

海水中总溶解氮测定的高温燃烧法和湿化学氧化法的比较

阎雪姣, 王江涛

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 对测量海水中总溶解氮(TDN)的两种常用方法——高温燃烧法和过硫酸钾氧化法进行了比较。结果表明, 两种方法在空白、精密度和准确度实验中不存在显著差异。对不同化合物的回收率均在 92%~107%之间, 加标回收实验回归曲线的斜率分别为 0.93 和 0.92。对于现场海水样品的测定结果, 两个断面拟合的斜率分别为 0.92 和 0.97。HTC 法比 PO 法对实际海水样品的氧化效率略高, 在操作上也更方便、快捷。因此, 高温燃烧法更适合海水中总溶解氮(TDN)的测定。

关键词: 总溶解氮; 高温燃烧法; 过硫酸钾氧化法; 海水

中图分类号: P734.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)05-0103-06

氮是海洋环境中维持生物生命活动的重要生源要素之一, 它是浮游植物生长过程中的重要营养元素, 也是引起水体富营养化的主要因素之一^[1-3]。对于天然水体中氮的研究主要集中在无机氮部分, 然而近年来研究发现, 溶解有机氮也可以作为浮游植物的一种氮源, 被浮游植物直接或间接利用^[4-6]。海水中溶解有机氮(DON)现在没有很好的直接测定方法, 现行方法是通过总溶解氮(TDN)含量减去溶解无机氮(DIN)含量获得。目前常用过硫酸钾氧化法(PO)测量海水中的总溶解态氮, 但高温燃烧法(HTC)近年来也备受关注^[7]。HTC 法可以同时测得 DOC 和 TDN, 从而使得海水中 DOC/DON 比值的测定具有方法上的一致性^[8], 能够更好地了解海洋中有机物的来源和循环。HTC 法测定海水中的 TDN, 国际上已经开展了此项工作的研究^[9-13], 但国内开展的还不多, 本研究采用 HTC 法测定了长江口海域的 TDN, 并将 HTC 法与经典的过硫酸钾氧化法进行了对比。

1 实验部分

1.1 样品采集与处理

本实验以 Milli-Q 水为空白, 用 KNO_3 和 Milli-Q 水配置氮标准。配制方法为: 取硝酸钾(预先在 105~110 °C 下加热 3 h, 干燥器中冷却)7.219 g, 用 Milli-Q 水配制氮浓度为 1 000 mg/L 的 TN 储备液, 取 1 mL 储备液用 Milli-Q 水稀释至 100 mL, 为 TN 使用液, 分别取 0、1、2、3、5、10 mL 使用液, 用 Milli-Q 水稀释至 100 mL, 配制标准系列。

于 2010 年 5 月在东海近岸海域选取 ra、rb 两个断面, 用 Niskin 采水器采集表、中、底三层海水样品, 采样站位如图 1 所示。海水样品经高温灼烧过的 GF/F 滤膜过滤后, 冷冻保存于 100 mL 磨口玻璃瓶中。

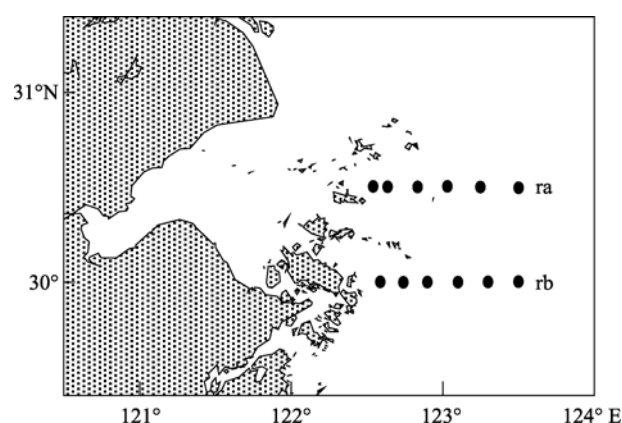


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

1.2 方法原理

1.2.1 高温燃烧法

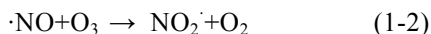
水样中的 TDN 在 720 °C 的含 Pt 催化剂的

收稿日期: 2010-12-31; 修回日期: 2011-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41076065); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB428701)

