

流动注射在线消解测定水中总氮^①

赵萍^② 肖靖泽 顾爱平 魏月仙

(北京吉天仪器有限公司 北京市朝阳区酒仙桥东路 1 号 M6 座 4 层 100015)

摘要 研究了流动注射在线消解测定水中总氮的自动分析方法。方法基于使用电热和紫外在碱性过硫酸钾体系中消解样品, 有机形态和无机形态的氮都被氧化为硝酸盐氮, 消解效率为 93.0%—108.5%。硝酸盐通过镀铜的镉柱还原为亚硝酸盐, 亚硝酸盐与 4-对氨基苯磺酰胺、*N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐形成偶氮染料, 在 540nm 处进行测定。方法的线性范围为 20.0—2000.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($r \geq 0.9995$), 检出限为 8.3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差为 0.8%—1.6%; 样品测定频率为 35 样/h, 地表水、地下水、自来水等实际水样的加标回收率为 95.9%—107.3%。对于污水样品中的总氮测定 FIA 与国标方法 GB 11894-89 对比, 无显著差异。

关键词 流动注射; 在线消解; 总氮

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)02-0665-05

1 引言

水体中含氮化合物的含量增加, 在适当的条件下, 会导致水中的藻类大量繁殖, 出现富营养化状态, 消耗水体中的溶解氧, 使水质恶化, 因此, 总氮是衡量水质的重要指标之一, 是环境水监测的重要项目^[1,2]。目前, 总氮的分析方法主要依靠国家标准 GB 11894-89 的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法, 但该法样品必须经过高压锅消解后进行测定, 操作步骤繁琐, 样品分析时间长, 手工操作误差大, 数据可比性差。流动注射分析测定水中的总氮研究近年来也渐有报道^[3-6], 其不同多在于采用不同的消解方式^[5,6], 本文中通过使用自行研制开发的 FIA-6000 全自动流动注射分析仪^[7-10], 通过在线消解和在线镉柱还原的样品在线前处理方式分析了各种水体中的总氮含量, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

pH 8.5 的氯化铵缓冲溶液; 磺胺显色剂: 10%(V/V) 的磷酸、40.0g/L 磺胺、1.0g/L *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐混合配制; 过硫酸钾氧化剂: 10g/L 过硫酸钾与 8.75g/L 十水四硼酸钠混合配制; 2.5g/L 的偏重亚硫酸钠溶液; 1.5mL/L 硫酸溶液; 所有试剂均为国产分析纯。实验用水为超纯水。

1000mg/L 水中总氮标准储备溶液(国家标准物质研究中心提供), 使用时用水逐步稀释至所

① “十五”科技攻关项目(2004BA210A05)

② 联系人, 电话: (010) 64377759-516; 传真: (010) 64379929; E-mail: zhaopingmail@sina.com

作者简介: 赵萍(1975—), 女, 内蒙古赤峰市人, 高级工程师, 理学博士, 主要从事仪器分析工作。

收稿日期: 2010-05-04; 接受日期: 2010-07-26

需浓度。

FIA-6000 全自动流动注射分析仪(北京吉天仪器有限公司); ARUS 艾科浦超纯水器(重庆颐洋企业发展有限公司); BS124S 分析天平(北京塞多利斯仪器系统有限公司)。

2.2 实验方法

实验所用流路见图 1, 用内径为 0.8mm 聚四氟乙烯(PTFE) 管路, 泵速 35r/min, 到达阀时间 180s, 注射时间 60s, 进样品时间 60s, 清洗时间 30s, 进样针清洗时间 19s, 样品周期 105s, 测定频率为 35 样/h, 在线加热温度为 90℃, 在线紫外消解波长为 254nm。

