



采用流动注射分析仪总氮通道测定硝酸盐氮的探讨

许丹丹

(广东省珠海生态环境监测站, 广东珠海 519000)

[摘要] 将流动注射分析仪总氮通道与消解相关的管路进行调整、简单改装并调整进样程序参数后用于测定硝酸盐氮项目。采用改装后的流动注射分析仪总氮通道绘制的硝酸盐氮标准曲线的斜率为 0.001 7, 相关系数 r 值为 0.999 8, 线性结果良好。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020) 的相关规定分别验证该方法的检出限、测定下限。结果表明, 检出限为 0.002 mg/L, 测定下限为 0.008 mg/L。同时对标准样品进行检测, 标准样品的检测结果合格, 相对标准偏差为 1.46%。对地表水、地下水和废水进行检测, 其相对标准偏差分别为 0.28%、0.40% 和 0.25%。为检验该方法与环境标准方法的测定结果是否具有显著性差异, 采用配对样本 t 检验法将该方法与环境标准方法进行比对, 结果表示 2 种方法无显著性差异。

[关键词] 流动注射分析仪; 总氮通道; 硝酸盐氮

[中图分类号] X832 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0158-04

Discussion on the determination of nitrate nitrogen by total nitrogen channel in flow injection analyzer

XU Dandan

(Zhuhai Ecological Environment Monitoring Station of Guangdong Province, Zhuhai 519000, China)

Abstract: The digestion related pipeline of the total nitrogen channel of the flow injection analyzer was adjusted, simply modified and modified the injection program parameters used for the determination of nitrate nitrogen. The slope of nitrate nitrogen standard curve which drawn by the total nitrogen channel of the modified flow injection analyzer was 0.001 7, and the correlation coefficient r value was 0.999 8, with good linearity. The detection limit and lower determination limit of this method were verified according to the Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards (HJ 168—2020). The detection limit was 0.002 mg/L, and the lower limit of determination was 0.008 mg/L. At the same time, the standard sample was tested. The test result of the standard sample was qualified, and the relative standard deviation was 1.46%. The relative standard deviations of surface water, groundwater and wastewater were 0.28%, 0.40% and 0.25% respectively. In order to test whether there was significant difference between the determination results of this method and the environmental standards method, the paired sample t -test method was used to compare this method with the environmental standards method. The results showed that there was no significant difference between the two methods.

Key words: flow injection analyzer; total nitrogen channel; nitrate nitrogen

水中硝酸盐氮是在有氧环境下, 亚硝氮、氨氮等各种形态的含氮化合物中最稳定的氮化物, 也是含氮有机物最终的分解产物。摄入硝酸盐氮后, 经肠道中微生物作用转变成亚硝酸盐而出现毒性作用。水中硝酸盐氮质量浓度达到数十 mg/L 时, 可致婴儿中毒^[1]。硝酸盐氮是衡量水体受污染程度的重要指标, 故水中硝酸盐氮的检测具有重要意义^[2-3]。

目前水中硝酸盐氮常见的检测方法有酚二磺酸分光光度法^[4]、镉柱还原法^[5]、紫外分光光度法^[6]、离子色谱法^[7]、气相分子吸收光谱法^[8]等。其中紫酚二磺酸分光光度法、镉柱还原法、紫外分光光度法均为手动分析, 操作过程费时费力, 随机误差大, 且难以应付日常大批量样品的分析工作。

流动注射法具有操作简便、分析速度快、自动化

程度高的特点,且国产流动注射分析仪具有造价便宜、维护简单等优点,越来越得到人们的青睐。将实验室现有的仪器进行简单改造用于测定其他项目能节约二次采购仪器的成本。王志瑞等^[9]报道过将连续流动分析仪总氮通道改造并成功用于测定六价铬。笔者所在实验室现有的全自动流动注射分析仪(总氮通道)其工作原理是将水中含氮化合物在加热、紫外灯照射下,用过硫酸钾氧化为硝酸盐氮,经镉柱还原为亚硝酸盐氮,亚硝酸盐氮与磺胺进行重氮化反应,然后与盐酸萘乙二胺偶联生成红色化合物,在 540 nm 处测量吸光度。经分析发现,采用总氮通道测定硝酸盐氮的差别在于硝酸盐氮无需消解,后续步骤相同。因此将总氮通道前面与消解相关的管路断开,关闭紫外灯,进行简单的改造后用于测定硝酸盐氮的检测具有可行性,同时还能减轻重复购买仪器的经济负担。

