

在线消解-气相分子吸收光谱法测定水质中总氮

王文波

(浙江省台州市环境保护局路桥分局,台州 318050)

摘要:在线紫外灯加热消解和气相分子吸收光谱技术相结合,形成可实现水质中总氮包括有机氮和无机氮的全自动的检测系统。该系统可自动地执行采样、加热消解、数据测定、数据分析的全过程。通过试验测定,确定该系统的最佳测定条件。并且此系统消耗试剂量少(25 mL),测定范围宽(0.150~100 mg/L),检出限低(0.032 mg/L),测定快速(8 min),精密度高(RSD<1.2%),实际水样的加标回收率均在97.1%~102.31%之内,可用于在线快速测定总氮。

关键词:总氮 在线紫外消解 气相分子吸收光谱

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2018.05.017

Determination of total nitrogen in water by online digestion-gas phase molecular absorption spectrometry.

Wang Wenbo (Luqiao Branch of Taizhou Environmental Protection Bureau, Taizhou 318050, China)

Abstract: This method can realize automatic sampling and heating during the process of digestion and determination. The test consumption is less (20 mL) and the determination range is wide (0.150—100 mg/L) with low detection limit (0.032 mg/L), fast detection speed (8 min) and high precision (RSD < 1.2%). The actual water samples of standard addition recovery rate is within 97.1%—102.31%. It can be used for the rapid determination of total nitrogen in water.

Key words: Total nitrogen; Online UV digestion; Gas-phase molecular absorption spectrometry

检测水质中总氮是衡量水质富营养化的重要指标之一。以国家标准 GB 11894—89 作为主要依据,采用碱性过硫酸钾消解、紫外分光光度法测定水中总氮,实验条件例如消解过程中的温度、时间和压力要求非常严格,并且操作繁琐,分析时间长,不能满足大量样品的连续分析与监测。虽然在 20 世纪 90 年代,在澳大利亚、美国、日本等发达国家已有生产厂商生产出专业的相对成熟的总氮水质监测设备,但进口仪器价格较为昂贵,采购周期长,运行维护成本高,很难被我国的相关监测部门所接受。近几年来,国内的总氮在线自动分析技术也在不断的进步中,但是可以实现自动采样、消解、测定和显示的整套总氮分析技术还不成熟,总氮的消解仍需使用高压蒸汽灭菌器进行消解,然后采用紫外分光光度法测定,大部分工作为手动完成,仍没有摆脱手工操作的复杂繁琐、分析时间长的缺点。为了实现总氮全自动检测,必须将消解装置在线化并尽量减少测试时间。在国外 Giorgio Rossi 采用 115 °C 的油浴加热消解方法,A. Cerdà 采用微波加热消

解方法,由于油浴加热有缓慢的挥发损失,而微波法具有重现性差的缺点,因此本实验中采用在线紫外灯加热消解方法消解水样并在线将水样通入到气相分子吸收光谱仪进行在线测试。实现了水质总氮的全自动在线检测。

1 实验部分

1.1 实验仪器

AJ3000PLUS 气相分子吸收光谱仪,配带 51 位自动进样器,由上海安杰环保科技股份有限公司研发制造,参数:单一氙灯光源,具备在线稀释功能,波长为 214.4nm,测量方式为峰面积。

AJ100 总氮在线消解模块,上海安杰环保科技股份有限公司;参数:紫外灯加热,功率:45kW,加热温度 120°C。

电子天平,称量精度:0.001g。

1.2 试剂选择

试验用水:无氨水;

浓盐酸:分析纯及以上,国药集团化学试剂有

限公司；

三氯化钛：分析纯及以上，国药集团化学试剂有限公司；

无水乙醇：分析纯及以上，国药集团化学试剂有限公司；

氢氧化钠固体：分析纯及以上，国药集团化学试剂有限公司；

过硫酸钾固体：分析纯及以上，SIGMA 德国产；

四硼酸钠(硼砂)：分析纯及以上，天津光复。

1.3 试剂配制：

载流液配制：无氨水(50 mL) + 6 mol/L 盐酸(200 mL) + 三氯化钛溶液(100 mL) + 无水乙醇(20 mL) 充分混合均匀后放气；

消解液配制：使用电子天平称取 1 g 的氢氧化钠固体($\text{Na}^{\circ}\text{H}$)溶解于 50 mL 水，待冷却至室温，溶解 1.9 g 的硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，再加入 6 g 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)充分混合后定容 200 mL 容量瓶中；

总氮标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (以 N 计)，国家标准样品 GSB 04-2837-2011 使用 2 mL 胖肚移液管取 2 mL 总氮标准溶液于 500 mL 容量瓶中，用无氨水定容至刻度后摇匀，此标准溶液中总氮浓度：4.0 mg/L 作为标准曲线用。

