



生态环境中总氮含量测定方法的研究与探讨

刘永华

(临沂市水文中心, 山东 临沂 276000)

【摘要】 本次实验采用气相分子吸收光谱法和紫外分光光度法两种方法分别对水生态环境中总氮含量进行测定,通过对比分析两种方法的标准曲线、方法检出限、精密度、准确度和加标样品等,了解两种方法测定水生态环境中总氮含量的优缺点。结果表明,两种方法在测定水生态环境中总氮含量时的标准曲线、方法检出限、精密度、准确度和加标回收率均能满足水生态环境检测要求,气相分子吸收光谱法相较紫外分光光度法有更高的在线自动化程度和安全系数,更加绿色环保,可以实现少批量、多批次样品的快速检测,很大程度上节省了人力和时间成本。

【关键词】 环保;消除安全隐患;在线自动化;少批量、多批次;人力和时间成本

中图分类号: TU-022

文献标志码: B

文章编号: 2097-0528(2024)10-056-05

Research and discussion on the determination methods of total nitrogen content in the ecological environment

LIU Yonghua

(Linyi Hydrology Center, Linyi 276000, China)

Abstract: In this experiment, two different methods—gas-phase molecular absorption spectroscopy and ultraviolet spectrophotometry—were used to determine the total nitrogen content in the aquatic ecological environment. A comparative analysis was conducted by examining the standard curves, detection limits, precision, accuracy, and spiked samples of both methods. The strengths and weaknesses of each method for determining total nitrogen content in the water environment were comprehensively compared. The results show that both methods meet the requirements for detecting total nitrogen in the water ecological environment in terms of standard curves, detection limits, precision, accuracy, and spike recovery rates. Compared to ultraviolet spectrophotometry, gas-phase molecular absorption spectroscopy offers a higher degree of online automation and safety, is more environmentally friendly, and enables rapid detection of small-batch, multi-batch samples, significantly saving labor and time costs.

Keywords: environment-friendly; elimination of security risks; online automation; small-batch, multi-batch; labor and time costs

总氮是水体中的硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮及部分有机含氮化合物中氮的总和。水体中的总氮主要来源于生活污水、含氮的工业废水以及含氮农药和化肥。总氮中的氮元素不仅是蛋白质和氨基酸的主要组成成分

收稿日期: 2024-03-07

作者简介: 刘永华(1982—),女,本科,高级工程师,主要从事水环境、水生态监测工作。

分,也是合成叶绿素,促进光合作用不可或缺的重要元素,对植物果实的发育和茎叶的生长有着重要的作用。但水体中总氮含量的增加,会引起水体的富营养化,造成藻类等水生植物的大量繁殖,消耗水体中的氧气含量,使生活在其中的水生生物大量死亡,引起水中生物数量、种类、种群发生变化。所以水生态环境中总氮含量的检测十分重要。

紫外分光光度法^[1]是测定水体中总氮的传统方法,所需的仪器设备比较简单,但样品前处理时用到的立式压力蒸汽灭菌器属于高温高压设备,有一定的安全隐患,且样品的前处理较为繁琐,检测结果容易受到外界因素的干扰,导致检测时样品空白较高,测值偏低,实验室日常检测工作中遇到少批量、多批次的样品时就会出现人员和时间紧张状况,无法快速出具检测结果。

气相分子吸收光谱法^[2-5]是最近几年来水生态环境中检测中应用较为广泛的测定方法,仪器操作简单,检测样品无须进行前处理,可直接在线消解并自动进样,能实现实验室对少批量、多批次样品的检测,且仪器的抗干扰性强,消解检测一体化。