1 实验原理及材料

1.1 实验原理

(1)流动注射分析仪的工作原理。在封闭的管路中,将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的连续载流中,样品与试剂在分析模块中按选定的顺序和比例混合、反应,在非完全反应的条件下,进入流动检测池进行光度检测,定量测定样品中被测物质的浓度。

(2)化学反应原理。测定硝酸盐氮时,在碱性介质中,硝酸盐经镉柱还原为亚硝酸盐;在酸性介质中,亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应,然后与盐酸萘乙二胺偶联生成紫红色化合物,于 540 nm 处测量吸光度。

1.2 实验材料

仪器:BDFIA-8000 型全自动流动注射分析仪(总氮通道),北京宝德。

缓冲溶液:量取 97 mL 浓盐酸,缓慢加入约 500 mL 水中,再加入 100 mL 氨水,冷却后再加入 1.0 g 乙二胺四乙酸二钠,混合均匀,根据需要用浓盐酸(优级纯)调节溶液的 pH 至 8.5,最后用水定容至 1 L,混匀,该溶液在 4℃ 下可稳定保存 1 个月。

显色剂:量取 50 mL 磷酸溶于约 300 mL 水中,再加入 1 包由仪器厂家提供的显色剂试剂包,搅拌至全部溶解,用水定容至 500 mL,贮存于棕色试剂瓶中。该溶液在 4℃ 下可稳定保存 1 个月。

2 实验方法

2.1 管路调整

将总氮通道的过硫酸钾和偏重亚硫酸钠试剂管取出,不参与运行。将样品管与过硫酸钾连接的接口断开后,将样品管与六通阀上的 F 螺旋接口相接。

2.2 参数设置

表 1 硝酸盐氮分析方法进样程序参数

Table 1 Sampling program parameters of nitrate nitrogen analysis

设置对象	参数	设置对象	参数
洗针时间	19	注射时间	60
进样时间	60	出峰时间	35
进载流时间	30	峰宽	55
到达阀时间	60	积分时长	55
蠕动泵转速	35	样品周期时间	105

注:除蠕动泵转速单位为 r/min 外,其余参数单位均为 s。

2.3 测定步骤

(1)开机。启动仪器,按照表 1 设置仪器参数,以实验用水代替所有试剂,检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性,15 min 后,将各个进试剂的毛细管插入相应的试剂瓶中,继续运行 15 min 后,可以进行空白及样品的测量。

(2)校准。仪器调到正常工作状态,将标准系列溶液分别置于样品管中,由自动进样器依次取样分析,得到不同浓度标准系列溶液的吸光度(峰面积)值,以吸光度(峰面积)为横坐标,对应的浓度为纵坐标,绘制标准工作曲线,按一元线性回归方法计算相关系数 r 值。

(3)测试。按照与绘制标准曲线相同测试条件,量取适量待测样品进行测试,记录吸光度(峰面积)值。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线的绘制

采用改装后的全自动流动注射分析仪(总氮通道)绘制了硝酸盐氮标准曲线,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,曲线的斜率为 0.001 7,曲线的相关系数 r 值为 0.999 8,表明线性良好。

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)^[10]中附录 A.1.1 的规定,对浓度为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 7 次平行测定。