1.4 实验原理

将水样中的有机氮和无机氮化合物与碱性过硫酸钾在紫外灯加热条件下发生反应，加热方式为紫外灯加热法，反应转化为硝酸盐氮，消解后水样进入气相分子吸收光谱仪器中，在盐酸介质中，于 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 温度条件下三氯化钛将硝酸盐迅速还原分解，生成 NO 使用空气作为载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光检测部位，在 214.4 nm 波长处测得 NO 气体的吸光度与总氮的浓度遵守朗伯-比尔定律，从而计算出测试样品中总氮的浓度。

反应式如下：

水样 + 碱性过硫酸钾 $\xrightarrow{\text{紫外灯加热}}$ $\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{TiCl}_2 \xrightarrow{\text{加热 } 68^{\circ}\text{C} \sim 72^{\circ}\text{C}}$ $\text{NO} \uparrow_{214.4\text{nm}}$ 气相分子吸收光谱仪

1.5 实验步骤

按照仪器的使用规定，先打开消解模块电源，然后打开仪器主机，待仪器的初始化通过后，选择总氮消解项目，并设置好相关测试参数。首先将所有的试剂管接入水中，使用仪器的纯水清洗功能以检

查仪器整个液路的密闭性及液体流动的顺畅性。等仪器光源预热 20 min 稳定之后，检查时间基线是否稳定及加热制冷温度是否正常。待一切正常后，将各试剂管路接入到对应的试剂瓶中开始水样的实验。

2 结果与分析

2.1 样品 pH 对测定的影响

由于消解液使用的碱性过硫酸钾，碱性条件下，过硫酸钾可以发挥氧化作用，将有机氮和无机氮氧化成硝酸盐，当水样为酸性时，会中和消解液的碱性，减弱过硫酸钾的氧化性能。从而降低氧化效率，影响测定结果。依据标准规定，总氮水样在采集时，需使用硫酸将水样的 pH 调至小于 2，所以确定水样的合适 pH，去除 pH 的干扰对于总氮的准确测量具有一定的影响。

使用 TN 浓度为 4.00mg/L 的标准溶液，进行 pH 的干扰试验，测定结果见图 1。图 1 表明，当 pH 的范围是 1.0~12.0，pH 对总氮的测定没有干扰，当 $\text{pH} < 1.0$ 或 $\text{pH} > 12.0$ 时，则造成总氮的测量结果偏差较大。

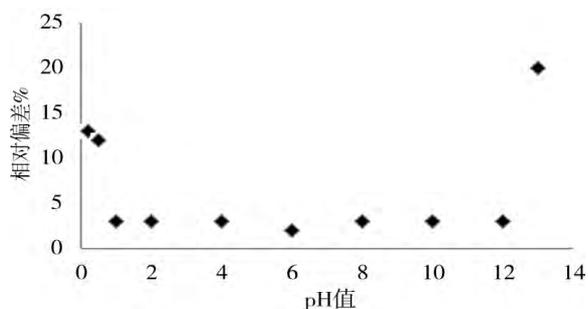


图 1 水样 pH 对 TN 的测定结果

2.2 紫外灯加热消解时间对测定的影响

系统中的检测样品的在线消解程度将直接影响数据测定的准确性，通过实验证明，停留合适时间是影响消解程度的主要因素，样品在紫外灯加热装置中消解一定的时间，样品中的总氮基本可以完全消解，从而保证实验对测定样品中总氮的准确测量。

由于紫外灯功率一定，在一定的空间内产生的温度一定，且可达到 100°C 左右。试样在紫外灯照射装置的滞留时间越长，水样的消解越彻底，但是时间越长对于总体测试时间也对应加长，所以在保证消解尽量完全的情况下尽可能的减少测试时

间,提高测试效率。本实验装置中泵的转速和消解管路的长度一定的条件下。通过程序改变试样在紫外灯加热装置处的滞留时间进行试验,分析总氮消解程度以求得在最佳的条件下总氮中有机氮和无机氮转化为硝氮的最高转化程度。

