

连续流动分析-分光光度法测定水和废水中总氮

吕清

(苏州市环境监测中心站,江苏 苏州 215004)

摘要:对连续流动分析-分光光度法测定水和废水中总氮进行方法适用性验证。6家验证单位验证数据表明:方法在0 mg/L~10.0 mg/L范围内线性良好,相关系数为0.999 6~0.999 9;方法检出限为0.04 mg/L,测定下限为0.16 mg/L;6家实验室测定总氮标准溶液RSD为0.4%~9.6%,测定总氮有证标准物质的结果在允许范围内,实际水样的加标回收率为92.0%~111%。该方法与国标方法同时测定多种类型的水样,结果无显著差异。探讨了影响该方法测定的干扰因素和消除方法,并提出方法应用要点。

关键词:总氮;连续流动分析;分光光度法;水;废水

中图分类号:O657.32 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2014)01-0042-04

Determination of Total Nitrogen in Water and Wastewater by Continuous Flow Analysis and Spectrophotometric Method

LV Qing

(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: Applicability of continuous flow analysis and spectrophotometric method to measure total nitrogen in water and waste water was studied. Calibration results of 6 laboratories showed good linear regression in concentration range between 0 mg/L and 10.0 mg/L with correlation coefficient varied from 0.999 6 to 0.999 9. The method detection limit was 0.04 mg/L and the quantitation limit was 0.16 mg/L. The test results of certified reference material was in the permission range, RSD ranged from 0.4% to 9.6%. The recovery rate of real water samples was between 92.0%~111%. Therefore the aforesaid method shows no significant difference compared with national standard method. The interference factor and elimination method was discussed.

Key words: Total nitrogen; Continuous flow analysis(CFA); Spectrophotometry; Water; Wastewater

水中总氮的测定,通常采用过硫酸钾氧化使有机氮和无机氮化合物转变为硝酸盐后,再以紫外法、偶氮比色法、离子色谱法或气相分子吸收法测定^[1]。现有国标方法分别有《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)《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005),预处理均需手工操作,且过程繁琐,测定时间长。随着环境监管要求的提高,水中总氮监测的样品量日益增加,手工法已无法满足大批量样品快速检测的需求。因此,具有在线紫外消解前处理,实现从分析检测到数据处理全过程自动化的流动分析方法已被越来越多的分析监测机构选用。该方法是利用流动分析仪进行全

自动的湿化学分析方法,国外对该方法的研究有50多年历史,ISO和JIS均颁布了流动分析方法测定总氮的方法标准^[2-3]。而国内在上世纪90年代后期才开始有流动分析技术的应用报道^[4-5],陆续出现关于总氮的流动分析仪应用或方法研究的报道^[6-17]。

按流动分析仪的进样方式、流动体系和反应机制的不同分为连续流动分析(CFA)和流动注射分析(FIA)两种方法。今采用连续流动分析-分光

收稿日期:2013-07-10;修订日期:2013-11-13

基金项目:国家环境保护标准制修订基金资助项目(960)

作者简介:吕清(1965-),女,江苏无锡人,高级工程师,本科,主要从事环境监测工作。

光度法(CFA法)测定水中总氮,对该方法特性及影响总氮测定的干扰因素进行讨论,并提出解决方案。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

荷兰Skalar公司的SAN++连续流动分析仪,由自动进样器,化学分析单元(即化学反应模块,包括多通道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、紫外消解装置、透析器、镉柱、加热圈等组成),比色检测单元(流动检测池光程为30 mm),数据处理单元组成。

硝酸钾标准贮备液 [$\rho(N) = 1.00 \text{ g/L}$]: 将硝酸钾(优级纯)在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥恒重后,称取 7.218 g 溶解于水,转移至 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至标线并混匀(该溶液在 4°C 下避光保存,至少可稳定 6 个月); 49 g/L 的过硫酸钾消解试剂: 称取 49 g 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)溶于 800 mL 水中,定容至 1 000 mL; 四硼酸钠缓冲溶液: 称取 38 g 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶于 800 mL 水中,加入 30 mL 5 mol/L 的 NaOH 溶液,定容至 1 000 mL 混匀; 氯化铵缓冲溶液: 称取 50 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 800 mL 水中,用氨水调节 pH 值至 8.2,定容至 1 000 mL,加 3 mL Brij-35 摇匀,每两三天测定一次 pH 值; 显色试剂: 量取 150 mL 磷酸溶于 100 mL 水中,加入 10 g 磺胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)和 0.5 g 盐酸萘乙二胺($\text{Cl}_2\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$),定容至 1 L,盛于棕色瓶中。试验用水为纯水机新鲜制取, 25°C 时电阻率 $> 10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的无氨水。