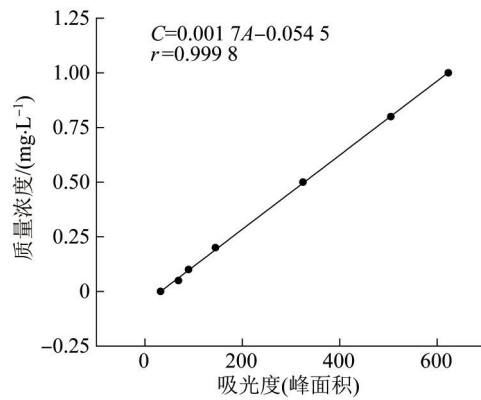


图1 硝酸盐氮标准曲线

Fig. 1 Calibration curve of nitrate nitrogen

计算7次平行测定的标准偏差为0.000 7 mg/L,计算方法检出限为0.002 mg/L。以4倍检出限作为测定下限,即测定下限为0.008 mg/L,结果如表2所示。

表2 检出限

Table 2 Detection limit

平行测定次数	试样测定结果
1	0.071 18
2	0.072 47
3	0.073 35
4	0.071 29
5	0.072 27
6	0.072 73
7	0.071 85
平均值 \bar{x}	0.072 16
标准偏差 S_x	0.000 7
t 值	3.143
检出限	0.002
测定下限	0.008

注:除 t 值外,其余结果单位均为mg/L。

3.3 准确度与精密度

对质量浓度为0.845 mg/L,不确定度为0.030 mg/L的标准样品重复测定6次。其平均值为0.841 mg/L,结果在不确定度范围内。相对误差在-2.01%~1.78%之间。相对标准偏差为1.46%,结果如表3所示。

由表3可知,标准样品测定结果满足《水和废水监测分析方法》(第4版)^[11]对硝酸盐氮0.5~4 mg/L的样品其室内相对误差 $\leq \pm 10\%$ 、室内精密度 $\leq 20\%$ 的要求。

3.4 不同类型实际样品测定

对地表水、地下水和废水3种不同类型的样品

表3 标准样品测定结果

Table 3 Determination results of standard sample

项目	数值					
测定结果/(mg·L ⁻¹)	0.838	0.833	0.832	0.828	0.856	0.860
相对误差/%	-0.83	-1.42	-1.54	-2.01	1.30	1.78
平均值/(mg·L ⁻¹)	0.841					
标准偏差/(mg·L ⁻¹)	0.012 3					
相对标准偏差/%	1.46					

进行测定,每种类型的样品重复测定6次,分别计算其平均值、标准偏差以及相对标准偏差,结果如表4所示。

表4 不同类型样品的测定

Table 4 Determination of different types of sample

样品类型	地表水	地下水	废水
测定结果/(mg·L ⁻¹)	1.25	1.17	0.666
	1.25	1.17	0.661
	1.26	1.17	0.664
	1.25	1.16	0.662
	1.25	1.16	0.662
	1.25	1.16	0.661
平均值/(mg·L ⁻¹)	1.25	1.17	0.663
标准偏差/(mg·L ⁻¹)	0.003 5	0.004 6	0.001 7
相对标准偏差/%	0.28	0.40	0.25

由表4可知,地表水、地下水和废水的相对标准偏差分别为0.28%、0.40%和0.25%。

3.5 方法比对与显著性差异分析

为评价该方法即流动注射法与国标方法的测定结果是否具有显著性差异,采用流动注射法与《水质硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198—2005)方法分别测定7个不同的样品,计算其配对差值,结果如表5所示。

表5 流动注射法和气相分子吸收光谱法测定结果对比

Table 5 Comparison of determination results of flow injection analysis and gas-phase molecular absorption spectrometry

样品编号	流动注射法(A)	气相分子吸收光谱法(B)	配对差值(A-B)
a	1.58	1.55	0.03
b	1.55	1.56	-0.01
c	1.52	1.55	-0.03
d	1.56	1.55	0.01
e	1.52	1.56	-0.04
f	1.57	1.55	0.02
g	1.56	1.53	0.03

采用配对样本 t 检验法对结果进行分析,结果如表6所示。

表6 配对样本t检验结果
Table 6 Paired sample t-test results

样本	成对差分				t	自由度	Sig.(双侧)	
	均值	标准差	均值的 标准误差	差分的 95% 置信区间				
				下限				上限
A-B	0.001 43	0.028 54	0.010 79	-0.024 96	0.027 82	0.132	6	0.899

