

# 次溴酸盐氧化法不适用于污染海水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 测定

李洪兴(中国水产科学研究院营口增殖站)

海水中  $\text{NH}_4\text{-N}$  的测定,经历了奈氏法、靛酚兰法,直到目前的氧化法各阶段。在氧化法中所使用的氧化剂有次氯酸钠和次溴酸钠。李逢熙曾对这两种方法进行过比较研究,认为次溴酸盐氧化法(以下称溴法)快速灵敏、转化率高、精密度和准确度较好。1984年溴法被列入《海洋污染调查暂行规范》,被海洋界和水产界广泛采用。我们认为,溴法用于正常的大洋水是适宜的,但用于受污染的海水,如养殖水其准确度则很难得到保证。原因是,污染物质的存在,影响了  $\text{NH}_4\text{-N}$  的转化,必然得到偏低的结果,从而给生产和科研提供错误的指导。本文的目的是提醒人们,特别是水产界在引用溴法时一定要慎重。

海洋科学,1991年9月,第5期

## I. 揭示问题的存在

验证一个分析方法的准确度有两种办法,一是对标准样品进行分析,看测定结果与标准样品的已知结果是否一致;二是与标准分析方法的测定结果相比时,看测定结果是否一致。现在的情况,一是没有准确含氮量且含污染物的标准海水,二是溴法本身就是海水分析的标准方法。于是我们只好采用下述办法来揭示溴法存在的问题。

### I.1. 逐级稀释试验

取某养虾池水样,按溴法操作。例如取水样 50mL,加氧化剂 5mL,30min 后加磺胺 5mL,5min 后加萘乙

表1 稀释试验的结果

消光值 氧化剂	体积 (mL)									
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
0~1	0.200	0.345	0.461	0.445	0.410	0.371	0.355	0.320	0.290	0.245
0~2	0.140	0.243	0.340	0.448	0.561	0.660	0.730	0.751	0.720	0.690

二胺 1mL, 15min 后试液从无色变成稳定的红色 (注意: 现象一切正常), 在分光光度计上测得消光值为 0.245。根据溴法的灵敏度 ( $\epsilon = 3.9 \times 10^4$ ), 在曲线的上限  $100 \mu\text{g/L}$  时, 其消光值应为 0.280, 可见上述水样的消光值没有超出曲线范围, 此时可通过计算或从曲线上查得水样的  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量为  $87.5 \mu\text{g/L}$ , 化验员报出此结果的根据是充分的。

现在将上述水样逐级稀释, 即分取不同体积用去离子水分别稀释到 50mL, 然后再按溴法操作。若情况正常, 所测得的消光值将逐级变小。可是实测的结果却不是这样。例如分取上述虾池水样 5, 10, ..., 45, 50 mL 于 10 支 50mL 的比色管中, 分别加去离子水至刻度, 以下按溴法操作, 测得的消光值见表 1 中的 0~1 系列。

从表中数据看出, 随着水样的逐级稀释, 消光值并不是逐渐变小, 例如分取水样 25mL 者, 其含氮量应为分取 50mL 的一半, 消光值理应低于 0.245, 可实测的结果反而高达 0.410, 说明水样中的  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量绝不是  $87.5 \mu\text{g/L}$ 。这样, 我们用稀释的办法揭示了溴法所存在的问题。

1.2. 回收试验

验证一个分析方法准确度的辅助办法是进行回收试验。我们的试验如下。

取某虾池水, 加一倍量的去离子水。在电炉上煮沸浓缩至原体积, 目的是赶出水中的氨氮。然后向处理后的水中加  $\text{NH}_4\text{-N}$  标准液, 成为含  $\text{NH}_4\text{-N} 100 \mu\text{g/L}$  的试水, 分取该试水 4 份, 每份 50mL, 以下按溴法操作 (同时做空白), 共得到 4 个消光值。再取去离子水加  $\text{NH}_4\text{-N}$  标准液成为  $100 \mu\text{g/L}$  的标准水, 取此标准水 4 份, 每份 50mL, 以下按溴法操作 (同时做空白) 也得到 4 个消光值, 见表 2。

从直观上可以看出, 两个平均值差距很大。现在对这两个平均值进行统计检验。

根据公式计算合并标准差:

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = 0.003,$$

$n$  为平行样的个数,

计算统计量:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{s}^2 \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}} = 99$$

查  $t$  分布表知临界值  $t_b = 2.45$

因  $t > t_b$

故两个平均值有显著差异

表2 回收试验的结果

试水的消光值	标准水的消光值
0.054	0.278
0.058	0.275
0.058	0.282
0.060	0.283
$\bar{x}_1 = 0.058$	$\bar{x}_2 = 0.280$
$S_1 = 0.0025$	$S_2 = 0.0037$

