

次溴酸盐氧化法测定海水中氨氮试验条件的优化

任妍冰 李婷婷 刘园园 姚远

(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘要:对次溴酸盐氧化法测定海水中氨氮的试验条件进行优化,考察了温度、氧化时间、次溴酸盐用量、氨基酸等影响因素,以及干扰离子对测定的影响。方法在0 mg/L~0.100 mg/L范围内线性良好,检出限为0.8 μg/L,标准溶液平行测定的RSD为4.4%,能力验证样品的测定结果合格。

关键词:氨氮;次溴酸盐氧化法;海水

中图分类号:O657.32 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2013)03-0044-03

Optimization of Test Conditions of Ammonia Nitrogen in Seawater by Hypobromite Oxidimetry Method

REN Yan-bing, LI Ting-ting, LIU Yuan-yuan, YAO Yuan

(Lianyungang Environmental Monitoring Center, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: The experimental conditions for the determination of ammonia nitrogen in seawater by hypobromite oxidimetry method were optimized. The influence of reaction time, temperature, hypobromite's content and amino acids on the quantitation. Interfering ion and other effects on the experimental results were discussed too. The calibration curve showed a good linearity from 0 mg/L to 0.100 mg/L, the detection limit is 0.8 μg/L. Replicate analysis of standard solution shows the relative standard deviation of 4.4%. Test results of national standard material obtained from current method meet the requirement.

Key words: Ammonia nitrogen; Hypo-bromate oxidimetry method; Sea water

海洋生态环境的破坏,已经严重影响了经济发展和人民生活水平的提高。海水中营养盐含量是海洋生态环境监测的重要参数,氨氮是海水监测项目中的重要指标,也是评价海水质量、水体污染程度、自净状况好坏的标志。现行国家标准对于海水中氨氮的测定有靛酚蓝分光光度法和次溴酸盐氧化法两种^[1],其中次溴酸盐氧化法因氧化率高、快速、简便、灵敏、适合大批量样品分析等优点,成为常用的分析方法,今对其试验条件进行优化。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

T6新悦可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司。

10.0 mg/L(以氮计)铵标准使用液;溴酸钾-溴化钾标准贮备溶液;次溴酸钠溶液;磺胺溶液;盐

酸萘乙二胺溶液^[1];无氨海水制备:采集盐度与样品相近的海水,用0.45 μm滤膜过滤,加入少许无水碳酸钠调节pH值约为10,加入同体积蒸馏水煮沸至原体积,加几滴1.2 mol/L盐酸溶液调节pH值约为7,再在每升无氨海水中加1 mL三氯甲烷,混匀,密闭储存于聚乙烯瓶中^[2]。

1.2 试验方法

取6个100 mL容量瓶,将10.0 mg/L铵标准使用液用无氨海水稀释配制标准溶液系列。分别量取50.0 mL,置于100 mL具塞比色管中,加入5 mL次溴酸钠溶液,混匀,静置30 min。加入5 mL磺胺溶液,混匀,静置5 min。再加入1 mL盐酸萘乙二胺溶液,混匀,静置15 min。用3 cm比色皿,

收稿日期:2012-05-24;修订日期:2013-04-09

作者简介:任妍冰(1982—),女,江苏连云港人,工程师,本科,从事环境监测工作。

于 543 nm 波长处,以无氨海水为参比,测量吸光值 A_i ,参比溶液吸光值为 A_0 。以吸光值 ($A_i - A_0$) 为纵坐标,相应的质量浓度 ρ (mg/L) 为横坐标,绘制标准曲线。样品测定参照文献 [1]。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

温度对氧化效果影响很大,不同温度条件下吸光值的变化见图 1。由图 1 可见,在氧化时间为 30 min 的条件下,当温度为 5 °C ~ 10 °C 时,显色后吸光值较低且基本不变;当温度为 20 °C ~ 30 °C 时,吸光值较高且基本不变;当温度超过 30 °C 后,吸光值呈下降趋势。