以配置总氮浓度 4mg/L 样品,并通过程序控制滞留时间,测定结果如图 2 所示。

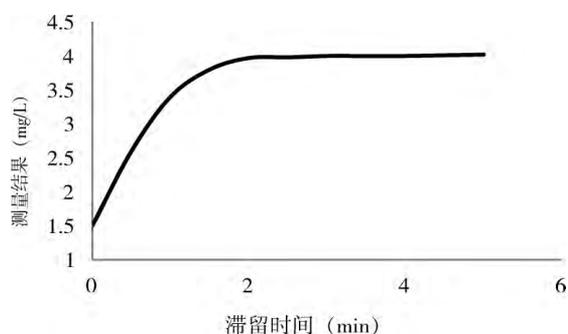


图 2 滞留时间对 TN 测定的影响

2.3 标准曲线的绘制与测试检出限

标准曲线绘制,使用 5 个 50mL 进样管各取 40mL 总氮标准溶液,分别置于 51 位自动进样器的 44 至 48 位处,AJ3000PLUS 气相分子吸收光谱仪会自动稀释成 0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.8 mg/L、2.0 mg/L 和 4.0 mg/L 浓度梯度,以绘制以吸光度 Y 为纵坐标,总氮浓度(以 N 计,mg/L)为横坐标,绘制标准曲线。仪器吸取水样在线紫外灯加热消解,并自动测定分析,自动计算得出校正曲线,校准曲线见图 3,由曲线得知其线性相关系数较好。

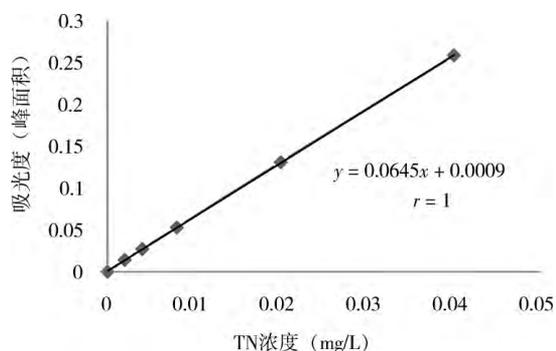


图 3 TN 校准曲线

依据国家环境保护标准《HJ 168—2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则》中附录 A 中对方法检出限的测定要求,特手动配置浓度为估计方法检出限的 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定,测定结果见表 1,计算其测量结果的标准偏差为 0.0102 mg/L。

表 1 检出限的测定结果

平行数	吸光度	水样浓度 (mg/L)
1	0.102	0.1911
2	0.106	0.1969
3	0.106	0.1967
4	0.097	0.1825
5	0.118	0.2156
6	0.101	0.1892
7	0.105	0.1950
标准偏差	0.0007	0.0102

根据 EPA 的检出限定义: $NDL = t_{(n-1, 0.99)} \cdot S$

其中: $t_{(n-1, 0.99)}$: 置信度为 99% 和自由度为 $n-1$ 时的 t 值;

N : 重复测量的样品数量;

S : 测量水样浓度值的标准偏差。

所以,连续测量 7 个样品,在 99% 的置信区间, $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$,从而计算出标准检出限

为 0.032 mg/L,小于国家标准规定的方法检出限 0.05 mg/L;

2.4 精确度试验

采用国家环境保护部标准样品研究所的 TN 标准样品,批号分别是:203245、203244、203233 对应的浓度分别是: 0.618 ± 0.069 mg/L、 2.18 ± 0.14 mg/L 和 3.02 ± 0.14 mg/L 各标准样品分别进行 6 次测定,测定结果见表 2。

表 2 精密度的测量试验结果

平行号	水样浓度 (mg/L)		
	203245	203244	203233
1	0.630	2.143	2.992
2	0.618	2.197	3.009
3	0.625	2.177	3.015
4	0.633	2.185	2.978
5	0.640	2.140	2.988

续表 2

平行号	水样浓度(mg/L)		
	203245	203244	203233
6	0.626	2.158	2.981
平均值	0.628	2.167	2.993
标准样品浓度	0.618±0.069	2.18±0.14	3.02±0.14
相对误差(%)	+1.7	-0.6	-0.8
标准偏差	0.005	0.023	0.015
相对标准偏差(%)	1.19	1.07	0.5

由表中数据可知,3种低中高的TN标准样品测量结果的相对标准偏差为0.5%~1.2%,精密度较好,且优于环境保护行业标准对于精密度的要求。

3种浓度的测量结果均在保证值范围内,同时也说明该系统的测试准确性较好。

2.5 水样的加标回收测定

对实际水样测试并进行加标回收测定,水样来源上海市宝山区顾村镇某河流,加标测定结果见表3,测试结果表明,对两种实际水样的加标回收率范围在97.10%~102.31%,测试的回收率较好。

表3 实际水样的加标回收测定

序号	水样含量	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)
1	1.0436	2	2.9819	97.10
2	1.0436	2	2.9867	97.34
3	1.0436	2	3.0885	102.43
4	1.0436	2	3.0630	101.15
5	1.0436	2	3.0549	100.75
6	1.0436	2	3.0862	102.31
7	0.8519	2	1.9938	99.69
8	0.8519	2	2.0082	100.41

