

自动分析仪次溴酸钠氧化法 测定海水中氨氮的研究*

刁焕祥

(中国科学院海洋研究所)

海水中氨的含量变化幅度在 5—50mg-N/m³ 之间,一般采用比色法测定。自 1856 年 Nessler 提出利用碱性 [HgI₄]²⁻ 与氨生成黄色化合物进行其测定开始,一个多世纪来分析方法虽多并屡加改进提高,但结果仍远不能令人满意^[1]。

最近,高凤鸣等^[1]提出的测氮新方法,用次溴酸钠将海水中的氨氧化为亚硝酸氮,然后沿用重氮-偶氮法^[2]进行分光光度比色测定亚硝酸氮含量,扣除水样中原有亚硝酸氮,即得出海水中的氨氮含量。这是一种精度高、反应快、操作简便的测氮方法。但是,该方法尚不能直接用于自动分析仪系统,这是因为它氧化时间长,氧化剂呈强碱性,致使海水样品中钙镁离子的氢氧化物沉淀。

作者对高凤鸣等的方法进行了改进,增大了氧化剂浓度,添加了钙镁络合剂,利用自动分析仪进行比色测定海水中的氨氮,得到了比较满意的结果。

一、实验试剂及仪器

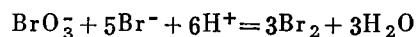
(一) 试剂

1. 氯化铵标准溶液:称取 3.8200g 在 110℃干燥的氯化铵 (A·R),在棕色容量瓶中配成 1000ml 溶液,加入 2ml 氯仿,此溶液浓度为 1000mg-N/m³。在暗处保存,有效期为半年。

2. 磺胺溶液:1.9g 磺胺 (A·R),溶于 1000ml 1:1 盐酸中。稳定期为 2 个月。

3. 盐酸萘乙二胺溶液:0.1g 盐酸萘乙二胺 (A·R) 溶于 500ml 无氨蒸馏水中,在棕色瓶中储效期为 1 个月。

4. 次溴酸钠溶液: A. 储存液:称取 2.5g 溴酸钾 (A·R) 和 20g 溴化钾 (A·R),溶于 1000ml 无氨蒸馏水中,储存于棕色瓶内,常年有效; B. 使用液:取上述储存液 5.5ml 入棕色带塞玻璃瓶中,用无氨蒸馏水稀释至 50ml,再加入浓盐酸 3ml,迅速加塞混匀,置于暗处反应 10 分钟,加入 50ml 40% 的氢氧化钠,即为次溴酸钠使用液。最好当日配制,欲延长使用时间,在普通冰箱 (5℃) 放置可稳定一个星期。反应方程如下:



5. 络合剂:称取 6.0g 酒石酸钾钠 (A·R) 和 5.2g 柠檬酸钠 (A·R),溶于 100ml 无氨蒸馏水中,在常温下可稳定 2 个月。

(二) 仪器

美国 Technicon 公司 A II 型自动分析仪一套。

二、实验方法与结果

操作步骤见图 1。

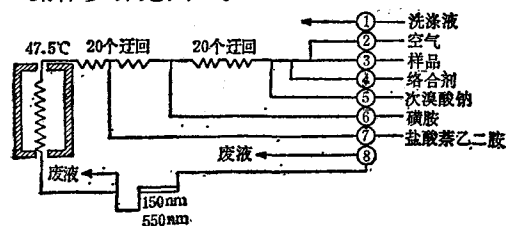


图1 氨氮测定泵管

①为0.81; ②为0.31; ③为1.00;
④⑧为0.153; ⑤⑥⑦为0.096。

* 本文得到顾宏堪、李延同志帮助,在此深表谢意。

1) 高凤鸣等, 1980. 海洋湖沼通报 4: 41—46。

(一) 实验所用各种试剂在总反应液中所占的重量与容量百分浓度

试验条件及结果分述如下:

1. 磺胺溶液 (g%): 0.015 (高凤鸣等原用0.016)。

2. 盐酸萘乙二胺溶液 (g%): 0.0015 (高凤鸣等原用0.0016)。

3. 次溴酸钠溶液 (储备液 ml%): A_1 0.065, A_5 0.163, A_2 0.260, A_6 0.378, A_3 0.445, A_4 0.650, A_7 0.813, A_8 0.975 (高凤鸣等原用0.079)。

4. 络合剂溶液 (g%):

	B_1	B_2	B_3	B_4
酒石酸钾钠	0.00	0.40	0.64	0.95
柠檬酸钠	0.00	0.32	0.55	0.87

(二) 氧化剂用量选择

在自动分析仪上次溴酸钠溶液氧化样品 (或标准) 的时间约仅有2.6秒钟, 高凤鸣等原定的最佳氧化剂浓度, 难以在极为短暂的时间里适量地进行反应。因此, 作者在室温26°C、灵敏度调节器 (STD CAL) 档位5.0下, 做了一系列增大次溴酸钠溶液浓度的实验。