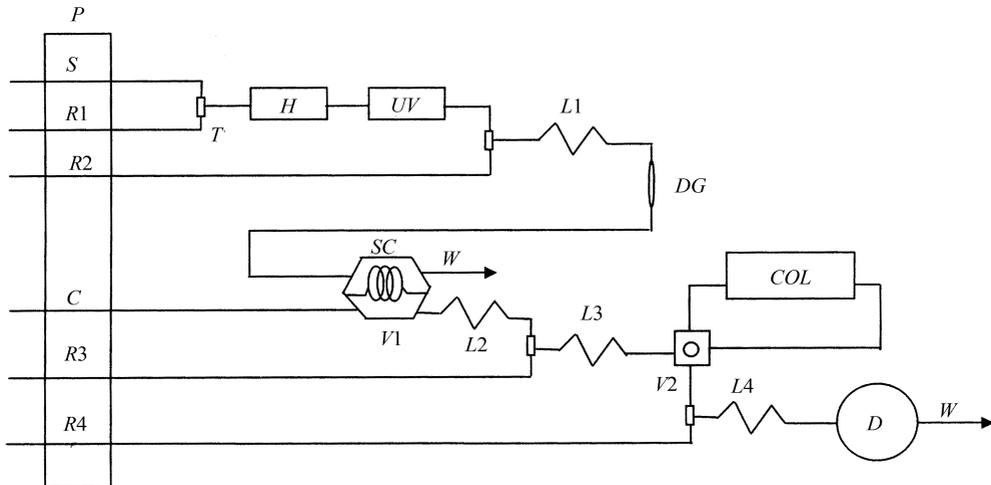


图 1 水中总氮分析单元流程图

P——蠕动泵; S——样品; R1——过硫酸钾氧化剂; R2——偏重亚硫酸钠溶液; C——载流; R3——氯化铵缓冲溶液; R4——磺胺显色剂; T——三通; H——在线加热模块; UV——在线紫外消解模块; DG——在线脱气装置; SC——采样环; V1——六通阀; V2——四通阀; COL——镉柱; L1、L2、L3、L4——混合环; D——检测器; W——废液。

含氮样品与过硫酸钾氧化剂混合后进入在线加热模块和在线紫外消解模块, 然后与偏重亚硫酸钠溶液混合, 将过量的过硫酸钾还原, 样品中含氮化合物被消解为硝酸盐, 经在线脱气装置, 进入六通阀上连接的采样环, 将采样环充满后排废。载流将注入的样品推出, 在线镉还原柱将水中硝酸盐还原为亚硝酸盐, 连同水样中原有的亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺重氮化, 再与盐酸 *N*-(1-萘基) 乙二胺偶合, 形成玫瑰红色的偶氮染料, 用分光光度法在 540nm 处进行测定。

3 结果与讨论

3.1 最佳管路条件的确定

3.1.1 样品及试剂流量的选择

所有样品的泵管均选择 Tygon® 材料的泵管, 经实验发现, 样品泵管的内径为 1.02mm 时, 泵管的长度为 14cm 时, 交叉携出效应最小, 吸光度达到最大值, 其吸收光谱图见图 2。故样品的泵管采用内径为 1.02mm 的泵管。过硫酸钾氧化剂泵管的内径为 0.89mm, 偏重亚硫酸钠泵管的内径为 0.64mm, 载流泵管的内径为 1.02mm, 氯化铵缓冲溶液泵管的内径为 1.02mm, 显色剂泵管的内径为 0.64mm 时, 吸光度达到稳定的最大值, 且基线平稳噪音小, 故试剂泵管分别选用上述内径。

3.1.2 反应管路长度的选择

反应的管路为内径 0.8mm 的 PTFE 管, 当反应管路 L1 的长度为 2.6m, 反应管路 L2 的长度

为 0.7m, 反应管路 L3 长度为 1.4m, 反应管路 L4 长度为 1.4m, 吸光度达到稳定的最大值, 因此, 选定 L1—L4 的长度分别为 2.6、0.7、1.4、1.4m。

3.1.3 采样环长度的选择

当采样环为 13cm 时, 吸光度值即可达到检测灵敏度要求, 采样环加长导致空白的吸光度值也增加, 故采样环的长度选择为 13cm。

3.2 最佳显色条件的确定

3.2.1 过硫酸钾消解试剂的浓度

采用过硫酸钾作为氧化剂将不同形态的含氮化合物在加热和紫外灯照射的条件下消解为硝酸盐, 实验发现, 当过硫酸钾溶液的浓度低于 10g/L 时, 与同等浓度的硝酸盐的标准样品相比, 吸光度的值较低, 说明样品消解效率较低, 采用超过 10g/L 的过硫酸钾溶液作为样品消解试剂, 与同等浓度的硝酸盐的标准样品吸光度值相当, 说明样品消解的比较完全, 当过硫酸钾溶液的浓度超过 10g/L 时不会导致吸光度值增加, 反而导致溶液的空白值增大, 故选用 10g/L 的过硫酸钾作为消解试剂。

3.2.2 偏重亚硫酸钠的浓度

在水溶液中, 偏重亚硫酸钠与过硫酸钾发生如下氧化还原反应:



偏重亚硫酸钠将过量的过硫酸钾氧化剂中和, 通过理论计算及实验发现, 偏重亚硫酸钠的浓度为 2.5g/L 时, 吸光度达到稳定的最大值, 故偏重亚硫酸钠的浓度为 2.5g/L。

