

碱性过硫酸钾氧化 - 气相分子吸收光谱法测定水中总氮

莫怡玉¹, 茅丽秋², 吴卓智¹

(1 湛江市海洋与渔业环境监测站, 广东 湛江 524039)

2 湛江市港务管理局环境监测站, 广东 湛江 524027)

摘要: 采用碱性过硫酸钾氧化 - 气相分子吸收光谱法测定水中总氮, 用螺纹盖聚四氟乙烯消化管代替比色管, 称重法校正体积, 加大 NaOH 用量, 讨论了干扰及消除办法。方法在 $0 \mu\text{g} \sim 200 \mu\text{g}$ 范围内线性良好, 检出限为 0.016 mg/L , 标准溶液平行测定的 $\text{RSD} \leq 1.5\%$, 实际水样加标回收率为 $99.2\% \sim 102\%$, 测量结果的扩展不确定度为 3.3% 。

关键词: 总氮; 碱性过硫酸钾; 气相分子吸收光谱法; 水质

中图分类号: O657.3 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)04-0047-03

Total Nitrogen Determination in Water by Gas Molecular Absorption Spectrometry with Alkaline Potassium Persulfate Oxidation

MO Yiyu¹, MAO Liqiu², WU Zhuozhi¹

(1 Zhanjiang Ocean and Fishery Environmental Monitoring Station, Zhanjiang, Guangdong 524039, China;

2 Zhanjiang Port Authority Environmental Monitoring Station, Zhanjiang, Guangdong 524027, China)

Abstract Total nitrogen in water was determined by gas molecular absorption spectrometry with potassium persulfate oxidation. The detection used polyfluortetraethylene digestive tubes with whorl cap instead of colorimeter tubes, volume calibration by weighing method and increased NaOH dosage. The interference and its eliminate measurement were discussed. A good linearity was in range from $0 \mu\text{g}$ to $200 \mu\text{g}$. The detection limit was 0.016 mg/L . RSD of parallel standard solution was $\leq 1.5\%$. Spiked recoveries of samples were between 99.2% and 102% . Expanded uncertainty of test results was 3.3% .

Key words Total nitrogen; Alkaline potassium persulfate; Gas molecular absorption spectrometry; Water quality

总氮是衡量和评价水体富营养化的重要指标。由于城市污水、工业废水和养殖废水日益增加, 江、河、湖、海水域的总氮污染日趋严重。目前测定水中总氮的方法有过硫酸钾氧化 - 紫外光度法^[1-3]、过硫酸钾氧化 - 镉柱还原法^[4]、过硫酸钾氧化 - 锌镉还原法^[5-6]、气相分子吸收光谱法^[7]等。紫外光度法重复性和准确性较差, 计算麻烦; 镉柱还原法和锌镉还原法操作繁琐, 耗时较长, 试剂毒性大; 气相分子吸收光谱法操作简便, 干扰少。今将水样经碱性过硫酸钾加压消解, 含氮化合物全被氧化为硝酸盐氮, 再经三氯化钛还原成一氧化氮, 采用气相分子吸收光谱法测定总氮, 取得了满意结果。

与文献[7]相比, 方法改进之处为: ①用螺纹

盖聚四氟乙烯消化管^[5]代替比色管(或具塞试管), 省去了纱布包裹操作, 避免管塞冲出、管口爆裂损坏样品, 且聚四氟乙烯耐酸碱腐蚀, 可避免 NaOH 腐蚀比色管玻璃带来的含氮化合物干扰, 有利于降低空白; ②用称重法校正消解后的体积变化(可能由于蒸气溢出, 大多数样品消解后质量变轻, 体积减少); ③加大 NaOH 用量(2~4倍), 使消解液碱度提高(OH^- 初始浓度达 0.24 mol/L), 以便更好地吸收消解时释放的 Cl_2 和 H^+ , 改善过硫酸钾对高盐度水样的氧化能力。

收稿日期: 2009-11-06 修订日期: 2010-04-18

作者简介: 莫怡玉(1970-), 女, 广东化州人, 工程师, 大专, 从事渔业资源与环境保护工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

AJ 2100 型气相分子吸收光谱仪, 上海安杰环保科技有限公司; 镉空心阴极灯; 恒温水浴锅; 电子天平 (精度 0.01 g); 螺纹盖聚四氟乙烯消化管; 高压蒸气灭菌锅; 微量移液管。