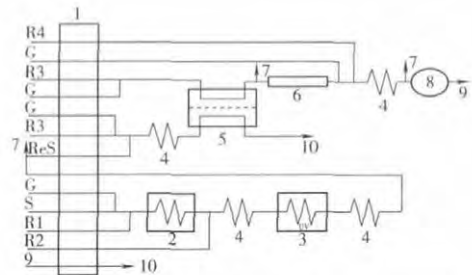
1.2 方法原理

连续流动分析仪工作原理: 试样与试剂在蠕动泵的推动下进入分析模块,于密闭管路中连续流动,被气泡按一定间隔规律地隔开,并按特定的顺序和比例混合、反应,显色完全后进入流动检测池光度检测。总氮的分析流程见图 1,化学反应原理: 采用碱性过硫酸盐紫外氧化法,在 $107^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下将试样中含氮化合物氧化成硝酸盐,并经镉柱还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐与磺胺发生重氮化反应,生成的重氮离子与盐酸萘乙二胺偶合生成紫红色化合物,可在 540 nm 波长下比色测定。

1.3 试验条件

加热池温度 $107^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$; 过硫酸钾消解溶液流量 0.32 mL/min ; 四硼酸钠缓冲溶液流量

0.42 mL/min ; 氯化铵缓冲溶液流量: 透析膜上层液 1.40 mL/min , 下层液 0.80 mL/min ; 显色剂流量 0.23 mL/min ; 试样流量 1.00 mL/min ; 二次进样流量 0.32 mL/min 。



1—蠕动泵; 2—加热池; 3—紫外消解装置; 4—混合反应圈; 5—透析器; 6—镉柱; 7—除气泡; 8—30 mm 的流动检测池; 9、10—废液; R1—过硫酸钾消解溶液; R2—四硼酸钠缓冲溶液; R3—氯化铵缓冲溶液; R4—显色试剂; S—试样; ReS—二次进样; G—空气。

图1 CFA法测定总氮的流程

Fig. 1 Process of CFA method for the determination of total nitrogen

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

CFA方法采用校准曲线对样品中待测因子定量分析。将硝酸钾标准贮备液配制成 0 mg/L 、 1.00 mg/L 、 2.00 mg/L 、 4.00 mg/L 、 6.00 mg/L 、 8.00 mg/L 、 10.0 mg/L 的标准系列,按上述方法测定,以相对峰高 y 为纵坐标,对应的总氮质量浓度 x (以 N 计) 为横坐标,绘制校准曲线,回归方程 $y = 1.00 \times 10^4 x + 41.0$,相关系数 $r = 0.9999$ 。6 家验证单位比对试验的校准曲线相关系数为 $0.9996 \sim 0.9999$,说明该方法在 $0 \text{ mg/L} \sim 10.0 \text{ mg/L}$ 范围内线性关系良好。

2.2 方法检出限和方法测定下限

按照文献[18]附录 A 有关规定,用上述方法测定 7 个 0.100 mg/L 的硝酸钾标准溶液,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 $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$,计算得到检出限为 0.04 mg/L 。以检出限的 4 倍为测定下限,方法测定下限为 0.16 mg/L 。

2.3 精密度

6 家实验室分别对 1.00 mg/L 、 5.00 mg/L 、 9.00 mg/L 的总氮标准溶液重复测定 6 次: 实验室内的 RSD 分别为: $0.5\% \sim 9.6\%$ 、 $0.5\% \sim 4.0\%$ 和 $0.4\% \sim 2.2\%$; 实验室间的 RSD 分别为: 4.2% ,

2.3%和1.6%。

2.4 准确度

6家实验室分别测定保证值为(0.505 ± 0.062) mg/L和(2.99 ± 0.16) mg/L的总氮有证标准溶液,相对误差分别为:0 ~ 3.6%、0.7% ~ 4.0%;相对误差最终值分别为:1.5% ± 2.8%, 2.5% ± 2.6%。

6家实验室分别对总氮质量浓度为0.21 mg/L ~ 2.86 mg/L、3.18 mg/L ~ 5.12 mg/L、3.06 mg/L ~ 8.85 mg/L的3种类型(地表水、生活污水、工业废水)实际水样进行加标回收试验,回收率分别为:92.0% ~ 111%、93.2% ~ 105%、96.0% ~ 110%;加标回收率最终值:101% ± 15%、98.4% ± 9.0%、102% ± 12.2%。

