

TOC/TN 分析仪测定水质中总氮的方法研究及应用

冯 焯¹ 王逸璇² 屈晓芳² 杨 霞² 冉照宽²

(1. 中国石油冀东油田分公司钻采工艺研究院; 2. 中国石油冀东油田分公司开发技术公司)

摘 要 目前测定水中总氮(TN)含量采用的是 HJ 636—2012《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》,其实验条件要求较为苛刻。用 TOC/TN 分析仪测定水质中总氮含量,测定样品的相对标准偏差为 0.72%~4.64%,加标回收率为 97.5%~103.0%,测定标准样品的相对误差为-4.33%~7.00%,精密密度、准确度均能达到标准要求。该方法简化了实验步骤,提高了工作效率,可代替标准方法。

关键词 水质; 总氮; 紫外分光光度法; TOC/TN 分析仪; 精密密度; 准确度

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.03.014

文章编号: 1005-3158(2015)03-0040-03

0 引 言

在地表水、地下水、工业废水和生活污水中,氮以亚硝酸盐、硝酸盐、无机铵盐、溶解态氮等无机态氮和蛋白质、氨基酸、尿素等有机态氮形式存在。总氮(TN)是指水质中所有含氮化合物的总和,即亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氮及有机含氮化合物中的氮的总和^[1]。TN 是反映水质污染程度,衡量水质、水体富营养化程度的重要指标之一^[2]。为了保护水资源,控制水质质量,我国已将水的 TN 含量列入正式的环境监测项目,制订了环境质量和污水排放标准,作为水质评价的重要指标^[3-4]。目前测定水中 TN 含量采用的是 HJ 636—2012《水质 TN 的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(以下简称标准),虽然其操作步骤较为简单,但实验条件要求较为苛刻。本文采用 TOC/TN 分析仪测定水质中 TN 含量,确保了测定数据的准确性和精密密度,简化了实验步骤,提高了工作效率。

1 环境标准中水质中 TN 测定存在的问题

◆ **过硫酸钾试剂的质量** 标准中要求使用的过硫酸钾试剂含氮量应小于 0.000 5%,我国大部分厂家生产的试剂未达到要求^[5-6]。

◆ **碱性过硫酸钾配制过程中的影响** 温度过高会导致过硫酸钾分解失效,因此要控制水浴温度在 60℃ 以下,而且应待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后,再将其与过硫酸钾混合,然后应缓慢加水同时搅拌,防止氢氧化钠放热使溶液温度过高引起局部过硫酸钾失效^[5]。

◆ **碱性过硫酸钾溶液的存储条件** 过硫酸钾易吸

潮,放出氧气,应存放于聚乙烯瓶中,避免与还原性物质、硫、磷等混合存放。

◆ **消解过程** 由于在碱性介质下,消解易产生氨气,使 TN 的测定结果偏低。

◆ **实验用水** 为了避免水中有机物的影响,应选用无氨水。

◆ **玻璃器皿的纯净度** 所有的玻璃器皿应先用(1+9)盐酸浸泡后,再用无氨水冲洗数次,才能使用,否则会造成空白值及平行性较差。

◆ **实验环境** TN 分析应在无氨的环境中进行,应避免与氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮等实验项目同处一室。

◆ **人员操作** 人员操作不规范。

2 TOC/TN 分析仪测定水质中 TN

2.1 TOC/TN 分析仪工作流程

TOC/TN 分析仪工作流程如图 1 所示。

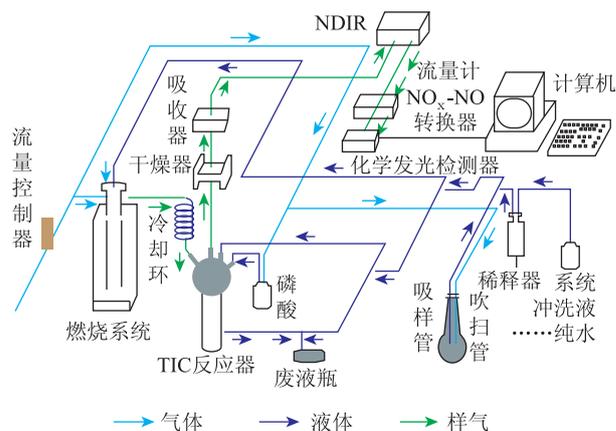


图 1 TOC/TN 分析仪工作流程

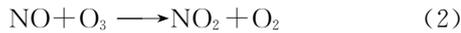
2.2 测定 TN 的工作原理

测量采用燃烧氧化-化学发光法。

TN 在含铂 Pt 催化剂的 TOC 燃烧管中在 800℃ 被转化成 NO:



TNM-1 中的臭氧发生器使用电火花在 50℃ 从作为载气的空气中产生 O₃, NO 被 O₃ 激发成 NO₂:



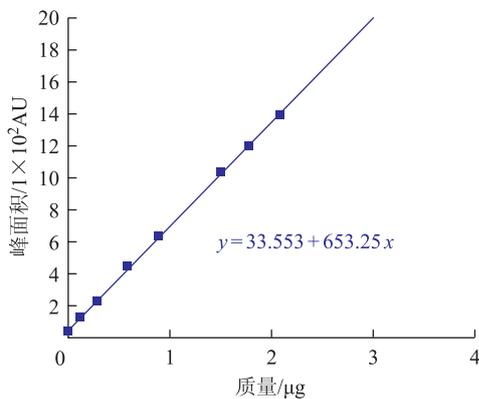
当 NO₂ 返回到基态时,将发射光(590~2 500 nm),由化学发光检测器(硅光二级管检测器)测定。

2.3 最佳实验条件

氧气压力 0.2~0.4 MPa;进样体积 300 μL;根据待测试样特性编辑其所需的最大吹扫时间为 120 s;选择积分时间为 200 s;调节自动进样器的进样位置及进样深度(X=85 mm,Y=470 mm,Z=1 335 mm);流量进出保持在 160±10 mL/min;炉温 800℃。

2.4 绘制标准曲线

根据标准方法要求,配制系列标样浓度,利用 TOC/TN 分析仪测定的标准曲线,如图 2 所示。由图中的标准曲线信息可看出,TOC/TN 分析仪测定 TN 标准曲线的相关系数 r 为 0.999 64,符合标准中相关系数的要求^[5]。



注:重复性 0.999 27,相关系数 0.999 64

图 2 TOC/TN 分析仪绘制标准曲线

2.5 精密度

表 1 中列出了不同类型样品测定数据的相对标准偏差。由表 1 中数据可看出,相对标准偏差 0.72%~4.64%,符合标准中规定的当样品 TN 含量 ≤1.00 mg/L 时相对标准偏差 ≤10%、TN 含量 > 1.00 mg/L 时相对标准偏差 ≤5%的要求^[5]。

表 1 测定结果的精密度

样品名称	浓度/(mg/L)				相对标准偏差/%
	1	2	3	均值	
G1 联外排水	1.80	1.90	1.85	1.85	2.70
G1 联气浮水	8.60	8.54	8.92	8.69	2.35
G1 联扩建气浮水样	7.96	7.52	8.00	7.83	3.40
L1 联外排水	1.76	1.71	1.79	1.75	2.31
L1 联气浮水样	3.02	3.06	3.11	3.06	1.47
采出水外排水	2.60	2.51	2.69	2.60	3.46
采出水气浮水样	2.26	2.34	2.39	2.33	2.81
高尚堡水源井	0.56	0.55	0.60	0.57	4.64
柳赞水源井	0.54	0.55	0.52	0.54	2.85
G73 生活污水	3.30	3.27	3.25	3.27	0.77
青龙河上游	2.08	2.14	2.05	2.09	2.19
青龙河中游	2.12	2.13	2.15	2.13	0.72
青龙河下游	2.05	2.10	2.01	2.05	2.20
3.00 mg/L 标准溶液	3.12	3.28	3.26	3.22	2.71

为了确保实验数据的准确可靠,标准中规定,每批样品需测定一个标准曲线中间点。本次实验选择测定标准点浓度为 3.00 mg/L 的标准溶液,由表 1 可看出测定结果为 3.22,计算得出相对误差为 7.33%。结果满足标准中相对误差 ≤10% 的要求^[5],证明 TOC/TN 分析仪测定 TN 所得分析结果可靠。

2.6 准确度

由于不同类型水样中 TN 含量不同,环境标准检测方法的测定范围为 0.05~7.00 mg/L,而冀东油田各类水中 TN 的最低含量在 0.5 mg/L 左右,为了验证实验数据的准确度,选择了浓度范围为 0.100~7.00 mg/L 的标准样品,数据如表 2 所示。由表 2 数据可看出,测定标准样品的相对误差为 -4.33%~7.00%,符合《水和废水监测分析方法(第四版)》(增补版)中关于标准样品浓度小于 1.00 mg/L 的相对误差在 ±10% 以内,大于 1.00 mg/L 的标准样品的相对误差在 ±5% 以内的规定^[2]。