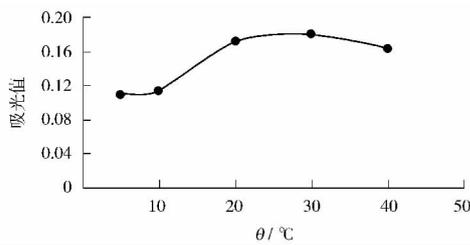


图 1 温度对试验结果的影响

Fig. 1 The results of influence by experimental temperature

2.2 氧化时间的影响

氧化时间长短也是影响测定结果的一个重要因素。当温度为 20 °C 时,氧化时间对试验结果的影响见图 2。

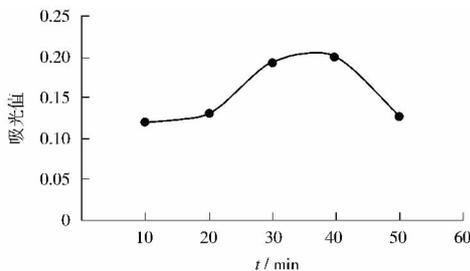


图 2 氧化时间对试验结果的影响

Fig. 1 The results of influence by oxidation time

由图 2 可见,氧化时间过短或过长,都会造成测定结果偏低,通常以氧化 30 min ~ 40 min 为宜。不同水温、不同季节所需要的氧化时间也有差别,当水温低于 10 °C 时,需延长氧化时间。如果海水

样品于 -20 °C 深度冷冻,测定前需将样品融化后立即分析,并适当延长氧化时间,否则测定结果可能偏低 [3]。

对 0.02 mg/L 铵标准溶液的试验结果表明,当氧化时间为 30 min、试验温度为 20 °C 时,测定值为 0.021 mg/L,而 5 °C、10 °C 温度下的测定结果均产生偏离。延长氧化时间至 40 min,对 20 °C 试验温度下的测定结果影响很小,而温度低于 10 °C 的样品测定值略有增加。当氧化时间延长至 50 min 时,温度低于 10 °C 的样品测定结果方能达到质控要求。因此,对于低温样品,可以采取适当延长氧化时间、水浴,或者提高环境温度等方法,保证测定结果的准确性。

2.3 次溴酸盐用量的影响

取 3 份同一瓶中的海水样品,在同样的温度条件下预处理,分别加入 2.5 mL、5.0 mL、10.0 mL 现配的次溴酸盐溶液,氧化 30 min 后按试验步骤测定,结果见表 1。

表 1 次溴酸盐用量对试验结果的影响

Table 1 The results of influence by hypo-bromate dosage

样品	1	2	3
次溴酸盐加入体积 V/mL	2.5	5.0	10.0
吸光值	0.080	0.199	0.146

由表 2 可见,次溴酸盐溶液加入量过少,氧化反应不完全,会造成吸光值偏低。重氮化反应必须在强酸条件下进行,次溴酸盐溶液加入量过多,其中的碱会中和磺胺溶液里的酸,也会造成吸光值偏低。

2.4 氨基酸的影响

采用次溴酸盐氧化法测定海水中的氨氮,氧化率高,但部分氨基酸也被氧化,导致测定结果偏高。海水中的氨基酸主要存在于悬浮物中,经 0.45 μm 滤膜过滤后,剩余的氨基酸含量极低 [4],对测定基本无影响。

2.5 干扰离子的影响

试验了多种外来离子对测定的影响,结果表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 等离子的影响很小 [5]。

2.6 标准曲线与方法检出限

在优化的试验条件下,分别测定 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.060 mg/L、0.100 mg/L 铵标准溶液系列,标准曲

线回归方程为 $A = 8.49\rho - 0.002$, 相关系数 $R = 0.9997$ 。

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,重复测定7次全程空白,计算标准偏差 s 为 $0.24 \mu\text{g/L}$ 。按照公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限,当 $n=7$ 、置信度为99%时 t 值取3.143,则该方法测定海水中氨氮的检出限为 $0.8 \mu\text{g/L}$ 。

2.7 精密度与准确度试验

在优化的试验条件下平行测定 0.012 mg/L 铵标准溶液,测定值的相对标准偏差为4.4%。

在优化的试验条件下测定近岸海域水质监测实验室能力验证样品(基体为近岸海水,盐度为28.5‰)4次测定的均值为 0.012 mg/L ,结果判定为合格。

3 结语

(上接第20页)

