

两种总氮测定方法的比对研究

Comparison of Two Methods for Determination of Total-nitrogen

苏艳 刁玲玲 魏西会

(青岛市生态环境局城阳分局, 山东青岛 266109)

[摘要] 水体中的总氮含量是衡量水质的重要指标之一, 是评价水体污染状况及自净能力的重要技术参数, 准确、快速的总氮分析方法有助于快速研判水质状况, 为环境管理和环境决策提供保障。本文通过对气相分子吸收光谱法和碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法两种方法的标准曲线、检出限、测定下限、准确度、精密度, 及地表水、地下水、工业废水、生活污水等不同类型实际样品及加标实验分析, 对两种方法在实验室的总氮测定进行了方法验证。结果表明: 两种方法在方法性能指标方面均符合国家相关标准要求, 均能准确地测定水体中的总氮; 在时效分析上, 气相分子吸收光谱法更便捷。

[关键词] 气相分子吸收光谱法; 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法; 总氮测定

[中图分类号] X832

[文献标识码] B

0 引言

水体中的总氮指标主要指以各种形态存在于水体中的无机氮和有机氮的总称, 通常以每升水含氮毫克数计算, 水体中无机氮的存在形式主要包括硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、铵离子等, 有机氮的存在形式主要包括蛋白质、氨基酸、有机胺等^[1]。由于地表水中具有营养作用的氮、磷物质超标时, 会使得水体中藻类大量繁殖而导致富营养化, 所以水体中的总氮含量是衡量水质受营养物质污染程度的重要指标之一, 有助于评价水体自净能力及污染状况^[2,3]。

当前在环境水体总氮的实验室分析中比较常用的方法主要有3种: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(以下简称紫外分光法)、气相分子吸收光谱法(以下简称气相分子法)、流动注射-盐酸

萘乙二胺分光光度法^[4-6]。其中紫外分光法、气相分子法在实验室分析中最为普遍。本文通过测定这两种方法的标准曲线、准确度、精密度, 对地表水、地下水、工业废水、生活污水等不同类型实际样品及加标实验进行分析, 对两种方法在实验室的总氮测定进行了方法验证。结果表明: 这两种方法在实验室总氮分析中均满足方法要求, 均能准确地测定水体中的总氮。

1 实验

1.1 实验原理

气相分子法、紫外分光法的基本原理都是先在120~124℃下利用碱性过硫酸钾溶液进行消解, 将水样中氨、铵盐、亚硝酸盐以及大部分有机氮化合物氧化成硝酸盐, 两种方法测定总氮基本原理的不同之处见表1。

表 1 两种方法测定总氮基本原理的不同之处

测定方法	测定原理不同之处
气相分子法	在 2.5 mol/L 盐酸介质中，70±2 ℃温度下，三氯化钛将形成的硝酸盐硝还原分解，生成的 NO，利用空气载入吸光管中，在 214 nm 波长处测得的吸光度，根据朗伯比尔定律计算得出总氮的量。
紫外分光法	水体中溶解的有机物对总氮测定有干扰，根据有机物在不同的波长处（220 nm、275 nm）均有吸收，而硝酸根离子仅在 220 nm 波长处有吸收，测定消解后溶液 220 nm、275 nm 波长处吸光值并进行校正计算，校正吸光度与测定水体中总氮含量成正比，从而定量测定水体中总氮含量。

表 2 总氮测定主要仪器设备、试剂及技术参数

测定方法	气相分子法	紫外分光法
主要仪器设备	AJ-3700 型全自动气相分子吸收光谱仪	TU-1810PC 型紫外可见分光光度计
主要试剂	无氨水、盐酸、氢氧化钠、过硫酸钾、三氯化钛、无水乙醇	无氨水、盐酸、氢氧化钠、过硫酸钾
主要技术参数	空心阴极灯电流：3~5 mA 载气流量：0.5 L/min 工作波长：214.4 nm	10 mm 石英比色皿 工作波长：220 nm、275 nm

1.2 仪器、试剂与实验方法

两种测定方法的实验方法和主要试剂配置参照《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 199—2005）和《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）^[7,8]。气相分子法、紫外分光法测定总氮所需的主要仪器设备、主要试剂及技术参数见表 2。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的测定实验