作者简介: 阎雪姣(1986-), 女, 山东淄博人, 硕士研究生, 研究方向: 海洋生态化学, E-mail: joantohyuk@126.com; 王江涛, 通信作者, 电话: 0532-66782506, E-mail: jtwang@ouc.edu.cn

TOC 燃烧管中, 转化为 NO, 随后在反应室内 NO 与来自臭氧发生器的 O₃ 发生反应, 转化为激发态的 NO₂, 当激发态的 NO₂ 跃迁到基态时发射出光子, 所发射的光子强度由光电倍增管按特定波长进行检测, 峰面积与水样中的 TDN 浓度成正比, 即可得出样品中的 TDN 浓度。化学反应式如下所示:



本实验使用的 HTC 仪器为岛津 TOC-V_{CPH} 型总有机碳分析仪。测量 TN 的单元 TNM-1 构造图如图 2 所示。

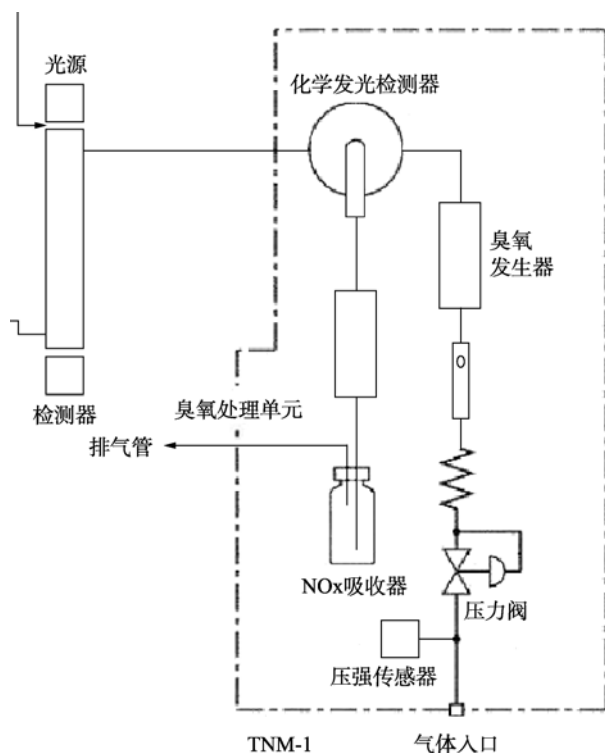


图 2 TNM-1 单元测量流程图

Fig. 2 Details of Analytical system for the TNM-1 analyser

1.2.2 过硫酸钾氧化法

水样中的 TDN 用碱性过硫酸钾在 120 ~ 124 °C 消解转化为硝酸盐, 再用镉-铜还原偶氮比色法测定。在 60 °C 以上水溶液中, 过硫酸钾分解产生硫酸氢钾和原子态氧, 分解出的原子态氧在 120 ~ 124 °C 下, 可使水样中含氮化合物中的氮转化为硝酸盐, 再被镉铜还原柱还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺重氮化, 再与盐酸 N-(1 萘)-乙二胺产生偶合反应生成紫红色的偶氮染料, 然后经分光光度计比色测定, 得出 TDN 的含量^[14]。

2 结果与讨论

2.1 标准与空白

以 KNO₃ 为标准配制浓度为 0、7.14、14.28、21.42、35.71、71.43 μmol/L N 浓度系列, 用两种方法分别测定 TDN, 标准曲线的截距为方法的空白, 回归方程和回归系数分别为:

$$\text{HTC: } y = 0.9997x + 0.3220; R^2 = 0.9993$$

$$\text{PO: } y = 1.0015x - 0.0321; R^2 = 0.9999$$

两种方法测得的标准曲线斜率都很接近 1, 说明两种方法都比较稳定, 空白值分别为 0.32 μmol/L N 和 -0.03 μmol/L N, 都适用于海水中 TDN 含量的分析。

2.2 精密度与准确度

分别设计了两组重复性实验和两组加标实验, 以检验方法的精密度和准确度。海水样品 1 和样品 2 分别重复测定 8 次; 两组海水样品 2 分别加入已知浓度的 KNO₃, 测定 6 次, 结果如表 1 所示。

