

专论与综述

水中总氮测定方法的进展

林 华 荣

(黄石市环境保护研究所)

氮、磷等营养物质经由各种途径进入湖泊、海湾等缓流水体,而引起的富营养化现象已成为当今的重大环境问题之一。总氮系指有机氮、氨氮、硝酸氮和亚硝酸氮等氮化合物中的含氮量之总和,它是世界公认的衡量水体富营养化程度的重要指标之一。因此,研制简便、快速、精确的水中总氮测定方法,对解决日益严重的水体富营养化问题具有重要意义。从六十年代末起,国内外分析工作者一直在对此进行研究,近年来有关报导越来越多。本文在简介水中总氮分析测试中的现状和发展动态的基础上,着重综述了用碱性过硫酸钾氧化法测定水中总氮的概况,从该法的精确性和实用性等方面讨论其发展成标准方法的趋势。

一、现状与进展

长期以来,国内外所采用的水中总氮测定方法,通常是分别测定各氮化合物的含氮量,然后相加而得。即用凯氏氮法测定有机氮和氨氮,另用其它方法分别测定硝酸氮及亚硝酸氮的算术加和法(下简称“加和法”)^[1]。这种传统的总氮测定法,不仅试剂用量大、电耗多,而且操作手续相当繁琐费时,难以满足日常工作之需要。

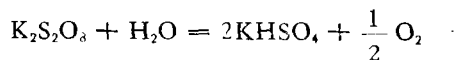
1966年 Armstrong 等^[2]提出用光氧化法测定海水中总氮。该法在有过氧化氢存在的情况下,含氮化合物经高压水银弧光灯照射3小时,被转化成硝酸盐-亚硝酸盐混合物。光氧化法虽优于加和法,但其操作周期仍

较冗长,不能批量分析。此后,又有人在 Armstrong 等的基础上进行了研究,但都未能取得较大改进。

1982年佐渡直彦等^[3]提出用库仑法测定高碳量废水中总氮。该法以高活性镍-氧化铝作催化剂,在裂解温度为700℃时,含氮化合物被转化成氨。用库仑法测定总氮,不仅结果准确可靠,而且相当快速,五分钟内即可分析一个样品。但由于该法的设备尚未普及,因而难以推广应用。

1969年 Koroleff^[4]提出用碱性过硫酸钾氧化法(下简称“过硫酸钾法”)测定水中总氮。其原理是:

当温度为60℃以上时,过硫酸钾与水反应产生氢离子和氧,在碱性条件下可促使反应完全:



在反应过程中产生的氧将有机氮、氨氮和亚硝酸氮氧化成硝酸盐。

由于该法具有简便、快速、能批量分析、设备简单易得等优点,因而引起人们的极大兴趣和重视,并在此基础上进行了深入研究。据不完全统计,有关报导达30余篇,足见其实用价值。目前,过硫酸钾法已达成熟阶段,被广泛用于水中总氮的测定^[5-7]。

二、氧化条件及消化装置

1. 过硫酸钾与氢氧化钠的用量
过硫酸钾法对氮化合物的氧化能力,受

表 1 NaOH-K₂S₂O₈ 的用量

水 样		氧 化 剂		氧化反应开始时		文 献
名 称	体 积 (ml)	NaOH-K ₂ S ₂ O ₈ (mol/L)	加入量 (ml)	NaOH-K ₂ S ₂ O ₈ (mol/L)	NaOH:K ₂ S ₂ O ₈ (mol)	
河水	5	0.075—0.074	5	0.038—0.037*	1:1	[8]
湖水	25	0.200—0.111	5	0.033—0.019	1.7:1	[9]
污水厂废水	10	0.150—0.050	10	0.075—0.025	3:1	[10]
海水	20	0.120—0.037	10	0.040—0.012	3.3:1	[5]
废水,地面水	50	0.900—0.148	10	0.150—0.025	6:1	[6]
湖水	50	1.000—0.111	10	0.167—0.019	8.8:1	[7]

* 在此条件下,氧化反应开始时的 pH 为 12.57,氧化后的 pH 约为 2.0。氧化过程中,可依次把氮、磷化合物转化成硝酸盐和磷酸盐,进行氮、磷同时测定。

水样中所含可氧化物质的总量的限制。在氧化过程中,除氮化合物消耗过硫酸钾产生的氧外,其它种类的有机物(如:阴离子洗涤剂)也要消耗氧。为确保不同类型水样中的氮化合物完全被氧化,需加入与之相适应量或过量的过硫酸钾(见表 1)。