硝酸盐标准溶液: 以国家标准物质硝酸盐标液 (1 000 mg/L) 为储备液, 用微量移液管吸取 2.00 mL 稀释至 100 mL, 得 20.0 mg/L-N 标准使用液; 50 g/L 过硫酸钾溶液: 称取 10 g 过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$, AR), 溶于 200 mL 水中; 400 g/L NaOH 溶液: 在塑料烧杯中加水溶解 40 g NaOH (AR), 冷却后稀释至 100 mL (预先标记好), 保存于聚乙烯瓶中; 6 mol/L 盐酸溶液: 于 250 mL 水中加入 250 mL 浓盐酸 (GR); 三氯化钛 (CP, 15%), 商品试剂, 直接使用; 干燥剂为无水高氯酸镁 (AR, 20 目); 颗粒状无水氯化钙 (AR, 16 目); 试验用水为电导率 $\leq 0.5 \mu S/cm$ 的去离子水或其他等效纯水。

1.2 试验方法

1.2.1 校准曲线

吸取硝酸盐氮标准使用液 0 mL, 0.20 mL, 0.40 mL, 0.60 mL, 0.80 mL, 1.00 mL 于反应瓶中, 加水至 5.0 mL, 各瓶含氮质量分别为 0 μg , 4.00 μg , 8.00 μg , 12.0 μg , 16.0 μg , 20.0 μg 。向各瓶中加入 3.0 mL 6 mol/L 盐酸溶液, 置于 (70 \pm 2) $^{\circ}C$ 恒温水浴中加热 20 min 后取出, 立即接入管路, 加 0.5 mL 三氯化钛, 计时 30 s 于 214.4 nm 波长处测量吸光值。

1.2.2 样品测定

①吸取 20 mL 样品于 50 mL 螺纹盖聚四氟乙烯消化管中, 取样时仔细摇匀, 若样品含氮较高, 可适当减少取样体积, 加水至 20 mL; ②加入 4 mL 50 g/L 过硫酸钾溶液和 0.6 mL 400 g/L NaOH 溶液, 加水至 25 mL, 盖紧, 称其质量 (精确至 0.01 g), 置于高压蒸气灭菌锅中加热, 控制压力为 1.1 kPa~1.4 kPa 30 min 后切断电源; ③自然冷却至压力为 0 取出放冷, 称其质量, 并加水至原来质量; ④吸取 5.0 mL (可少取, 加水至 5.0 mL) 于反应瓶中, 与校准曲线同样方法测量吸光值。

1.2.3 空白测定

与样品同样方法消解、测定 1 个或多个纯水空白样。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

校准曲线的测定结果见表 1。

表 1 校准曲线

Table 1 Standard curve

标准点 $m/\mu g$	0	4.00	8.00	12.0	16.0	20.0
A	0.0004	0.0379	0.0776	0.1172	0.1589	0.1978
$A-A_0$	0	0.0375	0.0772	0.1168	0.1585	0.1974
回归方程	$y = 0.00993x - 0.0014$					
相关系数 r	0.9999					

2.2 方法检出限

平行测定 6 个空白样 (经消解), 吸光值分别为 0.0023, 0.0025, 0.0023, 0.0025, 0.0018, 0.0022, 标准偏差为 0.00026, 根据 $DL = 3s_K$ 计算方法检出限为 0.016 mg/L。

2.3 精密度试验

用该方法对两个标准溶液平行测定 4 次, 结果见表 2。

表 2 精密度试验结果

Table 2 Test results of precision

标准溶液	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$				均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	RSD %
	1	2	3	4		
A	1.21	1.20	1.23	1.23	1.22	1.5
B	1.26	1.27	1.29	1.28	1.28	1.4

2.4 样品测定与加标回收试验

用该方法测定水和海水样品, 并做加标回收试验, 结果见表 3。

表 3 样品测定与加标回收试验结果

Table 3 Test results of samples and spiked recoveries

水样	测定值 ρ	加标量 ρ	加标后测定值	回收量 ρ	回收率
	$/(mg \cdot L^{-1})$	$/(mg \cdot L^{-1})$	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$/(mg \cdot L^{-1})$	%
自来水	0.058	0.800	0.853	0.795	99.4
鉴江河水	0.767	0.800	1.57	0.803	100
港口海水	0.336	0.800	1.13	0.794	99.2
混合海水	0.151	0.800	0.971	0.820	102

