

非分散红外法测定 水中总氮含量的比较研究*

韦 锋 ,王 琳* ,闭潇予 ,刘小萍 ,李传章

(广西壮族自治区环境监测中心站 广西 南宁 530028)

摘 要 采用过硫酸钾法、气相分子法、连续流动注射法和非分散红外法分别测定水样中总氮含量,验证非分散红外法的适用性。数据结果表明,非分散红外法测定总氮线性良好,相关系数在 0.9999 以上,实验室测定总氮有证标准物质的结果在保证值范围内,有证标准物质和实际水样的加标回收率均满足质控要求。该方法与国标过硫酸钾法、气相分子法、连续流动注射法分别测定多种类型的水样,比对结果无显著性差异。

关键词 非分散红外法;总氮;比对研究

中图分类号:TQ 016 ;O 653

文献标识码:A

Comparative study on determination of total nitrogen in water by non dispersive infrared method*

WEI Feng ,WANG Lin* ,BI Xiao-yu ,LIU Xiao-ping ,LI Chuan-zhang

(Guangxi Zhuang Autonomous Region Environmental Monitoring Center, Nanning 530028, China)

Abstract: Determination of total nitrogen in water samples by potassium persulfate method, gas-phase molecular method, continuous flow injection method and non-dispersive infrared method. The applicability of non-dispersive infrared method was validated. The results showed that the non dispersive infrared method has good linearity in the determination of total nitrogen, and the correlation coefficient is over 0.9999. The laboratory test results of total nitrogen certified reference material were in the permission range. The recoveries of certified reference materials and actual water samples meet the requirements of quality control. The comparison study results suggested that non-dispersive infrared method showed no significant difference compared with national standard potassium persulfate method, gas phase molecular method and continuous flow injection method.

Key words: non-dispersive infrared method ;total nitrogen ;comparison study

总氮是评价地表水和地下水富营养化程度的重要水质指标,准确、快速、高效测定水体中的总氮含量显得非常重要。目前,国内测定总氮的方法主要有:碱性过硫酸钾法^[1]、气相分子吸收法^[2]、离子色谱法^[3]、连续流动分析-分光光度法^[4]等。本工作分别选用碱性过硫酸钾法、气相分子吸收法、连续流动分析-分光光度法和燃烧氧化-非分散红外吸收法^[5]测定水体中总氮含量。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

DR6000 紫外分光光度计(美国哈希公司),石英比色皿(10mm),25mL 具塞比色管,LX-B150L 型

高温高压灭菌锅(合肥华泰医疗设备有限公司);AJ-3000 全自动气相分子吸收光谱仪(上海安杰环保科技有限公司);AA3 流动注射分析仪(德国布朗卢比公司);梅特勒-托利多万分之一电子天平;梅特勒-托利多 SG8 型 pH 计;multi N/C3000 TOC/TN 分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司)。

无氨水,超纯水,过硫酸钾(GR 国药集团化学试剂有限公司),NaOH(GR 国药集团化学试剂有限公司),浓 HCl(GR 西陇化工股份有限公司),500 mg·L⁻¹硝酸盐氮标准样品(环境保护部标准样品研究所);KNO₃(GR 国药集团化学试剂有限公司);TiCl₃(CP 西陇化工股份有限公司);无水乙醇(AR 成都市科龙化工试剂厂);H₃BO₃(AR 成都市科龙化工试剂厂);NaCl(GR 国药集团化学试剂有限公司);Na₂SO₄(AR 国药集团化学试剂有限公司);浓 H₂SO₄(GR 西陇化工股份有限公司);咪唑(AR 天津市光复精细化工研究所);磺胺(AR 国药集团化学试剂有限公司);N-奈基乙二胺二盐酸盐(AR 国药集团化学试剂有限公司)。

收稿日期:2018-10-22

基金项目:广西土壤污染与生态修复人才小高地专项资金资助

作者简介:韦 锋(1984-),男,汉族,广西南宁人,工程师,硕士,从事环境保护和环境监测科研工作。

剂有限公司) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AR 成都市科龙化工试剂厂); H_3PO_4 (GR 西陇化工股份有限公司)。

1.2 实验方法

分别按照国家标准方法 HJ 636-2012、HJ/T 199-2005、HJ 667-2013 和作业指导书^[5] 配制不同的总氮标准系列溶液 根据方法要求绘制相应的标准曲线, 用标准系列对 3 个有证标准样品进行测定分析和加标回收实验。

