干扰测定。因此,引入经验校正值(该校正值是在 275 nm 处测得吸光度的 2 倍), A 减去经验校正值即为硝酸盐离子的净吸光值($A = A_{220} - 2A_{275}$)。对于含泥沙量较大的地表水,总氮实际测定过程中,水样在强碱性条件下消解后易产生絮凝沉淀,会使总氮结果小于氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮(以下简称三氮)之和^[3],且重现性、准确度差,加标回收率低^[4]。现采用一次性 0.45 μm 水相针式滤器过滤消解水

样,以期有效地提高含泥沙的地表水总氮测定的准确度。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:Hirayama HVE-50 系列高压灭菌器、普析通用 TU 1900 型紫外可见分光光度计、TPEM017 水相针式滤器(PP,25 mm×0.45 μm)。

试剂:超纯水(18.2 mΩ·cm,25℃)、碱性过硫酸钾(纯度≥99.0%)、盐酸(优级纯)。

1.2 实验方法

地表水采集后,自然沉降 30 min^[5],取上清液 10.00 mL 于 25 mL 比色管中(水样中含氮量超过 7 mg/L 时,可减少取样量并加超纯水稀释至 10.00 mL),加入 5.00 mL 碱性过硫酸钾溶液,塞

收稿日期:2015-03-30;修订日期:2015-07-06

作者简介:纪昶(1988—),女,助理工程师,本科,从事环境监测与分析工作。

紧管塞,并用纱布和橡皮筋扎紧,置于高压灭菌器中,于120~124℃下消解30 min后,取出并冷却至室温。向各管中加入(1+9)盐酸溶液1 mL,超纯水定容。采用一次性0.45 μm水相针式滤器对定容后的水样进行过滤,弃去初滤液5 mL,取续滤液于10 mm石英比色皿,采用紫外分光光度法,分别测定220和275 nm吸光度值,计算总氮含量。

2 结果与讨论

2.1 含泥沙水样总氮与三氮质量浓度对比

采集长江南京段(上起江宁区和尚港、下至栖霞区大道河口)的地表水样,水体混浊,含泥沙量较大^[6]。水样采集后先自然沉降30 min,取上清液用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法^[2]测定总氮及三氮质量浓度,结果见表1。

表1 总氮与三氮的质量浓度对比						mg/L
点位名称	氨氮	硝酸盐氮	亚硝酸盐氮	三氮	总氮	
城北水厂	0.058	2.04	—	2.10	1.82	
远古水厂	0.063	2.16	—	2.22	2.02	
九乡河口	0.042	1.94	—	1.98	1.94	
江宁河口	0.089	2.62	—	2.71	2.21	
孔田东南	0.133	4.45	—	4.58	4.46	
节制闸	0.081	2.62	—	2.70	2.42	

由表1可见,对于含泥沙量较大的地表水,总氮的测定结果往往小于三氮甚至硝酸盐氮的测定结果,数据缺乏合理性。原因可能是在水样的消解过程中产生了絮凝沉淀,导致275 nm波长处吸光

2.2 自然沉降时间对总氮测定结果的影响

将所采集的含泥沙地表水静置,使水样自然沉降,分时段采集上层清液进行分析^[7],结果见图1。由图1可见,经过5 h自然沉降后,水样在220与275 nm处的吸光度值均有一定程度的下降,总氮的测定浓度得到了提升,但絮凝沉淀在275 nm产生的干扰仍然存在。可见自然沉降只对较大颗粒的沉淀有效,对于含细小泥沙颗粒的水样,无法通过自然沉降的方法完全消除干扰。此外,利用长时间的自然沉降在实际分析中也不具备可行性。

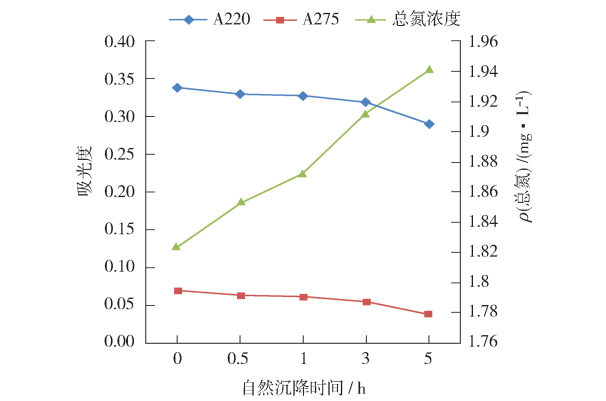


图1 自然沉降时间对总氮测定结果的影响

值异常偏高,对总氮的测定结果造成很大负干扰,从而使总氮结果偏低。

2.3 过滤去除消解后水样的絮凝干扰

采用一次性0.45 μm水相针式滤器过滤消解水样,去除絮凝沉淀干扰,结果见表2。

点位名称	未过滤直接比色			0.45 μm 滤器过滤后			ρ(三氮) /(mg·L ⁻¹)
	A ₂₂₀	A ₂₇₅	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)	A ₂₂₀	A ₂₇₅	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)	
城北水厂	0.339	0.069	1.82	0.241	0.004	2.14	2.10
远古水厂	0.341	0.060	2.02	0.255	0.002	2.31	2.22
九乡河口	0.329	0.058	1.94	0.234	0.004	2.07	1.98
江宁河口	0.388	0.074	2.21	0.306	0.005	2.75	2.71
孔田东南	0.596	0.063	4.46	0.497	0.003	4.67	4.58
节制闸	0.366	0.052	2.42	0.296	0.001	2.74	2.70

