

消解仪-麝香草酚分光光度法测定水中总氮

陈桂凤, 仲玲玲

(苏州大学卫生与环境技术研究所, 江苏 苏州 215000)

摘要: 采用消解仪替代高压蒸汽灭菌器消解水样, 用麝香草酚分光光度法替代紫外分光光度法测定总氮。试验表明, 方法在 0 mg/L ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好, 相关系数 R 为 0.999 9; 方法检出限为 0.04 mg/L; 测定低、中、高质量浓度的标准溶液, RSD 为 1.1% ~ 5.5%; 对 3 份实际水样进行加标回收试验, 回收率为 94.6% ~ 98.2%, 测定总氮标准品, 结果在保证值范围内; 用该方法与国标方法同时测定水样, 测定结果的相对偏差 < 5%。

关键词: 总氮; 麝香草酚; 分光光度法; 水质

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)02-0042-03

Determination of Total Nitrogen in Water by Digestion Instrument with Thymol Spectrophotometry

CHEN Gui-feng, ZHONG Ling-ling

(Sanitation and Environment Technology Institute, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215000, China)

Abstract: Total nitrogen in water was determined by digestion instrument-thymol spectrophotometry in stead of autoclave digestion UV spectrophotometry. The results showed that there was a good linear relation between the concentrations of nitrate-N and the absorption values in the range of 0 mg/L ~ 10.0 mg/L and the correlation coefficient was 0.999 9. The method detection limit was 0.04 mg/L. When determining the standard solution of low, medium and high concentrations, the RSDs ranged from 1.1% to 5.5%, and the recovery rates were 94.6% ~ 98.2%. The relative deviation between the current method and the national criteria was less than 5%.

Key words: Total nitrogen; Thymol; Spectrophotometry; Water quality

总氮(简称 TN)是硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮与有机氮的总称,也是反映水体富营养化的主要指标^[1]。目前,水中总氮的测定方法主要有两类,一类是化学分光光度法,通常按照《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)^[2]操作。此方法需要同时测定样品在 220 nm 和 275 nm 处的吸光度,且消解时间较长(45 min 以上测定值才稳定)^[3];消解过程在高压蒸汽灭菌器中完成,影响因素较多,空白值易受干扰,影响分析结果^[4]。另一类是仪器分析法,如离子色谱法^[5-6]、气相分子吸收光谱法^[7]、TOC/TN 仪法^[8]等,这类方法仪器设备价格高,投入成本较大,普及性较差。今采用消解仪替代高压蒸汽灭菌器消解水样^[9],用麝香草酚分光光度法^[10]替代紫外分光光度法测定总氮,方法灵敏度高,操作便捷。

用该方法与国标法同时测定实际水样,结果无显著性差异。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

DR 2800 型分光光度计, DRB 200 型加热消解仪, 美国 HACH; 纯水机。

1.00 g/L 的硝酸盐氮标准溶液(以 N 计): 将硝酸钾(GR.) 于 105 °C 下干燥 2 h, 在干燥皿中冷却备用, 准确称取 0.721 8 g 溶于纯水, 移至 100 mL 容量瓶并定容至刻度, 摇匀, 加入 0.2 mL 三氯甲烷, 充分振荡混匀, 保存使用; 碱性过硫酸钾: 称取

收稿日期: 2013-09-25; 修订日期: 2013-12-02

作者简介: 陈桂凤(1982—), 女, 江苏靖江人, 助理工程师, 本科, 从事环境监测工作。

8 g 过硫酸钾 (GR.) 溶于 100 mL 纯水中 (置于 50 °C 水浴中加热至全部溶解), 另称取 3 g 氢氧化钠 (GR.) 溶于 50 mL 纯水中, 冷却至室温后, 混合两种溶液, 用纯水定容至 200 mL, 置于聚乙烯瓶中, 可保存一周; 880 g/L 的氨水溶液; 5 g/L 的麝香草酚乙醇溶液; 10 g/L 的硫酸银溶液。

1.2 试验原理

水样中的含氮化合物经碱性过硫酸钾消解转化成硝酸盐。硝酸盐和麝香草酚在浓硫酸溶液中形成硝基酚化合物, 于碱性溶液中发生分子重排, 生成黄色化合物, 在 415 nm 处有较强吸收。