$\bar{x}$ —4 个平行样的均值

$S$ —标准偏差

通过上面的计算可知, 回收效果不好, 不能满足分析要求。同样揭示了溴法的问题所在。

II. 探讨产生问题的原因

II.1. 改变氧化剂的配方, 提高氧化剂浓度的试验

将溴法中配制氧化剂所需  $\text{KBr-KBrO}_3$  的量增加一倍, 用这样配制的氧化剂 0~2 与溴法的氧化剂 0~1, 同时用于某水样的测定, 其得到的消光值见表 1。

从表中看出, 0~1 系列的消光值在分取试水 15 mL 以下呈线性, 而 0~2 系列的线性可扩大到 35mL。说明 0~1 氧化剂除抵御试水中的还原性物质外, 只能将 15mL 试水中的  $\text{NH}_4\text{-N}$  完全转化, 而 0~2 氧化剂由于浓度高, 故可以将 35mL 试水中的  $\text{NH}_4\text{-N}$  完全转化。

对于这个具体的水样来说, 若取样 50mL 时 (注意: 溴法规定取样 50mL), 无论使用 0~1 或 0~2 氧化剂都不能得到准确的测定结果。

本试验说明, 氧化强度不足是导致溴法测不准的原因。

II.2. 用葡萄糖溶液进行单因子的探讨试验

取含  $\text{NH}_4\text{-N}$  相同而含葡萄糖不同的溶液, 按溴

法操作进行试验。

取7支50mL的比色管,各加NH<sub>4</sub>-N标准液(10μg/mL)0.5mL,再依次加入0.1%的葡萄糖溶液0,0.5,1.5,2.5,5.0,25.0,50.0mL,分别加去离子水至刻度,以下按溴法操作,测得消光值见表3。

从表中看出,在NH<sub>4</sub>-N含量一定的情况下,随葡萄糖含量的增加消光值降低。该单因子的试验说明,当水中含有有机物或还原性物质时,即对溴法的准确度产生影响。

表3 不同葡萄糖液体积的试验结果

葡萄糖体积 (mL)	0.0	0.5	1.5	2.5	5.0	25.0	50.0
消光值	0.336	0.351	0.336	0.323	0.303	0.236	0.175

### II.3. 模拟人工投饵的回收试验

称取虾用合成饵料一小块(重0.1g),投入内盛500mL去离子水的三角瓶中,静置一昼夜后过滤,此滤液可看作人工投饵的养殖水。分取部分滤液加NH<sub>4</sub>-N标准液成为含NH<sub>4</sub>-N100μg/L的试水,取该试水4份,每份50mL,以下按溴法操作(同时做空白),测得4个消光值。再用去离子水加NH<sub>4</sub>-N标准液成为100μg/L的标准水,分取标准水4份,每份50mL,以下按溴法操作(同时做空白),测得4个消光值,见表4。

表4 模拟人工投饵的回收试验结果

去离子水的消光值	饵料浸出液的消光值
0.301	0.230
0.305	0.231
0.296	0.233
0.306	0.235
$\bar{x} = 0.302$	$\bar{x} = 0.230$
$S = 0.0045$	$S = 0.0022$

从直观上可以看出,两个平均值的差距很大,现对这两个均值进行统计检验。

根据公式计算合并标准差

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = 0.004,$$

$n$ 为平行样的个数,计算统计量:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{s}^2 \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}} = 25$$

得  $t_b = 2.45$

因  $t > t_b$

故两个均值有显著差异。

通过上面的计算可知,回收效果不好,不能满足分析要求。本模拟试验证明,溴法不适用于养殖水。

### III. 结论与讨论

溴法的原理是,用次溴酸盐将水中的NH<sub>4</sub>-N氧化成NO<sub>2</sub>-N,然后再按常规的办法进行显色定量。我们知道,NO<sub>2</sub>-N的显色工艺已较成熟,所以溴法的关键在前面的氧化步骤。

当海水受到有机物或还原性物质污染时,特别是当这些物质的量较大,或者其氧-还电位低于NH<sub>4</sub>-N时,此时溴法中的氧化剂将首先消耗在这些污染物质上,倘剩余的氧化剂不足以保证水中的NH<sub>4</sub>-N完全转化时,即影响了测定的准确度。本文中的稀释试验就很好地证明了这一判断。当分取水样在15mL以下这一浓度段时,由于水样少,水中的NH<sub>4</sub>-N和有机物质也少,溴法中的氧化剂可以满足这些有机物和NH<sub>4</sub>-N的氧化,所以这一浓度段的消光值呈线性关系。当分取水样超过15mL时,由于水样多,水中的有机物和NH<sub>4</sub>-N也增多,此时氧化剂用于氧化有机物的量将增加,随之用于氧化NH<sub>4</sub>-N的量将减少,NH<sub>4</sub>-N的完全转化将得不到保证,所以这一浓度段的消光值在逐渐降低。

同理,提高氧化剂浓度的试验,可使消光值的线性范围扩大,也是一个有力的证明。

所以我们认为,溴法用于污染海水(包括养殖水)中的NH<sub>4</sub>-N的测定是不稳妥的。

由于各种污染物质的种类和数量不同,其抗氧化的能力也不一样,所以很难确定溴法对污染海水的适用范围。