2.5 干扰及消除

试验表明, 消化管的材质对测定结果有较大影响。由于消化温度较高, 消化液的碱度也较强, 玻璃中的含氮物质会水解出来^[8], 使空白值增加, 精

密度变差, 故不宜选用玻璃消化管。塑料大多不耐高温, 部分塑料还不耐碱腐蚀。试验使用半透明的“聚丙烯”消化管, 所得消化液中有很多白色片状的小漂浮物, 测定结果极不稳定, 疑为“聚丙烯”中加入了其他塑料(如聚酰胺)。聚四氟乙烯管是最佳选择, 应注意选择纯白色有光泽的产品, 避免使用纯度不高的材质。

消解液中如含有大量高价金属离子(如 Fe^{3+}), 则会消耗过多的还原剂而影响测定, 此时加大三氯化钛用量, 保持红色不褪即可消除干扰。

2.6 测量不确定度的评定

参考文献[9]与《化学分析中不确定度的评估指南》(CNAS-GL06 2006), 评定改进后方法的测量不确定度。其主要影响因素有: ①有证标准物质具有的不确定度; ②移液器、容量瓶等玻璃仪器容积误差引入的不确定度; ③称量误差; ④重复性测定操作引入的不确定度; ⑤校准曲线拟合引入的不确定度。经计算, 测量结果的扩展不确定度为 3.3%。

3 结语

采用改进后的碱性过硫酸钾氧化 - 气相分子吸收光谱法测定水中总氮, 方法灵敏度较高, 重复

性和准确度良好, 适用于海水、地面水、养殖水及入海排放口的水质监测。

[参考文献]

- [1] 国家标准化委员会. GB 11894-89 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: 中国标准出版社, 1989
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002 254
- [3] 陈杰, 吴亦红. 碱性过硫酸钾氧化测定城市污泥中总氮[J]. 环境监测管理与技术, 2005 17(1): 35-36
- [4] 国家海洋局. 海水增养殖区监测技术规程 附录 B(规范性附录) 水中总氮测定—碱性过硫酸钾氧化法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002
- [5] 国家海洋局. GB 11378.4 海洋调查规范(第4分册) 总氮测定(钼还原法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 26
- [6] 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. GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007 121
- [7] 国家环境保护总局. HJ/T 199-2005 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006
- [8] 吴卓智, 莫怡玉. 塑料管中氧化-气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J]. 环境监测管理与技术, 2008 20(2): 38-40
- [9] 中国金属学会. CSM 01010102-2006 分光光度法测量结果不确定度评定规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006

(上接第 14 页)

行有针对性的突破必然是连续监测技术发展的方向。

随着节能减排工作的不断推进, 伴随着法律法规要求烟气连续监测污染因子的增多, 原来适用于低湿、高硫的直接抽取冷干法不再适合目前高湿、低硫的工况, 取样方式有向直接测量式发展的趋势, 进而向遥测方式发展; 分析技术则以光学技术为主导, 向全谱分析和线状光谱技术方向发展; 测量范围逐渐向低浓度发展, 追求更高的准确度和精密度。

另外, 低碳时代的到来, 温室气体的排放被普遍关注, 烟气中 CO_2 的实时准确监控不可避免地被提到议事日程。以前 CO_2 气体浓度大多通过计算得到, 其准确性不容乐观, 因而直接测量 CO_2 的监测分析技术将得到迅速推动。 H_2S 、 HCl 、 HF 、 H_2g 等有毒有害物质的在线监控, 也将成为环保部门关

注的焦点。

[参考文献]

- [1] 朱法华, 王飞, 潘荔, 等. 全国火电厂烟气连续监测系统运行状况调研及分析[J]. 中国环境监测, 2000, 16(5): 7-11.
- [2] 易江. 连续排放监测系统(一、发展进程)[J]. 现代科学仪器, 2000(1): 47-49.
- [3] 李宁. 基于差分光学吸收光谱技术的空气质量连续监测系统研究[D]. 天津: 天津大学, 2005
- [4] 郑海明. 固定污染源烟气中汞排放连续监测系统[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 8-12
- [5] 杨凯, 滕恩江. 烟气连续监测系统的相对准确度检测[J]. 环境监测管理与技术, 2005 17(4): 31-34
- [6] 齐宏景, 何青, 王秉仁. 火电厂烟气排放连续监测系统的设计[J]. 电力情报, 2001(4): 56-58
- [7] 谭衢霖, 邵芸. 遥感技术在环境污染监测中的应用[J]. 遥感技术与应用, 2000, 15(4): 246-251
- [8] 李晶, 孟祥亮, 张玉梅. 山东省生态环境遥感监测及其动态变化研究[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 71-74