1.3 样品测定

取 5.00 mL 水样 (或取适量水样稀释至 5.00 mL) 于具塞密闭试管中, 加 2 mL 碱性过硫酸钾溶液, 盖紧盖子, 用消解仪闭管消解 30 min (已预热至 150 °C)。消解结束取出试管, 冷却后吸取 1.00 mL 消解液于 50 mL 比色管中, 准确移取 0.20 mL 麝香草酚乙醇溶液加入, 摇匀, 再加入 2.00 mL 硫酸银溶液, 混匀后放置 5 min。向管中加纯水 8 mL, 摇匀后置于 20 °C 恒温水浴中 (避免滴加氨水时出现爆沸, 被喷溅而出的酸液伤害^[11]) 滴加浓氨水 9 mL, 补加纯水至 25 mL, 摇匀。用 1 cm 比色皿, 于波长 415 nm 处, 以纯水为参比, 测定吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

将 1.00 g/L 的硝酸盐氮标准溶液逐级稀释精确配制成 0 mg/L、0.400 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, 各取 5 mL 加入 8 支具塞密闭试管, 按 1.3 步骤操作, 测定吸光度值。以质量浓度为横坐标, 对应的吸光度值为纵坐标绘制标准曲线。结果表明, 该方法在 0 mg/L ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好, 回归方程: $Y = 2.75 \times 10^{-2} X + 3 \times 10^{-4}$, 相关系数 R 为 0.999 9, 满足检测要求。

2.2 方法检出限

根据《全球环境监测系统水监测操作指南》规定, 平行测定 20 次空白水样, 得到标准偏差 δ 为 8.83×10^{-4} mg/L, 根据检出限 $D.L = 4.6 \times \delta$, 计算得出方法检出限为 0.004 mg/L。

2.3 精密度

配制低、中、高质量浓度标准溶液, 各质量浓度溶液用上述方法分别测定 7 次, 结果见表 1。由表 1 可见, 测定结果的 RSD 为 1.1% ~ 5.5%, 说明该方法测定水中总氮精密度良好。

2.4 准确度

对 3 份实际水样进行加标回收试验, 结果见表 2。由表 2 可见, 加标回收率为 94.6% ~ 98.2%, 说明该方法测定水中总氮有较好的准确度。

表 1 精密度测定结果

Table 1 The experimental results of method precision

标液质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$							平均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD /%
	1	2	3	4	5	6	7		
0.500	0.497	0.534	0.461	0.534	0.497	0.534	0.497	0.508	5.5
2.00	2.02	2.06	2.02	2.09	2.06	2.09	1.99	2.05	1.9
8.00	8.01	8.05	7.87	7.80	7.98	7.98	7.98	7.95	1.1

表 2 加标回收试验结果 ($n=3$)

Table 2 The experimental results of standard addition recovery ($n=3$)

序号	本底值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%
1	2.39	5	7.20	96.2
2	4.98	5	9.89	98.2
3	4.24	5	8.97	94.6

用上述方法测定保证值为 (1.22 ± 0.09) mg/L

的总氮标准样品, 平行测定 5 次, 结果均在保证值范围内, 平均值为 1.23 mg/L, RSD 为 2.4%。

2.5 与国标方法比较

用本方法和国标方法分别平行测定 7 次空白水样, 得到平均吸光度值为 0.015 和 0.050。试验表明, 本方法的空白值低于标准方法。

分别用本方法与国标方法测定含氮水样, 结果见表 3。由表 3 可知, 两种方法测定结果的相对偏差 $< 5\%$, 说明两种方法无显著差异。

表 3 两种方法对不同含氮水样的测定结果对比
Table 3 Contrast of different samples in two methods

水样	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		相对偏差 / %
	本方法	国标方法	
5.00 mg/L 氯化铵溶液	4.85	4.95	1.0
2.00 mg/L L-谷氨酸溶液	1.88	1.95	1.8
生活污水	19.5	18.5	2.6
某制造公司总排口	58.2	63.2	4.1

3 结语

采用消解仪 - 麝香草酚分光光度法测定水样中总氮,方法的精密性、准确度良好。相同水样分别用国标方法与本方法测定,结果无统计学差异,表明该方法满足生活污水和工业废水中总氮含量的测定要求。