由图2看出, 氨氮样品的峰值以4—7 ml 储备液配制的次溴酸钠氧化剂 (A_2 — A_3) 为最高值区间, 此时氧化率最高。

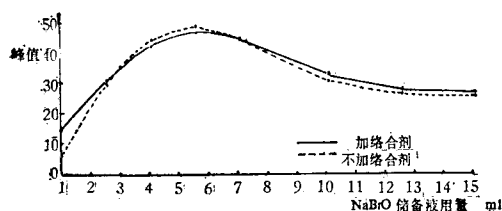


图2 不同浓度氧化剂对氨氮测定峰值的影响

1) 本实验用无氨海水 ($S_{\text{‰}}=32\text{‰}$) 配制的 60mg-N/m^3 氨氮试样; 2) 络合剂用 B_3 溶液。

(三) 添加络合剂实验

为消除氧化剂与海水形成沉淀物及其对流动液管壁的附着, 利用 B_1 — B_4 不同浓度的酒石酸钾钠和柠檬酸钠混合液对钙镁进行了络合实验。实验中观察到, 当盐度为32‰海水试样

用 B_3 络合钙镁时, 反应液恰好清澈, 比此浓度低的络合剂, 反应液则不同程度地存在混浊现象。从 B_3 与不同浓度氧化剂对同一海水试样实验 (图2) 看出, 该测氮法添加络合剂, 既排除了沉淀干扰又保证了原有峰值的足够高度。

(四) 氧化剂与络合剂最佳浓度的优选

为查明不同浓度络合剂对实验精度的影响以及它与氧化剂间有无交互作用, 从而确定最佳组合浓度, 设计了氧化剂 (A) 和络合剂 (B) 二因子四水平的正交实验。

从表1峰值的方差分析和 A、B 组合比较看出, 对五种浓度的氨氮海水试样有高度显著影响的因子是次溴酸钠氧化剂 (A)。根据峰值确定氧化剂的优选范围为 A_2 — A_3 。从络合剂 B 和 A、B 交互作用看, 虽然不同浓度的络合剂对实验灵敏度有一定的影响, 但不是起决定性作用的因子, 在预选 A 适用范围内交互作用亦不明显。根据消除沉淀情况确定 B_3 。

表1 试验设计与测得峰值

A	B	氨氮浓度 (mg/m^3) ¹⁾				
		10	20	40	60	80
1	1	0.0	0.0	0.2	0.2	0.3
1	2	0.1	0.1	0.3	0.3	0.4
1	3	0.2	0.3	0.8	0.9	1.0
1	4	0.2	0.2	0.5	0.5	0.6
2	1	5.0	15	27	44	57
2	2	6.0	16	26	43	59
2	3	5.0	14	28	45	58
2	4	5.0	13	24	35	46
3	1	6.5	17	27	49	63.8
3	2	6.0	18	26	48	64
3	3	5.5	16	27	48	64
3	4	7.5	14	27	37.5	50
4	1	6.0	12	21	36	50
4	2	5.0	13	22	37	49
4	3	6.0	14	24	39	51
4	4	5.0	13	23	33	44

1) 不同浓度氨氮试样均用盐度为32‰的天然无氨海水加已知标准配制。

结合图2进行综合分析, 最后确定选用 A_6 、 B_3 。

(五) 方法精度与回收率

取用天然海水(盐度为32‰),经无氮化处理配制标准系列,加注B₃络合剂,氧化剂为A₆,在室温26℃、灵敏度调节器档位5下做了工作曲线。见表2、图3。

表2 标准系列峰值

氮氮浓度 (mg/m ³)	10	20	40	60	80	100
峰 值	10.1	19	36	53.1	70.2	89

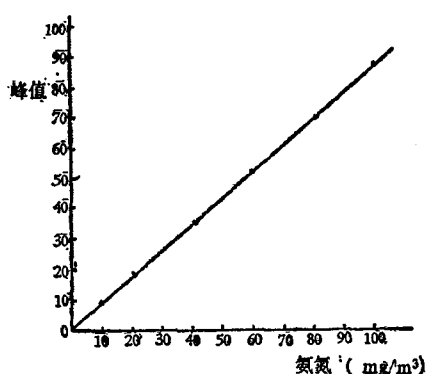


图3 氮氮工作曲线

由图3可以看出,氮氮能够被定量按比例地氧化为亚硝酸氮,因此其峰值与经典的亚硝酸盐分析一样,在0—100mg/m³范围内遵守Beer定律^{[2],1)}。

利用上述未经无氮化处理的天然海水,在相同操作条件下进行了氮氮含量测定,作为方法精度研究。

由表3看出,在普通实验室里其测定精度尚较好,最大相对偏差为±3.3%,标准偏差为9±0.2mg/m³。与国际较通用的苯酚-次氯

表3 海水样品平行实验

实 验 号	1	2	3	4	5	标准 偏差
测得氮氮浓度 (mg/m ³)	9.0	9.3	8.8	9.1	8.8	0.21
相对偏差(%)	0.0	+3.3	-2.2	+1.1	-2.2	