由表2可见,经过一次性0.45 μm水相针式滤器过滤,水样在220和275 nm处的吸光度值均明显下降,而A₂₇₅的影响更大,测得总氮质量浓度明显上升,且略高于三氮质量浓度,数据具有合理性。因此,含泥沙的地表水总氮测定偏低主要是由于消解后产生的絮凝沉淀导致220和275 nm处吸

光度值偏高,A=A₂₂₀-A₂₇₅结果偏低,对总氮的测定造成负干扰,从而使测定结果偏低^[8]。

2.4 精密度和准确度的测定

为了验证方法的精密度,对2份不同的含泥沙地表水样,分别进行6次平行测定实验,并采用上述方法去除絮凝沉淀,结果见表3。

表 3 精密度实验

点位名称	测定结果/(mg·L ⁻¹)						平均值/(mg·L ⁻¹)	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6		
远古水厂	2.31	2.35	2.28	2.32	2.34	2.28	2.31	1.4
孔田东南	4.64	4.72	4.68	4.65	4.59	4.72	4.67	1.1

由表 3 可知,测定结果相对标准偏差 <2.0% , 满足对精密度的质控要求^[2]。

为验证方法的准确度,对 2 份不同的含泥沙地表水样,分别进行高、低 2 种浓度的加标回收实验, 并采用上述方法去除絮凝沉淀,结果见表 4。

表 4 准确度实验

点位名称	本底值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	实测值/ (mg·L ⁻¹)	回收率/ %
城北水厂	2.14	0.50	2.61	94.0
		4.00	5.96	95.5
节制闸	2.74	1.00	3.66	92.0
		4.00	6.60	96.5

由表 4 可见,测定结果加标回收率为 92.0% ~96.5% ,可以达到对准确度的质控要求^[2]。

2.5 含泥沙地表水的特殊类型

实验发现有一部分含泥沙的地表水,其消解后水样经一次性 0.45 μm 水相针式滤器过滤后, A₂₇₅ 虽有下降,但数值仍然比较高,见表 5。

由表 2 可见,一般的含泥沙地表水经 0.45 μm 水相针式滤器过滤后, A₂₇₅ 的下降率均在 95% 左右。而表 5 列举的塔山水库 1#和 2#点位,其 A₂₇₅ 在过滤后仅分别下降了 29.8% 和 34.0% ,相较前者 A₂₇₅ 的降低并不明显,其原因主要为水体中含有少量溶解性有机物(粒径一般为纳米级),通过0.45 μm

表 5 含泥沙地表水的特殊类型

点位名称	未过滤直接比色			0.45 μm 滤器过滤后		
	A ₂₂₀	A ₂₇₅	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)	A ₂₂₀	A ₂₇₅	ρ(总氮)/(mg·L ⁻¹)
塔山水库 1#	0.194	0.047	0.83	0.188	0.033	1.05
塔山水库 2#	0.189	0.047	0.78	0.176	0.031	0.97

水相针式滤器不能去除,而该部分吸光度值应该通过 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 予以校正扣除。此类情况主要出现在少数受到有机污染的地表水或者废水中,而在一般的江河、湖泊等地表水中极少遇到。

3 结语

在碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定地表水中总氮的过程中,时常遇到絮凝沉淀干扰测定的问题,采用一次性 0.45 μm 水相针式滤器过滤消解后的水样,可有效去除絮凝沉淀对 220 和275 nm 处吸光度值的干扰,提高总氮测定的准确度。该法操作简便,耗时短,提高了总氮与三氮数据的可比性,能够更好地保证总氮数据的准确可信,从而科学判断水体的营养水平与污染程度。

[参考文献]

[1] 林旭芳,徐彬. 水中总氮快速测定实验方法研究[J]. 环境

监控与预警, 2012, 4(6): 27-28.

[2] 环境保护部. HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2012.

[3] 蔺凯,刘建利. 水中氨氮与总氮关系的探讨[J]. 山东化工, 2013, 42: 78-79.

[4] 欧伏平,张建明,王小毛,等. 含泥沙水样总磷测定方法的研究[J]. 环境工程, 2001, 19(6): 55-56.

[5] 环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[6] 周灵辉,胡恩宇,杭维琦,等. 长江南京段重点污染源有机污染物的定性分析[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(6): 39-40.

[7] 陆子川,罗宏德. 富含泥沙水样总氮总磷测定的干扰因素讨论[J]. 甘肃环境研究与监测, 2000, 13(4): 250-251.

[8] 范辉. 过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮准确度的提高方法[J]. 广西科学院学报, 2011, 27(2): 90-92.