关于碱性条件的控制,研究表明^[8]:当过硫酸钾的用量确定后,氧化反应开始时,氢氧化钠与过硫酸钾的摩尔比不能小于 1,否则氮化合物不能被完全氧化。表 1 列举了几种典型的 NaOH-K₂S₂O₈ 用量。由表 1 可见 NaOH:K₂S₂O₈ 为 1—8.8:1,其范围较广。这表明,允许过量的氢氧化钠存在。

2. 氧化时间

氧化反应是在高温、增压的密封容器内进行的。水样中的氮化合物,于 120℃ 经碱性过硫酸钾氧化 30 分钟后,被定量转化成硝酸盐。

3. 消化装置

国内外所用消化装置主要是高压蒸汽消毒器,其容量较大,可容纳处理较多的样品。此外,高压釜和家用压力锅也可用作消化装置。

关于样品消化瓶,国外通常采用的有:具玻璃塞的试剂瓶或锥形瓶;具聚丙烯或聚四氟乙烯螺盖的试剂瓶或锥形瓶;具有磁-金属-杠杆环式塞的玻璃瓶。这些消化瓶的瓶塞密封不严,必须给塞子套上 2—3mm 厚的

无色橡胶管衬垫,使用时较麻烦。作者^[9]经试验选用具塞磨口比色管作样品消化瓶。此种消化瓶较理想,其优点是:密封性能良好,无需给塞子另套衬垫;具有定量性能,样品消化后可直接定容测定;截面积较上述消化瓶小,高压蒸汽消毒器内可容纳处理更多的(约 50 个)样品,可使工作效率至少提高二倍。由于氧化反应开始的氢氧化钠浓度较低(见表 1),且在反应过程中部分或全部被过硫酸钾水解生成的 H⁺ 所中和。因此,玻璃塞不会被腐蚀。最近,国内研究者^[11-14]均采用具塞磨口比色管作消化瓶。

三、定量方法及其精密度和准确度

1. 定量方法

水样经消化后,用下述定量方法测得总氮含量。

(1) 分光光度法

这类方法报导较多,主要用铜-镉柱还原法^[4,5,10,15-17]或硫酸脍还原法^[18]将硝酸盐还原成亚硝酸盐后,用 N-1 萘-乙二胺比色法测定,其最低检出限为 0.005mg/L;或用紫外分光光度(UV)法^[9,11-13,19]直接测定硝酸盐,最低检出限通常在 0.08mg/L 左右。关于这些方法的操作手续,池户重信^[20]报导的日本“总氮测定方法流程”具有一定的代表性,示于图 1,本文不再赘述。现仅对各方法的优缺点作一简介:

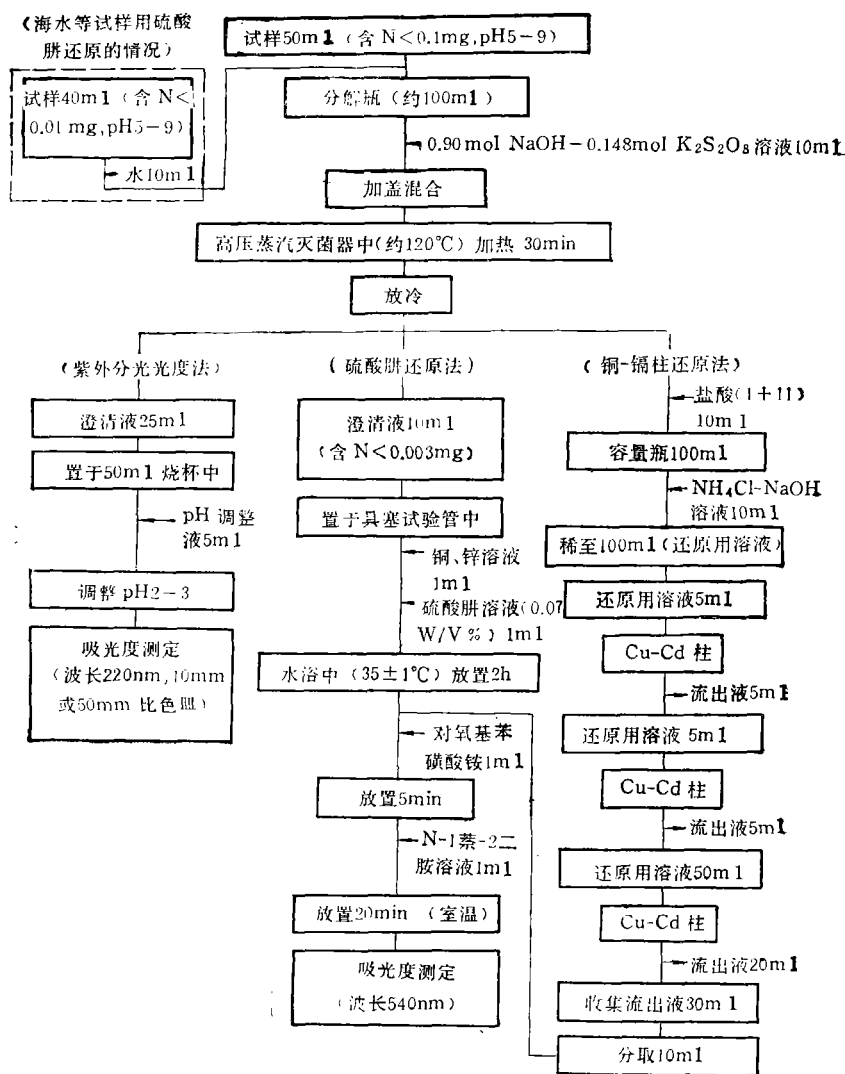


图 1 总氮测定方法流程

铜-镉柱还原法 该法的还原能力强,即使是海水试样也能得到足够的还原率,其适用范围较广。但操作手续较麻烦,且需维持良好的柱状态。此外,因从还原柱上会有高浓度铜、镉离子溶出,故须对铜、镉废液进行处理。

硫酸肼还原法 该法与铜-镉柱还原法相比,其优点是无需特殊装置与技术。但海水试样中含有的无机物(尤其是溴化物离子)会使还原率降低,通常须用标准加入法进行测定。

UV 法 该法的操作手续比上述两种方法要简便得多,尤为适于大批量样品的分析。关于常见干扰物的影响问题,对铬的干扰可在样品消化后用盐酸羟胺掩蔽消除^[9]。有机物质在消化过程中已被分解,几乎无影响。UV 法对湖沼水是很适用的。对于海水试样,当溴化物离子达 70mg/L 时,必须予以校正。外洋水样一般具有一定的组成成分,可从氯化物离子浓度换算成它们的含量。但沿海的沿岸水易受河水的影响,这种校正相当麻烦,故 UV 法不适用。

表 2 各方法的精密度和准确度

定量方法		总 氮 (mg/L)	标准偏差	变异系数 (%)	回收率 (%)	文 献
分 光 光 度 法	铜-镉柱还原法	0.7 左右	8.3	/	/	[5]
	硫酸肼还原法	0.140—0.255	/	/	95—105	[18]
	UV 法	0.49—5.57	<0.04	<6.1	98—103	[9]
		1.01—7.61	<0.28	<7.2	95—106	[12]
离子色谱法		5.5—10.6	<0.70	<6.6	101—104	[14]
硝酸根电极法		0.22—4.83	/	<9.5	/	[23]

此外, Raveh 等^[21]提出用戴氏合金法将硝酸盐还原成氨, 以靛酚兰比色法测定总氮的方法。Ebina 等^[8]提出用自动比色分析仪同时测定水中总氮、总磷的方法, 灵敏度高, 工效显著。

(2) 离子色谱法

高見勝重等^[22]提出用离子色谱法同时测定河水和废水中总氮、总磷的方法。该法把消化后的试样, 先用 Bio·Rad A G50W-12X H⁺型离子交换树脂酸化, 然后随 0.05mol NaOH 洗脱液通过 Bio·Rad Chelex-100 螯合树脂柱, 可消除钙、镁离子及其它重金属离子的干扰。最后以 1.5mmol/L Na₂CO₃-5mmol/L NaHCO₃ 作淋洗液通过 Dionex 阴离子交换树脂 (OH⁻ 型) 分离柱, 即可测得氮、磷含量。方法相当灵敏, 氮、磷最低检出限分别为 0.007mg/L 和 0.017 mg/L。最近, 李联盟等^[14]在上述方法的基础上作了一些改进, 提出的方法在操作手续、分析时间和灵敏度等方面均优于前者。

(3) 硝酸根电极法

Smart 等^[23]提出用硝酸根电极法测定水中总氮的方法, 其操作手续极为简便。但该方法不适用于含氮量较低 (<0.15mg/L) 的样品。

2. 方法的精密度和准确度

水样经碱性过硫酸钾氧化后, 用不同定量方法测定总氮的精密度和准确度见表 2。

四、各种氮化合物的氧化率

关于过硫酸钾法对不同种类氮化合物的氧化率, 许多人都进行了研究, 其结果基本相同。Nydahl^[10]的研究较其他人更为全面, 他考察了 47 种氮化合物的氧化率, 其结果见表 3。