本文进一步确认了紫外分光光度法和气相分子吸收光谱法测定水体中总氮^[6-8]含量的可靠性和科学性,通过分析实际工作中两种方法的优缺点,为分析水生态环境中总氮的含量提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料

a. 仪器。AJ-3700 气相分子吸收光谱仪,上海安杰环保科技有限公司产品,包括 AS-510 型自动进样器、AJ-200 型消解器,可以自动稀释;TU-1810DAPC 紫外可见分光光度计(具有口径 10mm 石英比色皿),北京普析通用仪器有限责任公司产品;YXQ-LS-50A 立式压力蒸汽灭菌器,上海博讯实业有限公司医疗设备厂产品。

b. 主要试剂。总氮标准溶液 200946 (500mg/L, 1%),购于水利部水环境监测评价研究中心;总氮标准物质 203274 (0.311mg/L ± 0.037mg/L)、203291 (5.91mg/L ± 0.34mg/L)、203287 (11.6mg/L ± 0.7mg/L),购于生态环保部环境发展中心环境标准样品研究所;

氢氧化钠(优级纯,含氮量小于 0.0005%)、四硼酸钠、三氯化钛、无水乙醇、浓盐酸试剂[$\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/mL}$]、浓硫酸试剂[$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/mL}$],以上试剂均购于国药集团化学试剂有限公司;高纯水:实验室现用现制。

1.2 方法原理

a. 气相分子吸收光谱法原理。气相分子吸收光谱法本次实验采用的标准是《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005),方法原理是在碱性介质中加入过硫酸钾氧化剂,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后,在 120 ~ 124℃ 温度条件下,三氯化钛把硝酸盐转化成一氧化氮气体,于波长 214.1nm 处测得的 NO 的吸光度和待测成分的浓度符合朗伯比尔定律。

b. 紫外分光光度法原理。紫外分光光度法本次实验采用的标准是《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),方法原理是在 120 ~ 124℃ 条件下,分析样品中含氮化合物中的氮通过碱性过硫酸钾溶液可以转化为硝酸盐,用 10mm 口径石英比色皿在紫外分光光度计的波长 220nm 和 275nm 处,分别测定样品于波长 A_{220} 处的吸光度和波长 A_{275} 处的吸光度,用公式 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 来计算 A (校正吸光度),而总氮的含量(以 N 计)与 A 成正比。

1.3 适用范围

a. 气相分子吸收光谱法。适用于地表水、江河水、湖泊、水库中总氮的测定。检出限为 0.050mg/L,测定下限为 0.200mg/L,测定上限为 100mg/L。

b. 紫外分光光度法。适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中的总氮测定,当样品取样体积为 10.00mL 时,方法检出限为 0.05mg/L,方法检测范围为 0.20 ~ 7.00mg/L。

2 实验部分

2.1 气相分子吸收光谱法试剂配置

载流液:依次向载流瓶中加入 3mol/L 盐酸溶液 225mL、三氯化钛 225mL 和无水乙醇 50mL,充分摇匀或超声后至少静置 2h 后方可使用,此载流液在低温密

封避光的条件下可保存 15 天,无水乙醇加入载流液中可以起到催化剂的作用。由水样中氨、铵盐、亚硝酸盐以及大部分有机氮化合物氧化成的硝酸盐,在酸性介质中可以与三氯化钛迅速反应瞬间分解成一氧化氮气体,以空气为载气将一氧化氮气体载入气相分子吸收光谱仪中测定样品中的含量。

消解液:分别将称取的过硫酸钾 15.0g、氢氧化钠 2.5g、四硼酸钠 5.0g 溶于少量的无氨水中,待上述三种溶液完全溶解放凉后混匀并用容量瓶定容至 500mL,此消解液在避光、密封、低温的条件下可保存 7 天。

管路清洗液:取 500mL 浓度为 3% 的双氧水和浓度为 40% 的氢氧化钠溶液 25.00mL,用超声波充分超声即可使用,此清洗液在避光、密封、低温条件下可保存 7 天。

2.2 紫外分光光度法试剂配置

盐酸溶液(1+9):量取 10.00mL 浓盐酸,并用无氨水稀释至 100mL。此溶液可稳定保存 3 个月。

碱性过硫酸钾:称取 40.0g 过硫酸钾溶于无氨水中,再称取 15.0g 氢氧化钠溶于水无氨水,待氢氧化钠溶液冷却至室温后,将两种溶液混合并定容至 1000mL,将此溶液存入聚乙烯瓶中可保存一周。