严格按照气相分子法和紫外分光法测定总氮的国家标准要求，进行标准曲线的测定，测定结果见表 3。

表 3 两种方法总氮测定的标准曲线

测定方法	气相分子法	紫外分光法
测定范围	0.00~4.00 mg/L	0.00~7.00 mg/L
标准曲线	$y = 0.0786x - 0.0031$	$y = 0.0107x - 0.0013$
R 值	0.9999	0.9997

由表 3 看出，气相分子法标准曲线测定范围小，更适用于低浓度样品的测定。两种方法测定的标准曲线相关系数均大于 0.9995，标准曲线的相关性都很好。

2.2 检出限的测定实验

严格按照气相分子法和紫外分光法测定总氮国家标准方法的全部步骤，对浓度为 0.20 mg/L 的样品进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准

偏差。按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）^[9]的要求进行检出限和测定下限的测定和计算，结果见表 4。气相分子吸收光谱法测定的总氮检出限为 0.009 mg/L，测定下限为 0.036 mg/L；紫外分光光度法测定的总氮检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L。

表 4 两种方法测定的检出限和测定下限 mg/L

	气相分子法	紫外分光法
平均值	0.21	0.22
标准偏差	0.0031	0.013
检出限	0.009	0.03
测定下限	0.036	0.12

2.3 标准样品准确度、精密度实验

随机选取高浓度、中浓度、低浓度的 3 个标准样品进行总氮的精密度测定（每个样品测定 6 次），标准值分别为浓度 1（1.86±0.11 mg/L）、浓度 2（2.78±0.14 mg/L）、浓度 3（3.94±0.24 mg/L）。总氮的精密度测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差、相对误差见表 5。

由表 5 数据可以看出：气相分子法和紫外分光法对标样的测定结果均在标准值范围内，相对误差均小于±5%，准确度符合方法要求。气相分子法和紫外分光法对标样测定的相对标准偏差分别为：气相分子吸收光谱法（1.01%、0.81%、0.82%），紫外分光光度法（1.38%、1.44%、1.09%），均小于 5%，精密度满足方法要求。

表 5 两种方法测定准确度、精密度测定结果

	气相分子吸收光谱法			紫外分光光度法		
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
6 次测定平均值/(mg/L)	1.93	2.80	4.04	1.87	2.71	3.89
标准偏差/(mg/L)	0.019	0.023	0.033	0.026	0.039	0.043
相对标准偏差 RSD/%	1.01	0.81	0.82	1.38	1.44	1.09
相对误差/%	3.76	0.72	2.54	0.54	-2.52	-1.27

2.4 实际样品精密度及加标回收实验

选取地表水、地下水、工业废水、生活污水 4 类实际样品，实际样品的采集、保存、运输、交接、质控过程严格按照《污水监测技术规范》(HJ 91.1—2019) [10] 和《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2—2022) [11] 的相关要求进行。

将实际样品分别用气相分子法和紫外分光法进行精密度实验和加标回收实验，精密度实验测定结果的平均值、相对标准偏差、加标回收率及方法间相对标准偏差的结果见表 6。

由表 6 结果可以看出：气相分子法和紫外分光法精密度实验的相对标准偏差、方法间相对标准偏差均小于 5%。加标回收率分别为：气相分子法 96.5%~99.5%，紫外分光法 97.0%~102%，均在 95%~105%范围内。用两种方法测得的实际样品精密度、加标回收率均符合方法要求。

3 结论

由以上实验可以看出：气相分子法和紫外分光法测定总氮在方法性能指标（标准曲线相关性、检出限和测定下限、准确度、精密度）方面均符合国家相关标准方法要求；在实际样品测定及加标回收方面，实际样品精密度均小于 5%，气相

分子法 96.5%~99.5%，紫外分光法 97.0%~102%，两种方法均能准确测定水体中的总氮。

从分析实际来看：由于碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法前处理时间远远高于气相分子吸收光谱法，样品分析时间也较气相分子吸收光谱法长，所以气相分子吸收光谱法更快速、便捷 [12]。

参考文献：

[1] 罗祥. 西南山区某村镇水厂水质监测及运行管理研究[D]. 重庆：重庆大学，2017.

[2] 韩广. 基于神经网络的污水处理过程实时优化控制研究[D]. 北京：北京工业大学，2014.