由表 3 可见, 无机氮化合物几乎完全被氧化。就有机氮主要来源的蛋白质和游离氨类氮化合物而言, 蛋白质类的氧化率为 92—95%, 游离氨类的氧化率除苯胺(87%)稍低外, 其余均在 90% 以上。此外, 结构较简单的杂环氮化合物(吡咯、喹啉等)的氧化率在 96—100.6% 的范围内。但是, N-N 结构类的硫酸联氨、苯并三氮唑、甲基橙、安替比林, N-C 结构的联苯胺和 HN=C 结构的碳酸酞、肌酸酐等氧化率都比较低, 这表明过硫酸钾法不适于含有这类氮化合物的样品。

鉴于绝大部分氮化合物均能被定量氧化, 且地面水中极少存在难以分解的有机氮化合物。因此可以认为, 用过硫酸钾法测得的总氮值, 能够包含地面水中无机和有机氮化合物中的含氮量之总和。

五、过硫酸钾法与加和法、凯氏氮法的相关关系

许多研究者在把过硫酸钾法用于实际水样测定的同时, 并与加和法或凯氏氮法进行

表 3 各种氮化合物的氧化率

氮化合物	氧化率(%)	氮化合物	氧化率(%)	氮化合物	氧化率(%)
硝酸钾	100.1	碳酸胍	58.2	苯并三氮唑	34.7
亚硝酸钠	100.0	EDTA 二钠	99.1	烟酸	98.6
氯化铵	99.8	苯胺	87.4	喹啉	96.3
盐酸羟胺	99.7	乙酰苯胺	99.3	8-羟基喹啉	97.9
硫酸联氨	0.1	对氨基苯甲酸	87.5	2,2'-联吡啶	99.5
氨基磺酸	98.8	邻氨基苯甲酸	91.5	咖啡因	88.0
氰酸钾	94.2	对氨基马尿酸	95.3	盐酸奎宁	99.8
尿素	100.0	盐酸联苯胺	54.5	马钱子碱	99.7
甘氨酸	93.7	对硝基酚	99.6	安替比林	45.0
乙酰甘氨酸	99.4	苦味酸	99.9	动物胶	92.8
马尿酸	96.2	吡咯	100.6	脱脂乳	92.3
α -丙氨酸	98.5	吡咯烷	99.1	Knorr 肉粉汤	96.8
胱氨酸	101.2	六次甲基四胺	83.7	鸡蛋白	93.3
谷氨酸钠	99.6	咪唑	99.5	Merck 蛋白胨	95.2
乙酰胺	98.9	肌酸酐	67.9	Merck 蛋白酶	94.6
正丁胺	96.1	甲基橙	33.6		

表 4 过硫酸钾法与加和法、凯氏氮法的相关关系

编 号	水样名称	回归方程*	n	R	文 献
1	地面水、废水	$y_1 = 1.04x_1 + 0.04$	8	0.9950	[12]
2	湖水	$y_1 = 1.17x_1 + 0.64$	15	0.7619	[13]
3	污水厂废水	$y_2 = 0.99x_2 + 0.05$	20	0.9977	[10]
4	生活污水、废水	$y_3 = 0.90x_2 + 1.21$	12	0.9995	[18]
5	河水、废水	$y_4 = 1.00x_2 + 0.08$	5	1.0000	[22]
6	河水、湖水	$y_5 = 1.07x_2 + 0.16$	10	0.9942	[23]

* y_1 为 uv 法测定总氮值; y_2 为铜-锡柱还原法测定总氮值; y_3 为硫酸肼还原法测定总氮值; y_4 为离子色谱法测定总氮值; y_5 为硝酸盐根电极法测定总氮值 x_1 为加和法测定总氮值(凯氏氮+ $\text{NO}_3\text{-N}$ + $\text{NO}_2\text{-N}$ 之和); x_2 为凯氏氮法测定总氮值。

了对比实验,结果见表 4。

由表 4 可见,绝大部分水样的测定结果均表明两者之间具有良好的相关性。2#湖水的 R 值虽然较低,但仍存在线性关系 ($r_{0.05,12} = 0.514, r = 0.7619 > 0.514$)。