2.3 实验过程

2.3.1 标准曲线

气相分子吸收光谱法标准曲线系列浓度:移取浓度为 500mg/L 的总氮标准溶液 10.00mL 于 500mL 容量瓶中,用无氨水稀释至容量瓶标线,配制成 10.00mg/L 的总氮标准使用液,设置气相分子吸收光谱仪的仪器程序自动将总氮标准使用液稀释为浓度分别为 0.00mg/L、0.20mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、4.00mg/L 和 8.00mg/L 的总氮标准系列,测定吸光度,仪器将自动计算并绘制总氮的标准曲线。标准曲线数据及检验结果见表 1 和图 1。

表 1 标准曲线检验结果(气相分子吸收光谱法)

试样编号	1	2	3	4	5	6
浓度值/(mg/L)	0	0.2	1.0	2.0	4.0	8.0
吸光度	0.0000	0.0111	0.0642	0.1306	0.2631	0.5239

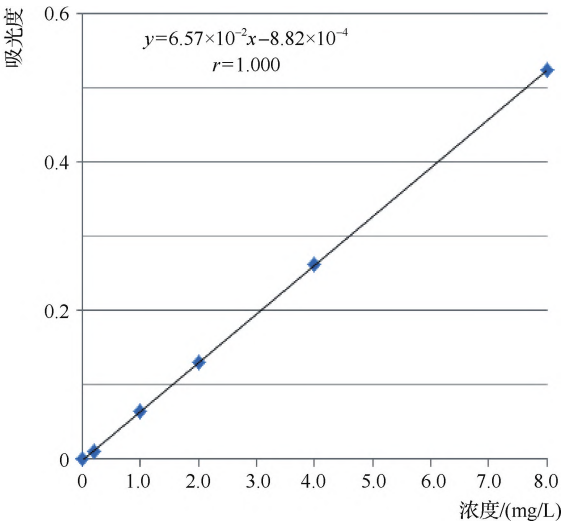


图 1 总氮标准曲线(气相分子吸收光谱法)

紫外分光光度法标准曲线系列浓度:移取浓度为 500mg/L 的总氮标准溶液 10.00mL 于 500mL 容量瓶中,用无氨水稀释至容量瓶标线,配制成 10.00mg/L 的总氮标准使用液,分别准确移取 0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、5.00mL 和 7.00mL 总氮标准使用液于 25mL 具有塞磨口的玻璃比色管中,配置成浓度分别为 0.00mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、3.00mg/L、5.00mg/L 和 7.00mg/L 的总氮标准系列。用 10mm 口径石英比色皿在紫外分光光度计的波长 220nm 和 275nm 处以纯水作参比测定吸光度。以总氮浓度(mg/L)为横坐标,以相应的吸光度值为纵坐标绘制标准曲线。气相分子吸收光谱法标准曲线数据及检验结果见表 2 和图 2。

表 2 标准曲线检验结果(紫外分光光度法)

试样编号	1	2	3	4	5	6
浓度值/(mg/L)	0.00	1.00	2.00	3.00	5.00	7.00
吸光度	0.000	0.104	0.207	0.305	0.493	0.706

2.3.2 方法检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A 中的方法检出限确定方法,配备总氮含量为估计方法检出限值 3 倍(总氮含量为 0.15mg/L)的样品,按照总氮的气相分子吸收光谱法和紫外分光光度法的分析步骤,分别重复 7 次空白实验,将各测定结果换算为样品中总氮的含量,计算 7 次平行测定的标准偏差,计算方法的检出限。结果表明气相分子吸