2.5 方法比对

采用CFA法和国标法《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)同时测定标准溶液、地表水、生活污水、工业废水等不同类型的水样,结果见表1。经*t*检验,CFA法与国标法对水样总氮的测定结果无显著差异 [$t_{0.05(13)} = 2.16$, $|t| = 1.44$, $|t| < t_{0.05(13)}$]。

表1 CFA法和国标法的比对

Table 1 Comparison between CFA and the national standard method

样品	CFA法 $I/(mg \cdot L^{-1})$	国标法 $I/(mg \cdot L^{-1})$	相对偏差/%
标准溶液	4.99	5.04	0.5
地表水(悬浮固体较多)	8.35	8.74	2.3
地表水(悬浮固体少)	2.30	2.54	5.0
生活污水(悬浮固体较多)	7.74	8.65	5.6
生活污水(悬浮固体少)	5.02	4.70	3.3
印染废水(悬浮固体较多)	4.50	4.17	3.8
印染废水(悬浮固体少)	3.46	3.58	1.7
化工废水(悬浮固体较多)	5.58	5.99	3.5
化工废水(悬浮固体少)	3.68	3.49	2.6
电镀废水(悬浮固体较多)	3.86	3.90	0.5
电镀废水(悬浮固体少)	2.94	2.83	1.9
制药废水(悬浮固体较多)	2.48	2.84	6.8
制药废水(悬浮固体少)	1.76	1.84	2.2
地下水	2.07	2.20	3.0

2.6 干扰和消除

2.6.1 金属离子化合物、有机物的干扰和消除。

对不同质量浓度的铁、铜、铬3种金属离子溶液和氯离子溶液进行总氮标准溶液的加标回收试验。结果表明,当水样 $\rho(Fe^{3+}) > 180$ mg/L、

$\rho(Cr^{6+}) > 50$ mg/L、 $\rho(Cl^{-}) > 5$ g/L时,会对总氮的测定产生负干扰,使回收率低于80%。不同质量浓度 Cu^{2+} 的存在不影响总氮的测定。

对不同质量浓度的间苯二酚溶液、邻苯二甲酸氢钾溶液及含有机物的废水水样进行总氮加标回收试验。试验表明,随着间苯二酚和邻苯二甲酸氢钾溶液质量浓度的增加,总氮的回收率越来越低,而随着有机废水中COD值的增大,总氮回收率减小甚至成为负值。说明有机物对于总氮回收率有负干扰。

上述干扰均可通过稀释水样来消除,并且需通过多个稀释度测定结果的一致性或加标回收来确认稀释倍数。

2.6.2 颗粒物、浊度、色度干扰和消除。

当颗粒物粒径 $> 10 \mu m$ 时,会发生重力沉淀。水样中有较多固体或悬浮物时,由于颗粒物没有悉数进入紫外消解单元,总氮分析结果会偏低,且样品的不均匀性,会影响消解率和测定结果的重复性,取样前应充分摇匀样品。ISO方法介绍,当水样中颗粒物粒径 $> 50 \mu m$ 时,可通过均质机匀质化处理减小颗粒物的粒径,以获得具有代表性的试样来减少误差。现有些仪器可选配搅拌器,安装在自动进样器上,一边取样一边匀质,可减小沉淀和颗粒不均造成的测定误差,有些仪器则采用超声乳化匀质水样。样品的浊度或色度对测定的干扰,可通过透析单元来消除。

2.7 应用要点

2.7.1 试剂与材料

国产过硫酸钾试剂中一般含氮化合物的质量分数达0.002% ~ 0.005%,当含氮化合物的质量分数为0.0025%时,会使谱图基线提高20%,使得测定0.20 mg/L总氮标准溶液时,其相对误差 $> 20%$,因此过硫酸钾须提纯后使用。同样,当氢氧化钠加水溶解有黄色漂浮物出现时,试剂空白也会较高。氯化铵用于配制缓冲溶液,当系统走试剂至基线基本稳定时,将镉柱切换为在线状态,若基线明显提高,应立即更换该试剂。

冰箱贮存的试剂需待温度达到室温后再使用,分析过程室温应保持恒定,否则可能影响分析结果。过硫酸钾消解溶液和四硼酸钠缓冲溶液低温下易结晶,带结晶的溶液易堵塞试剂管,建议这两种试剂不放冰箱。为减小基线的噪声,试剂应保持澄清,必要时试剂应过滤。

对分析影响较大的耗材有镉柱、紫外灯等。镉柱起还原作用,其质量的好坏对分析影响较大,需定期进行镉柱还原能力检验。方法:测试中关闭紫外灯,并用水代替消解试剂,按照样品测定方法,分别测量氮含量相同的亚硝酸钾溶液和硝酸钾溶液。若二者结果相差 10% 以上,则需更换镉柱。紫外灯是水样氧化消解的关键部件,消解效率会随紫外灯的使用时间衰减,应定期测量有机氮标准溶液(氨基乙酸、尿素或尼古丁酸等)的回收率以验证消解效率。方法:先用标准溶液校准系统,然后平行测定氮含量相同、按测量范围中间质量浓度配制的氨基乙酸溶液与硝酸钾溶液,有机氮测定的回收率应 >95%。