酸钠自动分析仪法的精度(其标准偏差是14±1.4mg/m³)相比^[3],是比较理想的自动分析系列海水测氮氮方法。

利用上述海水,加已知不同浓度的氮氮标准,在相同操作条件下做了回收实验。

表4指出,不同浓度的氮氮均能定量按比例地被氧化为亚硝酸氮,方法回收率达到97%以上。

表4 氮氮回收实验

海水原含氮氮 外加氮氮浓度 (mg/m ³)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	10	20	40	60	80
测得氮氮总浓度	18.7	28.4	48.6	68.0	88.0
回收率(%)	97.0	97.0	99.0	98.3	98.7

利用表4实验条件,另各加10mg/m³亚硝酸氮进行对比实验,进而考查回收率和方法计算精度。

由表5看出,在海水中存在亚硝酸氮时,氮氮的回收率亦较好,均在97%以上。同时说明,对于海水中氮氮转化为亚硝酸氮,次溴酸钠是一种理想的氧化剂。从所测得的总氮中扣除水样中原有的亚硝酸氮即为海水中的氮氮含量。

表5 海水中存在亚硝酸盐时氮氮的回收率

海水原含氮氮 外加亚硝酸氮 外加氮氮 (mg/m ³)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	10	10	10	10	10
测得氮总浓度	28.7	38.5	58.4	78.1	98.0
氮氮回收值	9.7	19.5	39.4	59.1	79.0
氮氮回收率 (%)	97.0	97.5	98.5	98.5	98.0

(六) 温度影响

次溴酸钠氧化剂起反应的管道段尚处于加热段之前,因此气温对该氧化反应速率还是有影响的。上面实验已指出,在流动反应管道里试剂反应只能在短暂的时间里进行,必须加注比高凤鸣等原法为多的次溴酸钠,才能使相当

1) 高凤鸣等,1980。海洋湖沼通报4:41—46。

量的氨被氧化。比色计上的灵敏度调节器,能够调节直流电压输出值在记录仪上峰值的跨度,即对气温影响有间接调节作用。这里例举了1981年1—6月用此法搜集调查资料中所做实验数据。

表6指出,峰值随气温升高而增大,即氧化反应速率与氨被氧化量随环境温度上升而加大。气温低时灵敏度调节器档位需调高,气温高时档位要相应调低。基于标准与样品是在相同条件下同时时间里反应显色,因此一般不考虑反应完全程度。只要室温在10℃以上,该分析

表6 不同气温下次溴酸钠¹⁾氧化
法测定海水氨氮的峰值

室温 (℃)	灵敏度 调节器 档位	氨氮浓度 (mg/m ³)						备注
		10	20	40	60	80	100	
10	9.5	6.0	12	25	34	46.5	58	未加 络合剂
13	8.0	10	18	32	49	63	77	未加 络合剂
18.5	6.0	5.0	12	25	35	48	59	加络合 剂B ₃
26	6.0	6.0	15	27	42	53	67	加络合 剂B ₃

1) 次溴酸钠使用液: 10ml储备液加无氨蒸馏水至50ml, 再加浓盐酸3—4.8ml, 放暗处反应5—10分钟, 最后加入50ml40%的氢氧化钠反应即成。

方法完全适用于自动分析仪进行海水中氨氮的测定, 因此可以认为, 环境温度变化已不构成限制因素。

三、讨论与结论

1. 高凤鸣等对海水中氨氮测定所提出的次溴酸钠氧化法, 经作者改进, 加大氧化剂浓度5.5倍, 并增添了钙镁络合剂, 实验及海洋调查应用证明, 它完全适用于自动分析仪进行海水中氨氮的测定。

2. 当海水样品盐度为32‰时, 应使用100ml溶液中含有6.0g酒石酸钾钠和5.2g柠檬酸钠的络合剂。不同盐度水样所需络合剂浓度, 使用者可自行推算。

3. 配制试剂及标准所用的蒸馏水和天然海水, 一定要进行无氨化处理。所用器皿要以酸清洗, 控制实验室的氨污染源, 以保证方法的应有精度。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍主编, 1965. 海水分析化学. 科学出版社, 120—121页。
- [2] 国家海洋局, 1975. 海洋调查规范第三分册. 42—44页。
- [3] Klaus Grasshoff, 1976. Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie. Weinheim. New York. pp. 276—278.

A STUDY OF THE DETERMINATION OF AMMONIA IN SEA WATER WITH AUTOMATIC ANALYZER OXIDATION PROCESS OF SODIUM HYPOBROMITE

Diao Huanxiang

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

It has been difficult to determine the ammonia in sea water. The author has made improvement to the method of determining the ammonia with the oxidizing reaction of sodium hypobromite proposed by Gao Fengming et al. The method is suitable for Automatic Analyzer due to the finding of the optimal concentration of the oxidizer after adding the complexing agent for calcium and magnesium.

this method is proved to be of high precision. The standard deviation is 0.2mg/m³ at a level of NH₄-N 9.0mg/m³. The rate of recovery is over 97%. The preparation of reagent is simple and the stability of the reagent can be well maintained.