[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 - 257.
- [2] 环境保护部. HJ 636 - 2012 水质 总氮的测定 碱性过硫

(上接第 41 页)

滤后直接测定。结果,阿特拉津和马拉硫磷被检出,质量浓度分别为 $0.6 \mu\text{g/L}$ 和 $0.7 \mu\text{g/L}$,其余化合物均未检出。

3 结语

采用超高压液相色谱/质谱联用技术测定地表水中 13 种污染物,除微囊藻毒素 - LR 外,其余污染物检出限均能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) [2] 限值要求。该方法灵敏度高,精密性、准确度良好,便捷快速,亦可用于应急监测中微囊藻毒素 - LR 的快速定性分析。该方法为地表水饮用水源地特定项目测定方法的完善提供了新思路,进一步提高了我国环境污染监测水平,在地表水和环境应急分析中的应用将会更加广泛。有研究表明,复杂基质水样加标回收率相对较低 [8 - 10],试验未对基质较复杂的水样分析,水质基体效应对质谱离子化效率的影响还有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] 胡冠九. 我国环境监测技术存在的问题及对策[J]. 环境监测管理与技术 2007, 19(4): 1 - 3.

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] 曹群,孙鸿燕,许士雄. 水样总氮测定空白值偏高的探讨[J]. 环境监测管理与技术 2008, 20(3): 60 - 61.
- [4] 王立平. 水中总氮测定 - 前处理方法的改进及注意事项[J]. 宁夏农林科技 2012, 53(12): 153 - 154.
- [5] 韩耀宗,念宇,宋新山. 碱性过硫酸钾消解 - 离子色谱法测定水质总氮[J]. 中国环境监测, 2010, 26(4): 37 - 40.
- [6] 康勤书,周永强,陈浩. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - 离子色谱法测定水中总氮量[J]. 分析实验室 2008, 27(5): 112 - 114.
- [7] 莫怡玉,茅丽秋,吴卓智. 碱性过硫酸钾氧化 - 气相分子吸收光谱法测定水中总氮[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 47 - 49.
- [8] 朱卫东. 应用 MultiN/C3000 型总有机碳/总氮分析仪测定水中的总氮[J]. 北方环境 2012, 27(5): 212 - 213.
- [9] 赵洋甬,赵建平,黄绍荣,等. 闭管消解 - 萘乙二胺分光光度法测定水中总氮[J]. 中国环境监测 2012, 28(1): 57 - 59.
- [10] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.5 - 2006 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社 2006.
- [11] 赵天光. 生活饮用水中硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 标准检验法之麝香草酚分光光度法的改进[J]. 中国供水卫生 2000, 8(3): 22 - 23.

[2] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 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.

- [3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.8 - 2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社 2006.
- [4] 宋俊密,吕康乐,常璐,等. 液相色谱/质谱联用技术在水环境分析中的应用[J]. 甘肃科技 2012, 28(1): 46 - 50.
- [5] 盛龙生,苏焕华,郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社 2006.
- [6] 李瑞萍,黄骏雄. 高效制备液相色谱柱技术的研究进展[J]. 化学进展 2004, 16(2): 273 - 283.
- [7] 胡秋芬,杨光宇,黄章杰,等. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中酚类物质[J]. 分析化学 2002, 30(5): 560 - 563.
- [8] VAN DE STEENE J C, MORTIER K A, LAMBERT W E. Tackling matrix effects during development of a liquid chromatographic-electrospray ionisation tandem mass spectrometric analysis of nine basic pharmaceuticals in aqueous environmental samples[J]. J Chromatography 2006, 1123(1): 71 - 81.
- [9] JAIN D S, SUBBAIAH G, SANTAL M, et al. Liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry validated method for the simultaneous quantification of sibutramine and its primary and secondary amine metabolites in human plasma and its application to a bioequivalence study[J]. Rapid Commun Mass Spectrometry 2006, 20(23): 3509 - 3521.
- [10] 向平,沈敏,卓先义. 液相色谱 - 质谱分析中的基质效应[J]. 分析测试学报 2009, 28(6): 753 - 756.