由于过硫酸钾法对氮化合物的氧化能力大于凯氏氮法,因此测得的总氮值通常高于凯氏氮法或加和法,其差值的大小,随水样中所含凯氏氮法不能氧化的氮量而变。这种关系从表 4 中的回归方程式也可看出。2#湖水因被污染,成份较复杂,两种方法测得结果的差值变化范围较大,故其 R 值较低。

六、过硫酸钾法与加和法的经济、环境效益

过硫酸钾法的经济效益和环境效益也较显著。现仅以国内所报导的 UV 法^[9,12]与加和法相比:

经济效益 按分析一个样品计算: 主要试剂加和法如为 0.40 元,而 UV 法仅为 0.01 元,可节约 97% 以上; 主要玻璃仪器加和法如为 14 元,UV 法为 2 元,可节约 85% 以上。UV 法一人一天,一次可分析约 50 个样品,而加和法至少需用二人操作,其中凯氏氮

的测定通常需要 8—10 天方能完成。显然, UV 法可节省大量劳力。此外, 若按批量分析 50 个样品计算, UV 法的电耗又可比加和法节省 90% 左右。

环境效益 加和法使用了大量的酸、碱及汞盐等有毒试剂, 按分析一个样品计算, 其中仅固体试剂用量就高达 35 克以上, UV 法所用试剂量仅 0.3 克, 且避免了使用有毒试剂。这不仅较好地克服了化学试剂对操作人员身体的危害, 而且显著地减少了对环境所造成的污染。

七、结 语

综前所述, 用过硫酸钾法测定水中总氮, 不仅具有经济、简便、快速、结果准确可靠、设备简单易于推广应用等优点, 而且能为水体富营养化的防治及时提供大量信息, 其社会、经济、环境等效益较显著。迄今, 过硫酸钾法被公认为是一种颇有发展前途的方法。瑞典、挪威、丹麦、芬兰和日本等许多国家已将该法作为标准方法, 用以取代加和法测定水中总氮。预期, 在不久的将来, 我国和其他更多的国家也会把过硫酸钾法作为测定水中总氮的标准方法。

参 考 文 献

[1] APHA-AWWA-WPCF, *Standard Method for*

Examination of Water and Waste Water, pp. 406—440, 14th Ed., American Public Health Association, Washington, 1976.

- [2] Armstrong, F.A. et al., *Nature*, **211**, 481 (1966).
- [3] 佐渡直彦等, 分析化学, **31**(8), 422(1982).
- [4] Koroleff, F., *Int. Counc. Explor. Sea (ICES) Pap. C.M./C*, **8**(1969).
- [5] Grasshoff, K., *Methods of Seawater Analysis*, pp. 167—173, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1976.
- [6] 室素、磷等水质目标检讨会, 公害と对策, **18**(8), 80 (1982).
- [7] «全国主要湖泊、水库富营养化调查研究»课题组, 湖泊富营养化调查规范, 第 152 页, 中国环境科学出版社, 北京, 1987 年.
- [8] Ebina, J. et al., *Water Research*, **17** 1721 (1983).
- [9] 林华荣, 环境科学与技术, (4), 21(1984).
- [10] Nydahl, F., *Water Research*, **12**, 1123(1978).
- [11] 钱君龙等, 环境科学, **8**(1), 81(1987).
- [12] 戴克慧等, 上海环境科学, (5), 24(1987).
- [13] 肖锐敏等, 中国环境监测, **3**(1), 109(1987).
- [14] 李联盟等, 中国环境监测, **3**(1), 116(1987).
- [15] D'Elia, C.F. et al., *Limnol Oceanogr.*, **22**, 760 (1977).
- [16] 细见正明等, 用水と废水, **21**, 1433(1979).
- [17] Solórzano, L. et al., *Limnol Oceanogr.*, **25**, 751(1980).
- [18] 北村秀樹等, 公害と对策, **18**(6), 565(1982).
- [19] 大槻晃, 分析化学, **30**(10), 688(1981).
- [20] 池户重信, 公害と对策, **19**(7)临时增刊, **14**(1983).
- [21] Raveh, A. et al., *Water Research*, **13**, 911 (1979).
- [22] 高見勝重等, 分析化学, **31**(7), 362(1982).
- [23] Smart, M. M. et al., *Water Research*, **15** 919 (1981).

(收稿日期: 1988 年 4 月 5 日.)

常规水质监测系统采样频率优化设置方法研究

陈 明 程 声 通

(清华大学环境工程研究所)

一、引 言

1. 本文研究对象

水质监测作为水质管理的基础已愈来愈受到人们的重视。目前, 水质监测系统存在着数据缺乏和可靠性差两大问题。解决这两