由表6可知,双侧检验结果为0.899,大于0.05,即表示2种方法的测定结果无显著性差异。

4 结论

采用改装后全自动流动注射分析仪(总氮通道)测定硝酸盐氮,其标准曲线线性良好为0.999 8,检出限为0.002 mg/L,测定下限为0.008 mg/L,准确度在-2.01%~1.78%之间,精密密度为1.46%。相关指标满足《水和废水监测分析方法》(第4版)^[11]中的要求。该方法与方法《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198—2005)^[12]比对无显著性差异,故采用该方法用于测定硝酸盐氮项目可行。

参考文献

[1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境出版集团, 2002: 258.
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis method[M]. 4th Ed.. Beijing: China Environmental Publishing Group, 2002: 258.

[2] 陈晨, 韩少强, 赵志强, 等. 两种测定水中硝酸盐氮分析方法的比较[J]. 天津科技, 2020, 47(8): 16-18.
CHEN Chen, HAN Shaoqiang, ZHAO Zhiqiang, et al. Comparison of two methods for determination of nitrate nitrogen in water[J]. Tianjin Science & Technology, 2020, 47(8): 16-18.

[3] 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.
WANG Jingjing. Discussion on the method of determining nitrite nitrogen, nitrate nitrogen and total nitrogen in water[J]. Water Resources Development and Management, 2022, 8(2): 45-48.

[4] 李杰, 师丽萍. 酚二磺酸光度法测定硝酸盐氮方法误差分析[J]. 环境科学导刊, 2020, 39(2): 86-89.
LI Jie, SHI Liping. Error analysis of the method of measuring nitrate nitrogen by photometry of phenol disulfonic acid[J]. Environmental Science Survey, 2020, 39(2): 86-89.

[5] 夏炳训, 宋晓丽, 姜军成. 镉柱还原法测定海水中硝酸盐氮有关问题的探讨[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 105-106.
XIA Bingxun, SONG Xiaoli, JIANG Juncheng. Discussion of con-

cerned problem about determination of nitrate in seawater with cadmium reduction method[J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(4): 105-106.

[6] 陈颖, 何磊, 崔行宁, 等. 基于紫外光谱的水体硝酸盐氮浊度补偿研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 472-477.
CHEN Ying, HE Lei, CUI Xingning, et al. Study on turbidity compensation of nitrate nitrogen in water based on ultraviolet spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(2): 472-477.

[7] 王艳. 离子色谱法同时测定中小学直饮水中氯酸盐和硝酸盐氮[J]. 质量与安全检验检测, 2021, 31(1): 5-8.
WANG Yan. Simultaneous determination of chlorate and nitrate nitrogen in direct drinking water of primary and secondary schools by ion chromatography[J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2021, 31(1): 5-8.

[8] 曲翊. 气相分子吸收光谱法在水质无机氮测定中的应用[J]. 科技创新导报, 2020, 17(3): 111-112.
QU Yi. Application of gas phase molecular absorption spectrometry in the determination of inorganic nitrogen in water quality[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2020, 17(3): 111-112.

[9] 王志瑞, 赵佳佳, 罗会鹏, 等. 用连续流动分析仪总氮通道测六价铬的探讨[J]. 工业水处理, 2017, 37(10): 90-92.
WANG Zhirui, ZHAO Jiajia, LUO Huipeng, et al. Discussion on the determination of hexavalent chromium by total nitrogen channel in continuous flow analyzer[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(10): 90-92.

[10] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].
HJ 168—2020 Technical guideline for the development of environmental monitoring analytical method standards[S].

[11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境出版集团, 2002: 82.
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis method[M]. 4th ed.. Beijing: China Environmental Publishing Group, 2002: 82.

[12] HJ/T 198—2005 水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法[S].
HJ/T 198—2005 Water quality Determination of nitrate-nitrogen by gas-phase molecular absorption spectrometry[S].

[作者简介] 许丹丹(1991—), 硕士。E-mail: 1475212651@qq.com。
[收稿日期] 2023-03-15(修改稿)