3.2.3 显色剂的浓度

参考前期的研究结果^[8-10], 显色剂由 *N*-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐与 4-氨基苯磺酰胺混合配制, *N*-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐的浓度仍为 1g/L, 4-氨基苯磺酰胺仍保持 40g/L。pH 为 8.5 的氯化铵缓冲溶液由优级纯的盐酸和优级纯的氨水混合配制。

3.3 消解效率的测定

在上述选定的实验条件下, 选取不同形态的含氮化合物, 对在线消解效率进行测试(见表 1), 结果发现, 无论是有机形态的含氮化合物还是无机形态的含氮化合物, 其消解效率均在 93.0%—108.5% 之间, 说明在线消解装置对于不同形态的含氮化合物能进行合适的消解。

表 1 含氮化合物的消解效率的测定

试样浓度 (mg/L)	消解效率(%)					
	磺胺	EDTA 二钠盐	尿素	亚硝酸钾	氯化铵	吡啶
0.4	93.0	99.7	105.9	104.5	108.5	100.3
2	100.5	98.5	105.6	100.3	100.9	102.7

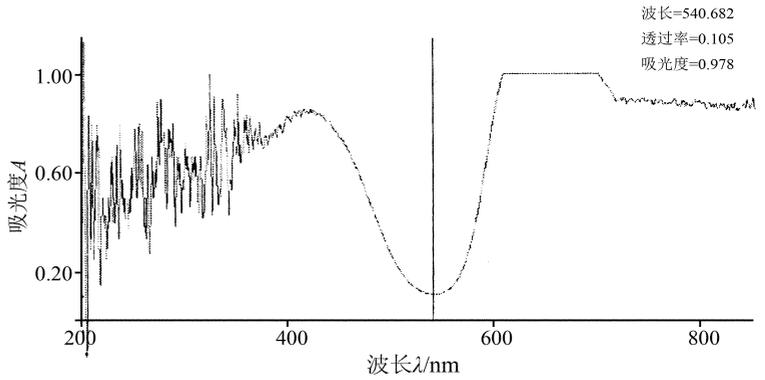


图 2 吸收光谱图

3.4 方法线性、检出限和精密度

对 20.0—2000.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围的总氮标准样品进行校准曲线的测定(图 3), 其线性回归方程为 $C(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = -590.25 + 14.06A$, 其线性相关系数 r 为 0.9997, 经过多次测定发现, 在 20.0—2000.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 具有较好的线性关系。取 400.0、1000.0、2000.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液重复测定 7 次, 计算测量结果的相对标准偏差, 分别为 1.6%、1.3%、0.8%, 表明本方法的精密度较高。

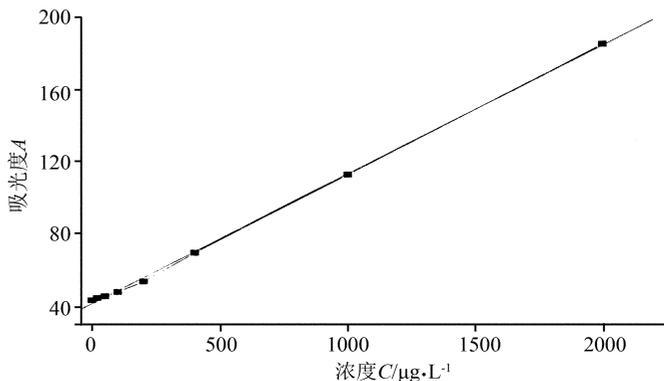


图 3 校准曲线

检出限: 按照 EPA 关于检出限的定义, $D_L = t_{(n-1, \alpha=0.99)} \times (s)$ [其中 $t_{(n-1, \alpha=0.99)}$ 是当自由度为 $n-1$ 时, 置信度为 99% 时, 单边 t 检验的情况下的 t 值, 当 $n=7$ 时 $t_{(6, \alpha=0.99)} = 3.14$; s 为重复测量 n 次得到的标准偏差], 来进行方法检出限的测定, 选取 20.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 总氮标准溶液经 7 次测量的 SD 为 0.1876, 测得其检出限为 8.3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.5 干扰实验

在选用的实验条件下, 对于浓度为 400 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 总氮标准物质, 实验了常见共存组分的干扰情况。结果表明, 游离氯对反应有干扰, 尤其对于自来水以及生活饮用水来说, 绝大部分干扰来自加氯消毒后的残留氯, 可通过在样品中加入过量的硫酸亚铁铵溶液去除干扰。 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 、 Cu^{2+} 对反应有干扰, 加入过量的 EDTA 可去除干扰。

3.6 与国标 GB 11894-89 法的对比

选用生活污水样品, 采用国标 GB 11894-89 法和 FIA 法分别测定, 选用 t 检验分析, 方法在显著性水平 0.05 时, 没有显著差异, 实验结果见表 2。