2 结果与讨论

2.1 过硫酸钾法实验结果分析

2.1.1 标准曲线绘制 按照国家标准方法 HJ 636-2012 标准曲线的绘制要求, 分析总氮含量分别为 0.00、2.00、5.00、10.0、20.0、30.0、50.0 μg 的标准系列, 以总氮(以 N 计)含量和校正吸光度差值 A_r 绘制总氮标准曲线, 见图 1。

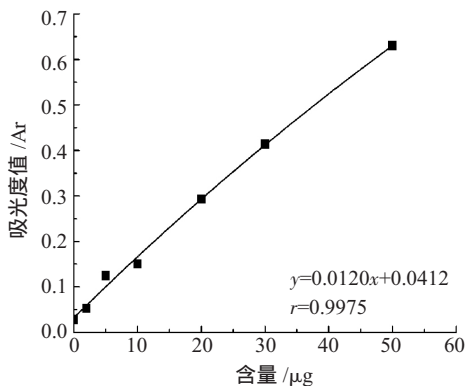


图 1 总氮过硫酸钾法标准曲线 1

Fig.1 Standard curve of total nitrogen potassium persulfate method 1

表 1 过硫酸钾法对总氮标准样品质量浓度的测定

Tab.1 Determination of mass concentration of total nitrogen standard sample by potassium persulfate method

标准样品编号	真值质量浓度范围 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	测定结果 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD /%	回收率 /%
		1	2	3	4	5	6			
203239	0.715± 0.064	0.763	0.727	0.665	0.706	0.671	0.717	0.708	5.2	93.3
203240	2.53± 0.09	2.62	2.47	2.45	2.58	2.61	2.57	2.55	2.8	102
203237	4.01± 0.25	3.95	4.15	3.82	3.87	3.96	3.82	3.93	3.2	96.6

由表 1 可见, 3 个有证标准样品的相对标准偏差(RSD)分别为 5.2%、2.8%、3.2%, 加标回收率分别为 93.3%、102%、96.6%, 均满足 HJ 636-2012 中的质控要求。

2.2 气相分子法实验结果分析

2.2.1 标准曲线绘制 按照国家标准方法 HJ/T 199-2005 和气相分子吸收光谱仪推荐标准曲线的绘制要求, 分析总氮含量分别为 0.00、0.20、0.40、0.80、1.00、2.00、4.00 μg 的标准系列, 以总氮(以 N 计)含量和校正吸光度差值 A_r 绘制总氮标准曲线, 见图 3。

由图 1 可见, 回归方程的线性相关系数为 0.9975 线性关系不满足分析方法要求。

根据文献^[6,7] 的分析研究, 空白选用超纯水、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行重结晶且采用超声波促溶后, 重新绘制总氮(以 N 计)含量和校正吸光度差值 A_r 的标准曲线, 见图 2。

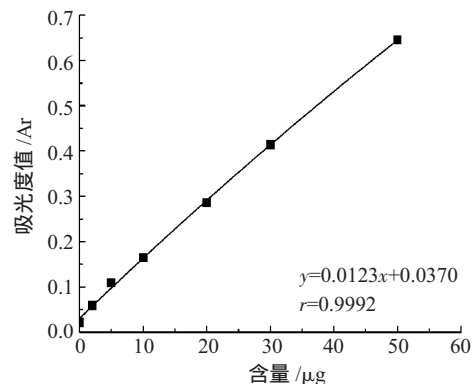


图 2 总氮过硫酸钾法标准曲线 2

Fig.2 Standard curve of total nitrogen potassium persulfate method 2

由图 2 可见, 回归方程的线性相关系数为 0.9992 线性关系满足分析方法要求。

2.1.2 标准样品测定 利用图 2 的标准曲线对 3 个有证标准样品进行测定分析, 测定结果见表 1。

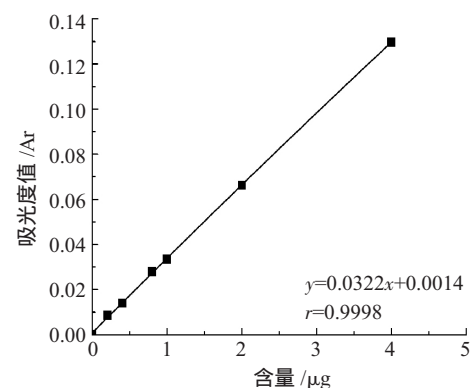


图 3 总氮气相分子法标准曲线

Fig.3 Standard curve of total nitrogen molecular method

由图3可见,回归方程的线性相关系数为0.9998,线性关系满足分析方法要求。

2.2.2 标准样品测定 利用图3的标准曲线对3个有证标准样品进行测定分析,测定结果见表2。

表2 气相分子法对总氮标准样品质量浓度的测定

Tab.2 Determination of mass concentration of total nitrogen standard sample by gas phase molecular method