2.7.2 仪器维护

分析完毕后,系统所有管路用水清洗 30 min,再按相应顺序关闭系统,并及时将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中,防尘、防湿。必要时,为净化系统、去除管路藻类等污染,可用次氯酸钠(NaClO)稀溶液清洗管路 30 min,再用水清洗 30 min。一般系统清洗完毕及时切断镉柱流路,以免空气进入。当用清洗溶液清洗系统时,应先将镉柱流路切断,再进行清洗。

3 结论

采用 CFA 法测定水和废水中的总氮,具有分析速度快(每小时 15 ~ 25 个样)、检出限低、准确度、精密度高、重现性好、检测范围宽的特点。通过流动分析仪单元模块(匀质、紫外消解、透析)的配置,实现了水样的自动预处理、除干扰,简化了前处理过程,省时高效,适用于大批量样品的快速连续测定。

[参考文献]

[1] 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.

- [2] ISO copyright office. ISO 29441 - 2010 Water quality-determination of total nitrogen after UV digestion-method using flow analysis(CFA and FIA) and spectrometric detection[S]. Geneva: ISO copyright office 2010.
- [3] JP-JISC. JIS K0170 - 3 - 2011 Testing methods for water quality by flow analysis-Part3 total nitrogen [S]. Tokyo JP-JISC 2011.
- [4] 齐文启, 孙崇光. 流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用[J]. 现代科学仪器, 1999 (Z1): 24 - 35.
- [5] 肖文, 余萍. 间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用[J]. 环境科学动态, 2003(1): 39 - 41.
- [6] 张志军, 梁高亮, 罗丽红, 等. 连续流动分析仪测定环境水样中的硝酸盐氮[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(1): 36 - 37.
- [7] 王慧丽. 磺胺/NEDD 流动分析法测定水中总氮[J]. 中国测试技术, 2007, 33(3): 131 - 132.
- [8] 孙丽晶, 吴维. 连续流动分析法测定水中总氮[J]. 城镇供水, 2007(3): 35 - 36.
- [9] 苏琴, 张海涛, 王庆霞, 等. 微波联合消解流动注射光度法测定水中总氮和总磷[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 25 - 27.
- [10] 谭赞华, 刘莺, 邝敏儿, 等. 在线镉柱还原 - 流动注射分析法测定水中总氮[J]. 环境, 2008(S1): 88.
- [11] 刘倩, 刘光学. 连续流动分析法测定污水中阴离子表面活性剂、总氮、总磷、挥发酚、氰化物、硫化物的方法及实例[J]. 地下水, 2008, 30(3): 40 - 42.
- [12] 邹琳, 周圣东, 陈卫. 高压消解/流动注射光度法同时测定水中总氮与总磷[J]. 中国给水排水, 2009, 25(22): 93 - 97.
- [13] 刘倩. 连续流动分析法同时测定污水中总氮、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 72 - 74.
- [14] 姜明华, 施新锋, 陆敏. 连续流动分析仪测定水中总氮的特性研究[J]. 干旱环境监测, 2011, 25(4): 209 - 212.
- [15] 都欣, 向德余. 浅谈水和废水中总氮的测定方法[J]. 科学之友, 2011(6): 24 - 25.
- [16] 施新锋. 浅谈连续流动分析法测定总氮的质量控制[J]. 干旱环境监测, 2012, 26(4): 242 - 244.
- [17] 冯洁娉, 李万霞, 冯佳, 等. 连续流动 - 分光光度法测定江河水中的总氮实验研究[J]. 绿色科技, 2012(7): 179 - 180.
- [18] 环境保护部. HJ 168 - 2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

• 简讯 •

报告称若不减排本世纪末地球至少升温 4 ℃

英国《自然》杂志 2013 年 12 月 31 日在线刊登的一项研究报告说,最新气候变化预测模型显示,如果人类不立即减少温室气体排放,到 2100 年,地球可能至少升温 4 ℃,超出之前预计的 2 ℃升温“红线”。

领导这项研究的新南威尔士大学教授史蒂文·舍伍德说,主流研究认为 2 ℃对人类来说是地球升温的“警戒线”,而升温 4 ℃将会是“灾难性的”。

摘自 www. jshb. gov. cn 2014 - 01 - 03