表 2 FIA 法与 GB 11894-89 测定污水中的总氮对比 ($n=6$)

方法	测得值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	理论 t 值	计算 t 值	加入量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	计算 t 值	加标回收率 (%)
国标法*	345.5 ± 22.3	2.78	0.67	200	552.8 ± 25.4	0.92	103.7 ± 8.4
FIA 法*	338.2 ± 18.4	2.78	0.67	200	540.8 ± 22.0	0.92	101.3 ± 7.8

注: * —— 稀释 20 倍后测定。

3.7 样品测定

选取地下水、自来水、河水等样品测定, 并进行回收率实验, 结果见表 3。不同类型水样回收率的测定均取得了较好的结果, 回收率均在 95.9%—107.3% 之间。

表 3 不同水样加标回收实验 ($n=3$)

样品	测得值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得总量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 (%)
自来水	1768.3	2000.0	3688.0	95.9
河水	1773.3	2000.0	3769.0	99.8
地下水	800.6	400.0	1202.0	100.3
污水*	1671.0	2000.0	3816.9	107.3

注: * —— 稀释 10 倍后测定。

4 结论

采用在线消解流动注射光度法测定水中的总氮, 具有操作简便、快捷、准确的优点, 同时方法的线性、精密性、灵敏度和准确度均达国家标准要求, 表明本方法可以准确的测量水中总氮的含量。流动注射技术应用于水质方面的检测, 是目前比较先进的方法, 值得进一步推广。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. 水质分析方法[S]. GB 11894-89. 北京: 中国标准出版社, 1992. 1—3.
- [2] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 255—257.
- [3] Tovar A, Moreno C, Manuel-Vez M P *et al.* A Simple Automated Method for the Speciation of Dissolved Inorganic Nitrogen in Seawater[J]. *Analytical. Chimica. Acta.*, 2002, **469**(2): 235—242.
- [4] Oms M T, Cerda A, Cerda V. Sequential Injection System for On-Line Analysis of Total Nitrogen with UV-Mineralization[J]. *Talanta*, 2003, **59**(2): 319—326.
- [5] Cerda A, Oms M T, Forteza R *et al.* Total Nitrogen Determination by Flow Injection Using On-Line Microwave-Assisted Digestion [J]. *Analytical. Chimica. Acta.*, 1997, **351**(1—3): 273—279.
- [6] Oms M T, Cerda A, Cerda V. Sequential Injection Analysis of Nitrites and Nitrates[J]. *Analytical. Chimica. Acta.*, 1995, **315**(3): 321—330.
- [7] 赵萍, 魏月仙, 顾爱平. FIA 6000 全自动流动注射分析仪的研制及其在水质分析中的应用[J]. 生命科学仪器, 2005, **3**(6): 47—50.
- [8] 赵萍. 流动注射分光光度法测定亚硝酸根氮[J]. 分析实验室, 2006, **25**(10): 29—31.
- [9] 赵萍, 陈金辉, 肖靖泽. 在线镉柱还原-流动注射光度法测定食品中硝酸盐/亚硝酸盐氮[J]. 食品科技, 2007, (9): 189.
- [10] 赵萍, 陈金辉, 肖靖泽. 在线镉柱还原-流动注射分析法测定水中硝酸盐/亚硝酸盐氮[J]. 生命科学仪器, 2007, **5**(6): 19.

Determination of Total Nitrogen in Water by On-Line Digestion with Flow Injection

ZHAO Ping XIAO Jing-Ze GU Ai-Ping WEI Yue-Xian

(Beijing Titan Instruments Co., Ltd., Beijing 100015, P.R. China)

Abstract An automatic method for the determination of total nitrogen in water by flow injection with on-line digestion was developed. The sample was digested with potassium persulphate in basic medium under electric heating and UV radiation. The organic and inorganic nitrogen compounds were oxidized to nitrate with the efficiency of 93.0%—108.5%. Nitrate was reduced to nitrite in a copperized cadmium column, and reacted with *N*-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride and sulfanilamide to form azo dye and formed a color complex with maximum absorption peak at 540nm. The calibration curve was linear in the range of 20.0—2000.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($r \geq 0.9995$). Detection limit was 8.3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The relative standard deviation was 0.8%—1.6% with the sample throughput of 35 samples every one hour. Total nitrogen was determined in the real samples of river water, underground water and tap water with the recovery of nitrate of 95.9%—107.3%. There was no difference between FIA and batch method (GB 11894-89) through the determination of the total nitrogen in waste water.

Key words Flow Injection; On-Line Digestion; Total Nitrogen