标准样品编号	真值质量浓度范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	测定结果/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
203239	0.715±0.064	0.704	0.693	0.728	0.707	0.743	0.774	0.725	4.1	105
203240	2.53±0.09	2.49	2.55	2.62	2.58	2.51	2.61	2.56	2.1	104
203237	4.01±0.25	4.05	4.12	4.16	4.24	4.28	4.35	4.20	2.6	108

由表2可见,3个有证标准样品的相对标准偏差(RSD)分别为4.1%、2.1%、2.6%,加标回收率分别为105%、104%、108%,均满足HJ/T 199-2005中的质控要求。但随着仪器测量次数增加,仪器有总氮样品残留现象出现,主要体现在测量编号为203237的有证标准样品时,有超出真值质量浓度范围的现象,可能是仪器使用时间过长导致仪器性能不稳定。

2.3 连续流动注射法实验结果分析

2.3.1 标准曲线绘制 按照国家标准方法HJ 667-2013标准曲线的绘制要求,分析总氮质量浓度(以N计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)分别为5.00、4.00、3.00、2.00、1.00、0.50、0.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准系列,以测定信号值(峰高)为纵坐标,对应的总氮质量浓度(以N计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)为横坐标,绘制总氮标准曲线,见图4。

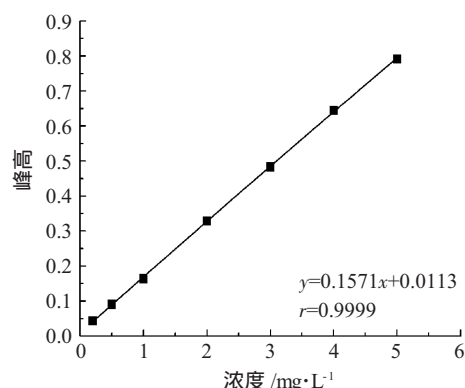


图4 总氮连续流动注射法标准曲线

Fig.4 Standard curve of total nitrogen continuous flow injection method

由图4可见,回归方程的线性相关系数为0.9999,线性关系满足分析方法要求。

2.3.2 标准样品测定 利用图4的标准曲线对3个有证标准样品进行测定分析,测定结果见表3。

表3 连续流动注射法对总氮标准样品质量浓度的测定

Tab.3 Determination of mass concentration of total nitrogen standard samples by continuous flow injection method

标准样品编号	真值质量浓度范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	测定结果/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
203239	0.715±0.064	0.727	0.704	0.689	0.668	0.692	0.705	0.698	2.8	95.8
203240	2.53±0.09	2.58	2.46	2.52	2.45	2.47	2.59	2.51	2.4	99.2
203237	4.01±0.25	3.83	4.15	3.79	3.85	3.94	3.96	3.92	3.3	105

由表3可见,3个有证标准样品的相对标准偏差(RSD)分别为2.8%、2.4%、3.3%,加标回收率分别为95.8%、99.2%、105%,均满足HJ 667-2013中的质控要求。

2.4 非分散红外法实验结果分析

2.4.1 标准曲线绘制 按照作业指导书^[5]标准曲线的绘制要求,分析总氮质量浓度(以N计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)分别为0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、8.00、10.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准系列,以电流响应值(μA)为纵坐标,对应的总氮质量浓度(以N计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)为横坐标,绘制总氮标准曲线,见图5。

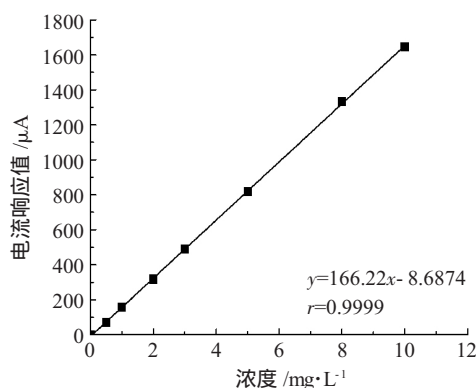


图5 总氮非分散红外法标准曲线

Fig.5 Standard curve of total nitrogen non dispersive infrared method

由图5可见,回归方程的线性相关系数为0.9999,线性关系满足分析方法要求。

2.4.2 标准样品测定 利用图 5 的标准曲线对 3 个 有证标准样品进行测定分析,测定结果见表 4。

表 4 非分散红外法对总氮标准样品质量浓度的测定

Tab.4 Determination of mass concentration of total nitrogen standard samples by non-dispersive infrared method