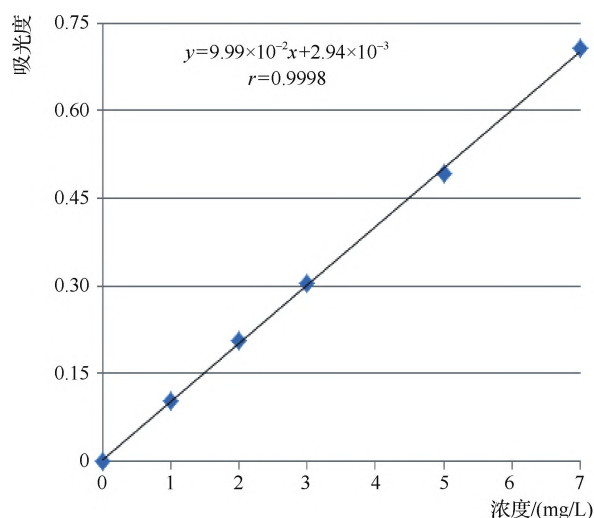


图2 总氮标准曲线(紫外分光光度法)

收光谱法和紫外分光光度法的测试检出限均小于方法检出限,实验室的测试结果满足标准方法要求。平行7次空白实验,测定及统计结果见表3。

2.3.3 精密度

本次实验分别配置低、中、高三种浓度为0.20mg/L、1.50mg/L和5.00mg/L的总氮样品,用气相分子吸收光谱法和紫外分光光度法同时连续测定6次,计算其

表3 方法检出限测试数据

编 号	测定结果/(mg/L)	
	气相分子吸收光谱法	紫外分光光度法
1	0.143	0.151
2	0.135	0.161
3	0.137	0.151
4	0.143	0.151
5	0.132	0.161
6	0.140	0.161
7	0.146	0.171
平均值 $\bar{x}$	0.139	0.158
标准偏差 s	0.00500	0.00756
t 值	3.143	3.143
测试检出限	0.016	0.024
标准方法检出限	0.050	0.050

平均值、标准偏差和相对标准偏差,结果表明气相分子吸收光谱法的相对偏差为0.32%~0.80%,紫外分光光度法的相对偏差为1.30%~5.31%,均满足标准方法的要求,两种方法相比气相分子吸收光谱法的精密度更高。测定及统计结果见表4。

表4 精密度测试及统计结果

编 号	气相分子吸收光谱法/(mg/L)			紫外分光光度法/(mg/L)		
	0.20	1.50	5.00	0.20	1.50	5.00
1	0.192	1.44	4.81	0.211	1.53	5.22
2	0.189	1.47	4.84	0.221	1.52	5.27
3	0.190	1.46	4.85	0.231	1.56	5.24
4	0.192	1.46	4.82	0.241	1.56	5.23
5	0.193	1.47	4.82	0.241	1.57	5.34
6	0.190	1.45	4.84	0.221	1.58	5.39
平均值 $\bar{x}$	0.191	1.46	4.83	0.228	1.55	5.28
标准偏差 s	0.0015	0.0117	0.0155	0.0121	0.0234	0.0685
相对标准偏差 RSD	0.79%	0.80%	0.32%	5.31%	1.51%	1.30%

2.3.4 准确度

a. 标准物质的测定。对低、中、高三种浓度为(0.311±0.037)mg/L、(5.91±0.34)mg/L、(11.6±0.7)mg/L的总氮标准物质分别用气相分子吸收光谱法和紫外分光光度法同时平行测定6次,计算其各自平均值,结果表面两种检测方法平行测定6次测得的含量均在标准值允许范围内,气相分子吸收光谱法低、中、高三种浓度的标准物质相对误差分别为3.86%、

0.34%、1.72%,紫外分光光度法低、中、高三种浓度的标准物质相对误差分别为-5.47%、-2.71%、-2.59%,两种方法相比气相分子吸收光谱法的准确度更高。测定及统计结果见表5。

b. 加标回收率的测定。向实际样品(本次实验用临沂市蒙阴县垛庄镇岸堤水库的水样做加标水样)5.00mL水样中分别加入浓度为10.00mg/L的标准溶液3.00mL,按照样品分析方法平行测定6次,计算其