2.7 加标回收率

表 3 中列出了生化水、地下水、生活污水等不同类型样品的加标回收率实验数据。由表 3 数据可看出,样品的加标回收率为 97.5%~103.0%,符合标准中加标回收率为 90%~110%的要求^[5]。

表 2 测定标准样品的相对误差

标液浓度/(mg/L)	测定浓度/(mg/L)	相对误差/%
0.100	0.107	7.00
0.200	0.211	5.50
0.300	0.287	-4.33
0.600	0.618	3.00
0.75	0.741	-1.20
1.50	1.55	3.33
2.50	2.51	0.40
3.50	3.51	0.29
4.50	4.56	1.33
5.50	5.60	1.82
6.50	6.47	-0.46
7.00	7.04	0.57

表 3 测定样品的加标回收率

样品名称	样品浓度/ (mg/L)	加标量/ (mg/L)	加标后浓度/ (mg/L)	加标回 收率/%
G1 联外排水	1.27	2.00	3.27	100.0
采出水外排水	1.76	2.00	3.83	103.0
L1 联外排水	2.25	2.00	4.29	102.0
G73 生活污水	3.30	2.00	5.25	97.5
高尚堡水源井水样	0.56	2.00	2.53	98.5
柳赞水源井水样	0.55	2.00	2.54	99.5

3 应用

随着石油的大力开采,冀东油田生活污水及工业废水产生量急剧增加,水中有机氮和无机氮化合物含量增加,会造成生物和微生物类的大量繁殖,消耗水中的溶解氧,使水体质量恶化,水中含氮、磷量较高时,会使浮游生物大量繁殖,出现富营养化状态。因此定期监测地表水、地下水中的 TN,了解并掌握 TN 变化情况,为避免 TN 污染给周围环境及人员造成危害具有重要意义。采用 TOC/TN 分析仪测定地表水、地下水及生活污水的结果见表 4。

表 4 TOC/TN 分析仪现场应用测定结果

地表水	检测浓度/ (mg/L)	地下水及生活污水	检测浓度/ (mg/L)
青龙河上游	2.08	高尚堡水源井	0.560
青龙河中游	2.14	老爷庙水源井	0.628
青龙河下游	2.05	南堡水源井	0.596
双龙河上游	3.59	柳赞水源井	0.550
双龙河中游	2.47	G73 生活污水	3.30
双龙河下游	3.36	南堡联合站生活污水	3.05
溯河上游	2.16	南堡 5 号岛生活污水	3.37
溯河中游	3.80	原油储备库生活污水	3.23
溯河下游	3.96	老爷庙辅助用房生活污水	3.75

4 结论

◆ 测定 TN 标准曲线的相关系数 r 大于 0.999,符合相关系数要求。

◆ 小于 1.00 mg/L 标准样品的相对误差为 -4.33%~7.00%,大于 1.00 mg/L 的标准样品的相对误差为 -0.46%~3.33%。

◆ 测定样品的相对标准偏差为 0.72%~4.64%,测定标准点浓度为 3.00 mg/L 的标准溶液相对误差为 7.33%,测定样品加标回收率为 97.5%~103.0%。

◆ 采用 TOC/TN 分析仪测定 TN 精密度、准确度、加标回收率均符合 HJ 636—2012《水质 TN 的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》要求,可替代标准方法。

◆ TOC/TN 分析仪运用了先进的自动进样器,自动计算最优的进样体积,自动进样前用样品清洗,防止记忆效应,自动进行重复分析,重现性好,能减少操作误差、节省人力。

◆ 使用 TOC/TN 分析仪测定水质中 TN,能确保数据准确度,提高工作效率,对及时了解生化水、地下水、地表水、生活污水中 TN 含量的变化,监测水体受污染程度具有重要意义。

参考文献

- [1] 郭姿珠. 水体中总氮测定方法的研究[D]. 长沙:中南大学,2008.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] 刘宏欣,张军,王伯光,等. 水中总氮的无损快速分析[J]. 光学精密工程,2009,17(3):525-530.
- [4] 张佳雨,姜晔. 水中总氮测定相关问题探讨[J]. 黑龙江科技信息,2010(30):13.
- [5] HJ 636—2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].
- [6] 林晓利. 测定水中总氮时若干问题的探讨[J]. 黑龙江环境通报,2007,31(1):62.

(收稿日期 2014-08-22)

(编辑 石津铭)

好消息

为便于广大读者订阅《油气田环境保护》期刊,本编辑部经过积极努力,于 2015 年 6 月 3 日取得了邮发代号 82-281。从 2016 年第一期起,可通过邮局订阅本刊。凡错过邮局订阅的订户,可以继续与编辑部联系订阅。