标准样品编号	真值质量浓度范围 /mg·L ⁻¹	测定结果 /mg·L ⁻¹						平均值 /mg·L ⁻¹	RSD /%	回收率 /%
		1	2	3	4	5	6			
203239	0.715± 0.064	0.686	0.725	0.681	0.719	0.692	0.724	0.704	2.9	98.5
203240	2.53± 0.09	2.49	2.56	2.45	2.48	2.60	2.47	2.51	2.3	97.4
203237	4.01± 0.25	4.12	4.03	4.18	4.15	3.94	4.22	4.11	2.5	104

由表 4 可见,3 个有证标准样品的相对标准偏差(RSD)分别为 2.9%、2.3%、2.5%,加标回收率分别为 98.5%、97.4%、104%,均满足作业指导书[5]中的质控要求。

2.5 实际样品分析试验

分别用以上 4 种不同的方法对某企业不同的排污口排放的水质中总氮含量测定做比对实验,4 种分析方法的检测结果见表 5。

表 5 实际样品分析结果数据

Tab.5 Actual sample analysis results by the four methods

某企业排污口水样	测得值 /mg·L ⁻¹				相对偏差 /%
	过硫酸钾法	气相分子法	连续流动注射法	非分散红外法	
1 [#]	1.10	1.21	1.12	1.15	0.9~4.8
2 [#]	2.45	2.58	2.48	2.47	0.2~2.6
3 [#]	3.19	3.40	3.12	3.26	1.1~4.3
1 [#] 加标 1mg·L ⁻¹	2.06	2.27	2.11	2.17	1.2~4.8
2 [#] 加标 2.5mg·L ⁻¹	4.90	5.13	5.07	5.03	0.4~2.3

由表 5 结果表明,4 种方法的检验结果无显著差异,加标回收率均符合质控要求。

3 结论

综上所述,在总氮测定中,4 种方法测定有证标准样品和实际样品中总氮所测得的结果数据无显著性差异。其中过硫酸钾法具有成本低、操作简单等特点^[8],但受实验用水、K₂S₂O₈ 质量、配制方法和储存

时间、实验室环境条件及实验操作环节^[9]等因素干扰较大,气相分子法、连续流动注射法、非分散红外法具有自动化程度高、高效快速、灵敏度高特点,但气相分子吸收光谱仪使用时间过长后会导致仪器性能不稳定,连续流动注射法管路众多、基线平稳时间过长、钨柱切换麻烦、需要试剂过多,而非分散红外法操作简便、仪器性能稳定、基线平稳时间短、所需试剂少,所以在实际分析工作中,非分散红外法可广泛应用于大批量水样中总氮的测定。

参 考 文 献

- [1] 孟宪春,朱春媛,陈学玲.碱性过硫酸钾法测定总氮常见问题与解决办法[J].环境科学与管理,2010,35(5):126-128.
- [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(4版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:257.
- [3] 刁小冬,黄桂荣,何阳.离子色谱法同时测定水中总氮和总磷[J].化工环保,2012,32(3):291-294.
- [4] 吕清.连续流动分析-分光光度法测定水和废水中总氮[J].环境监测管理与技术,2014,26(1):42-45.
- [5] GXHJZ/ZY-FF-13-2009(参考德国 DIN38409-27:1992),水质总氮的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法 作业指导书[S].
- [6] 潘忠诚,李敏. HJ 636-2012 测定总氮时影响空白值因素分析[J].环境工程,2016(1):126-129;167.
- [7] 孙亚平,张莹莹,邢宗娜,等.水质分析中总氮测定的影响因素探讨[J].环境科技,2013,26(6):60-63.
- [8] 张均,张庆军.水和废水中总氮测定的关键问题研究[J].污染防治技术,2008,21(5):83-86.
- [9] 吴雅琴.紫外分光光度法测定水质总氮影响因素分析[J].贵州化工,2009,34(5):45-49.

(上接第 29 页)

- [5] 姜悦,冯芳.HPLC-荧光法测定 4 种蒽醌成分在大鼠体内组织分布的研究[J].广州化工,2015,43(6):125-128.
- [6] 陈倩倩,司席席,刘丹,等.大鼠灌服青连宁心胶囊后盐酸小檗

碱的组织分布研究[J].中国药房,2016,27(13):1785-1787.

- [7] 孟一晗,张文洁,李锦,等.马齿苋提取物在大鼠体内组织分布研究[J].辽宁中医药大学学报,2017,18(4):26-29.
- [8] 陈其钊,曾常青,刘林,等.异去氢钩藤碱在大鼠体内药动学及组织分布研究[J].亚太传统医药,2016,12(1):18-21.