2.6 方法的实际水样测试对比

现在大部分实验室采用的国标方法,所以取实际水样分别采用本实验在线消解-气相分子吸收光谱法与国标方法(HJ 636—2012)测定,测定结果见表4

表4 不同方法测试结果对比

序号	水样名称	在线消解- 气相光谱法 (mg/L)	HJ 636-2012 (mg/L)	备注
1	标样 0.4mg/L	0.4030	0.4100	直接测定
2	标样 2mg/L	2.0600	2.0800	直接测定
3	金清断面	1.5030	1.5100	直接测定
4	峰江断面	0.3020	0.3500	直接测定
5	坝头断面	0.9460	0.9700	直接测定
6	下里桥断面	0.4120	0.5600	直接测定

(1)仪器测试结果显示,对于质控测试,对比国标方法,本系统测试准确度较高,水样测试较为相近,两种方法测试结果相差在10%以内,结果均可接受;

(2)对于复杂水样,含有干扰物质时,可能会对仪器的消解能力产生影响,对总氮的测试产生相应误差;对于复杂水样建议先进行蒸馏等前处理,再进行总氮项目的测试(表5)。

表5 两种分析方法对比

项目	在线消解-气相光谱法	HJ 636-2012
单样取样量	25~30mL	10ml
样品前处理	紫外灯加热在线消解	高压蒸汽灭菌器消解
试剂取样	在线自动取样	手工加入
水样检测	仪器自动计算显示	手工记录计算
分析时间	8min/只	4h/批
方法检出限	0.032 mg/L	0.05mg/L

通过表5可以看出,相对于国标方法,在线消解-气相分子吸收光谱法具备大部分水样无需前处理,快速取样测试,且测试时间短,检出限低,仪器自动计算结果,减少人为误差,提高测试效率。

3 结论

通过试验结果表明,在线消解-气相分子吸收光谱法测定水质中总氮,具有灵敏度高,精密度好,检出限低的优点,并且可适用大部分水样,无需前处理。自动取样、在线消解、快速检测与计算的特点减少人为误差、节省人力,提高了测试效率。相信在线消解-气相分子吸收光谱法测定水质中总氮将

成为水质检测总氮的重要手段。

参考文献

- [1] HJ/T 19-2005 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 [S].
- [2] 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮的研究[J]. 宝钢技术, 1995, (03): 24-30.
- [3] 水和废水监测分析方法(4版)[M]. 北京: 中国环境出版社, 254-258.
- [4] 张敏, 盛雪芳, 黄天寅, 等. 流动注射在线消解测定水中总氮的测定 [J], 安徽农业科学, 2012, (29): 14453-14455.
- [5] 陆燕宁. 在线紫外/过硫酸盐消解流动分析法测定地表水中总氮[J]. 现代仪器, 2009, (03): 66-67.
- [6] HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 [S].

收稿日期: 2018-08-14

作者简介: 王文波, 本科学历, 工程硕士, 台州市环境保护局路桥分局, 主要从事环境监测及污染控制。

信息简讯

原位拉曼光谱定量探测深海高温热液喷口流体获新突破

近日, 中国科学院海洋大科学研究中心研究员阎军团队和李超伦团队在深海热液系统原位拉曼光谱定量探测研究中获得进展。基于自主研发的深海原位激光拉曼光谱探测系统(Raman insertion probe—RiP)对冲绳海槽中部热液区的高温热液流体进行了原位拉曼光谱定量探测, 在国际上首次获得高温热液流体中溶解二氧化碳及硫酸根离子的原位浓度。相关研究成果以封面论文的形式, 发表在 *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 上。博士研究生李连福为论文第一作者, 研究员张鑫为通讯作者。

深海热液系统作为 20 世纪地球科学重大发现, 沟通了不同圈层之间的物质能量交换。近年来, 高温热液喷口流体理化性质及其对大洋环境影响已

成为热液活动新的研究热点。温度、压力变化以及海水混入的影响会明显改变热液喷口流体的化学成分或浓度, 造成分析数据与实际情况的明显差异。研究团队攻克了光学镜头耐高温和高浓度颗粒附着对光学系统的影响等国际技术难题, 成功研制了国际首台耐高温(450℃)的热液流体拉曼光谱探针-RiP(Xin Zhang et al., DSR-I, 2017)。该系统自 2015 年以来依托“科学”号科考船和“发现”号深海缆控潜器(ROV)对马努斯热液区、冲绳海槽热液区的高温热液喷口进行了原位拉曼光谱探测, 采集到大量原位光谱数据。基于该成果可以认为热液活动对全球碳循环以及气候变化的影响很有可能被大大低估了。该研究有助于重新认识热液活动对全球海洋环境的影响。(海洋研究所)