表5 标准物质测定及统计结果

编 号	气相分子吸收光谱法/(mg/L)			紫外分光光度法/(mg/L)		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.295	5.89	11.4	0.321	6.10	11.9
2	0.298	5.89	11.4	0.331	6.07	11.9
3	0.300	5.89	11.4	0.341	6.09	11.9
4	0.297	5.89	11.4	0.331	6.06	12.0
5	0.303	5.89	11.4	0.321	6.07	11.8
6	0.303	5.89	11.4	0.321	6.05	11.7
平均值 $\bar{x}$	0.299	5.89	11.4	0.328	6.07	11.9
标准物质浓度	0.311±0.037	5.91±0.34	11.6±0.7	0.311±0.037	5.91±0.34	11.6±0.7
相对误差	3.86%	0.34%	1.72%	-5.47%	-2.71%	-2.59

加标回收率,气相分子吸收光谱法的加标回收率为98.3%,紫外分光光度法的加标回收率为104%,两种方法的加标回收率均符合标准方法的质控要求,相比之下气相分子吸收光谱法的加标回收率更高。测定及统计结果见表6。

表6 加标回收率测试及统计结果

编 号	气相分子吸收光谱法/ (mg/L)		紫外分光光度法/ (mg/L)	
	加标前	加标后	加标前	加标后
1	6.26	9.24	6.39	9.46
2	6.27	9.22	6.40	9.56
3	6.28	9.20	6.37	9.48
4	6.27	9.19	6.38	9.62
5	6.27	9.21	6.39	9.50
6	6.27	9.25	6.36	9.39
平均值 $\bar{x}$	6.27	9.22	6.38	9.50
加标量 μ	3.00		3.00	
加标回收率 P	98.3%		104%	
方法中要求	93.0%~101%		90.0%~110%	

3 实验结论

通过对水生态环境中总氮测定方法的研究发现,气相分子吸收光谱法和紫外分光光度法均能满足水环境监测过程中总氮的日常检测要求。实验结果表明,两种方法的标准曲线、检出限、精密度、准确度、加标回收率等均符合方法质控要求。

气相分子吸收光谱法相比紫外分光光度法,样品前处理省去了用高压蒸汽灭菌高温消解这一步骤,消

除了分析人员在总氮检测过程中使用高压装置产生的安全隐患,且样品的分析时间也大大缩短,单个样品从进样到完成检测所需时间不到2min,此外仪器具有自动稀释功能,样品在检测过程中如遇到超过仪器设定最高点时仪器可根据检测结果自动进行稀释,节省了时间,也确保了对总氮含量过高的样品检测的时效性,在一个检测序列未关闭前还可紧急加测样品或对有疑问的样品进行复测,方法的精密度、准确度更高。故测定水库、湖泊、江河水、地表水中的总氮时气相分子吸收光谱法应用较为广泛。而在生活污水、工业废水和地下水的总氮检测过程中,根据方法的适用范围只能选用紫外分光光度法。◆

参考文献

[1] 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:中国环境出版社,2012.

[2] 暴玮,黄增,吕保玉,等.气相分子吸收光谱法和分光光度法测定土壤中氨氮的比较[J].分析试验室,2019,38(12):1436-1439.

[3] 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 199—2005[S].北京:中国环境出版社,2006.

[4] 朱魏伟.气相分子吸收光谱法测定水中高锰酸盐指数的探讨[J].水利技术监督,2021(3):27-29,58.

[5] 赵丹,侍猛,张超,等.气相分子吸收光谱法对水中硫化物的测定及应用[J].水利技术监督,2023(11):34-37.

[6] 赵晗,许俊.离子色谱测定地表水中总氮方法问题研究[J].山西化工,2022,42(3):83-84.

[7] 王晶晶.关于测定水中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、总氮的方法探讨[J].水资源开发与管理,2022,8(2):45-48.

[8] 王国龙.兴城市入海河流总氮污染风险源调查及防控对策[J].水利技术监督,2023(2):19-22.