[3] 赵敏敏. 水质中两种总氮测定方法的比对分析[J].资源节约与环保，2020(8): 43.

[4] 孙步旭，范国荣，杨子毅. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法和连续流动分析法测定水体中总氮的比较研究[J]. 黑龙江环境通报，2012, 41(4): 52-55.

[5] 薛程，吕晓杰，王允. 水中总氮测定方法存在的问题的研究及改进[J]. 中国环境监测，2018, 34 (3): 124-127.

[6] 王勇. 水质总氮测定方法的验证 [J]. 绿色科技，2018 (24): 69-71.

[7] 生态环境部. 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法：HJ/T 199—2005[S]. 北京：中国环境科学出版社，2006.

[8] 生态环境部. 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[S]. 北京：中国环境科学出版社，2012.

表 6 两种方法测定总氮实际样品及加标样品的监测结果

	地表水		地下水		工业废水		生活污水	
	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
气相分子法平均值/(mg/L)	2.72	4.65	22.2	42.1	2.90	10.8	4.60	8.55
紫外分光法平均值/(mg/L)	2.64	4.59	21.1	40.8	3.15	11.3	4.47	8.35
标准偏差/(mg/L)	0.045	0.039	0.041	0.041	0.045	0.041	0.023	0.023
相对标准偏差/%	1.64	0.84	0.18	0.10	1.57	0.38	0.49	0.27
加标量/(mg/L)	2		20		8		4	
气相分子法加标回收率/%	96.5		99.5		98.8		98.8	
紫外分光法加标回收率/%	97.5		98.5		102		97.0	

转炉煤气回收氧含量假性超标的分析及处理

Analysis and Treatment of False Excessive Oxygen Content Recovered from Converter Gas

蔡汝林

(阳春新钢铁有限责任公司, 广东阳春 529600)

[摘要] 通过对转炉煤气回收氧含量超标的原因进行排查, 剖析了转炉煤气回收氧含量因激光分析仪吹扫氮气纯度变化导致虚假超标的原因, 同时提出了相应的解决方案。

[关键词] 转炉煤气; 氧含量超标; 激光分析仪; 氮气

[中图分类号] X757

[文献标识码] B

0 引言

2019年5月到2020年12月期间, 阳春新钢铁有限责任公司的转炉煤气回收系统, 多次出现煤气氧含量超标触发煤气拒收、电除尘跳停甚至加压机跳停的情况。我们对故障原因进行了几次梳理、排查, 但一直没能查明具体原因, 只怀疑是仪表检测方面出现的“软故障”。由于故障点依然存在, 会不定时地触发连锁动作, 严重影响了转炉煤气回收系统的正常运行。转炉煤气除了有毒性, 还具有易燃、易爆的物理特征; 为了避免煤气爆炸等恶性事故发生, 在回收过程中需要对其氧含量进行实时监测, 并设置了严格的控制标准, 氧含量检测不合格将立即进行放散拒收。转

炉煤气回收系统的简要流程及不同位置安装的氧含量监测点如图1所示。

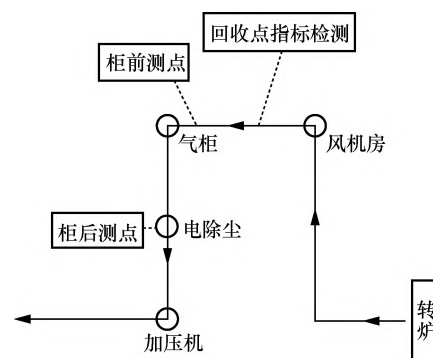


图1 转炉煤气回收系统示意图

在转炉吹炼过程中, 经过剧烈的氧化反应, 产生大量含有高比例CO成分的转炉煤气。转炉煤气从发生开始, 回收过程经过不同阶段的处

[9] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2021.

[10] 生态环境部. 污水监测技术规范: HJ 91.1—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.

[11] 生态环境部. 地表水环境质量监测技术规范: HJ 91.2—

2022 [S]. 北京: 生态环境部环境标准研究所, 2022.

[12] 缪柠璐, 张烜宇, 马媛媛. 气相分子吸收光谱法和紫外分光光度法测定水中总氮的方法比较[J]. 福建分析测试, 2019.