- [3] 庄树宏. 黄海烟台、威海海域三岛屿岩岸潮间带无脊椎动物群落结构的研究[J]. 海洋通报, 2003, 22(6): 17-29.
- [4] 袁兴中, 陆健健, 刘红. 长江口新生沙洲底栖动物群落组成及多样性特征[J]. 海洋学报, 2002, 24(2): 133-139.
- [5] 何雪宝, 刘学勤, 崔永德, 等. 贝加尔湖沿岸带不同生境底栖动物群落研究[J]. 水生生物学报, 2011, 35(3): 516-522.
- [6] 周晓, 王天厚, 葛振鸣, 等. 长江口九段沙湿地不同生境中大型底栖动物群落结构特征分析[J]. 生物多样性, 2006, 14(2): 165-171.
- [7] 杜飞雁, 林钦, 贾晓平, 等. 大亚湾西北部春季大型底栖动物群落特征[J]. 生态学报, 2011, 31(23): 7075-7085.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 12763.6-2007 海洋调查规范(第6部分海洋生物调查)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [9] 蔡永久, 龚志军, 秦伯强. 太湖大型底栖动物群落结构及多样性[J]. 生物多样性, 2010, 18(1): 50-59.
- [10] TOLONEN K T, Hämäläinen H, HOLOPAINEN I J, et al. Influences of habitat type and environmental variables on littoral mac-

采用次溴酸盐氧化法测定海水中的氨氮时,应注意控制氧化时间和温度,一般氧化时间选择30 min,当温度较低时可适当延长氧化时间,确保氨氮氧化完全。另外,次溴酸钠溶液须现配现用,加入体积以5.0 mL为宜。

[参考文献]

- [1] 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, 2007:111-113.
- [2] 闫修花, 王桂珍, 陈迪军. 纳氏试剂比色法测定海水中的氨氮[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 23-25.
- [3] 王娟娟, 王秀芹. 对次溴酸盐氧化法测定海水氨氮影响因素的探讨[J]. 天津水产, 2009(2): 24-26.
- [4] 林晓凌, 王森, 邹宁. 次溴酸盐氧化法测定海水氨氮方法原理解析[J]. 中国高新技术企业, 2007(5): 115-116.
- [5] 邓金花, 吴清平, 廖富迎, 等. 环境水质氨氮的快速检测[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 33-34.
- roinvertebrate communities in a large lake system[J]. Archiv für Hydrobiologie, 2001, 152: 39-67.
- [11] GALUPPO N, MACI S, PINNA M, et al. Habitat types and distribution of benthic macroinvertebrates in a transitional water ecosystem: Alimini Grande (Puglia, Italy) [J]. Transitional Waters Bulletin, 2007(4): 9-19.
- [12] SHOSTELL J M, WILLIAMS B S. Habitat complexity as a determinant of benthic macroinvertebrate community structure in cypress tree reservoirs[J]. Hydrobiologia, 2007(575): 389-399.
- [13] 田胜艳, 于子山. 丰度/生物量比较曲线法监测大型底栖动物群落受污染扰动的研究[J]. 海洋通报, 2006, 25(1): 92-96.
- [14] 杨俊毅, 高爱根, 王春生, 等. 坎门排污工程邻近海域大型底栖生物生态特征[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(3): 52-55.
- [15] 高爱根, 杨俊毅, 陈全震, 等. 象山港养殖区与非养殖区大型底栖生物生态比较研究[J]. 水产学报, 2003, 27(1): 25-31.
- [16] STENTON-DOZEY J M E, JACKSON L F, BUUSBY A J. Impact of mussel culture on macrobenthic community structure in sandanba bay, south africa [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 39(1-12): 357-366.

· 简讯 ·

英国敦促欧盟在2030年前减排50%

新华网消息 英国能源与气候变化部28日发表公报说,欧盟应将2030年的减排目标定为在1990年的基础上减少50%,为2015年各方最终达成一份有约束力的全球减排协议作出贡献。

今年年初,欧盟委员会发布2030年气候变化和能源政策框架绿皮书,就如何确定欧盟2030年气候变化和能源目标等一系列问题征求意见,以期在年底前出台相关框架文件。

摘自 www.jshb.gov.cn 2013-05-30