可以看出, 对于同一样品, 两种方法测得的 TDN 含量十分相近, 经检验无显著差异。两种方法的变异系数(CV)分别在 1.39~4.17 和 1.00~9.74 之间,

表 1 精密度与准确度实验结果

Tab. 1 Results of precision and accuracy

检测方法	样品	测定次数	平均值(μmol/L)	变异系数(%)	标准差(μmol/L)
HTC	样品 1	8	13.51	3.37	0.46
	样品 2	8	14.39	4.17	0.60
	样品 2+10 μmol/L N	6	24.79	1.90	0.51
	样品 2+20 μmol/L N	6	34.17	1.39	0.56
PO	样品 1	8	13.93	9.74	1.81
	样品 2	8	14.57	1.78	0.33
	样品 2+10 μmol/L N	6	24.59	1.40	0.40
	样品 2+20 μmol/L N	6	34.71	1.00	0.39

标准差(SD)分别在0.46~0.60和0.33~1.81之间,重复测量的平行性较好,说明这两种方法测量海水样品时精密度都较高。HTC法加标10 $\mu\text{mol/L}$ N和20 $\mu\text{mol/L}$ N的回收率分别为104%和98.9%,PO法加标10 $\mu\text{mol/L}$ N和20 $\mu\text{mol/L}$ N的回收率分别为100.2%和100.7%。表明两种方法加标后精密度、准确性都很好。

表2 不同含氮物质回收实验结果

Tab. 2 Results of the recovery experiments with N-containing materials

检测方法	回收率(%)						
	尿素	L- α 丙氨酸	牛磺酸	L-苯丙氨酸	L-谷氨酸	EDTA	甘氨酸
HTC	94.3	92.1	107	103.6	99.8	92.2	101.3
PO	95.7	94.5	98.9	93.1	100	93.7	99.5

由表2可以看出,HTC法测定得到的回收率在92.1%~107%,PO法在93.1%~100%。虽然对于不同的有机物回收率不同,但是两种方法的回收率都在可接受范围内,且两种方法的结果比较接近。

2.3 加标回收率

海水中的有机物成分复杂,不同的氧化方法对不同有机物的氧化能力可能有所不同,实验选取了几种有机氮化合物,配制浓度为10 $\mu\text{mol/L}$ N的溶液,用两种方法分别进行回收实验。实验结果如表2所示。

为了比较海水样品测定时,这两种方法结果的异同,以海水为本底,配制EDTA浓度为0、4、8、16、20、40、60 $\mu\text{mol/L}$ N的浓度系列,用标准加入法来分别测定,所得结果如图3所示。

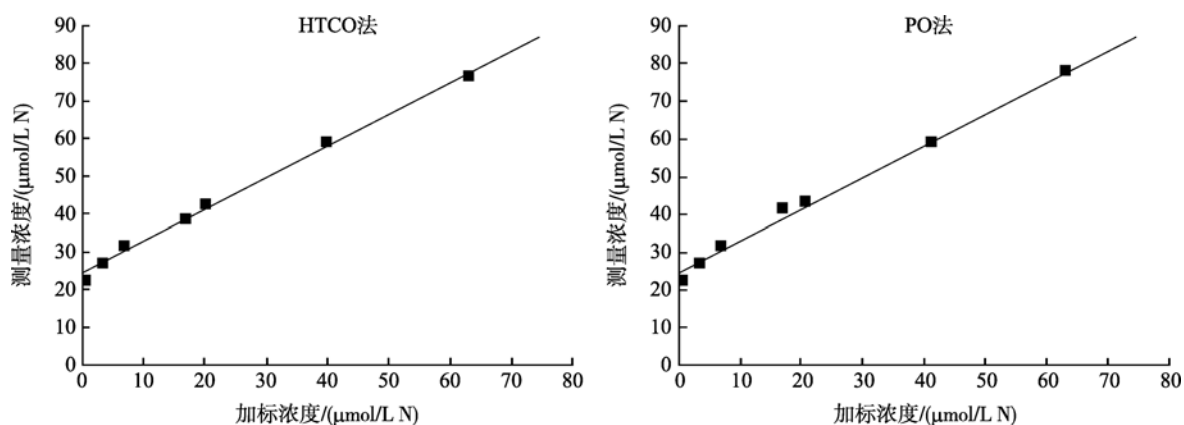


图3 加标回收实验

Fig.3 Results of the recovery experiments

回归方程和回归系数分别为:

HTC法: 测量浓度 = $0.93 \times \text{加标浓度} + 23.89$;
 $R^2 = 0.9972$

PO法: 测量浓度 = $0.92 \times \text{加标浓度} + 24.38$;
 $R^2 = 0.9948$

回归方程的斜率越接近1,氧化率越高。由本实验的回归方程可以看出,这两种方法用于海水测定时,回归方程的斜率都接近1,氧化率都较高。截距为本底海水的浓度,两种方法测得的结果也很接近,没有显著差异。加标回收实验的线性也很好,说明这两种方法均可以很好地测定海水中TDN的含量。

2.4 海水样品测量

在东海海域选取了ra和rb两个断面,分别用HTC法和PO法测定了海水样品中的TDN。以HTC法测得的结果为X轴,PO法测得的结果为Y轴,其相关性如图4所示。

线性拟合的方程为: ra断面: $y = 0.92x - 0.89$;
 rb断面: $y = 0.97x + 0.43$

由拟合方程的斜率可以看出两种方法之间的系统误差和误差可能的来源,两个断面拟合的斜率分别为0.92和0.97,从平均分布来看,两种方法的氧化效率相当,HTC法比PO法对实际海水样品的氧化

效率略高。可见在加标回收实验中两者的结果虽然很接近,但加标实验的加标物质只有 EDTA,而实际测量时海水中含氮有机物种类繁多,因此两种方法的氧化效率出现一定差异。尤其在 high 值时,PO 法测量值偏低,氧化不完全。由线性拟合的截距可以看出两种方法的空白是否存在差别,ra 和 rb 两个断面的拟合曲线截距分别为-0.89 和 0.43,都比较接近 0,

与空白试验的结果也比较相近。因此,可以认为,HTC 法和 PO 法对于海水样品中 TDN 的测定结果基本相同,高值时 PO 法氧化效率低于 HTC 法。

在长江口附近,东经 29°31',北纬 122°36'处选取一个点,每 2 h 取样 1 次,取样深度分别为 0、10、20、30、38 m,分别用 HTC 法和 PO 法测量水样中的 TDN 和 DON,其平均值和标准差(SD)如图 5、图 6 所示。

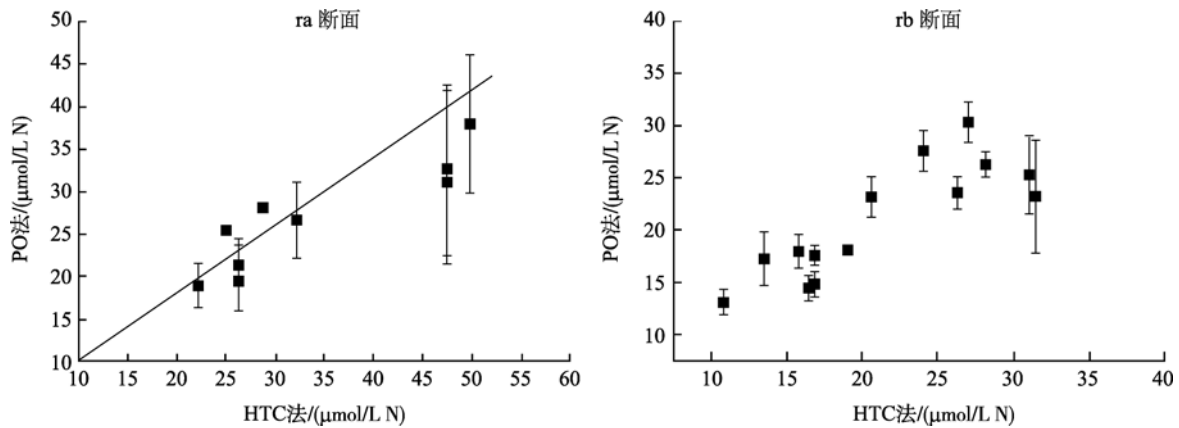


图 4 断面线性拟合结果
Fig. 4 Linear fit of section

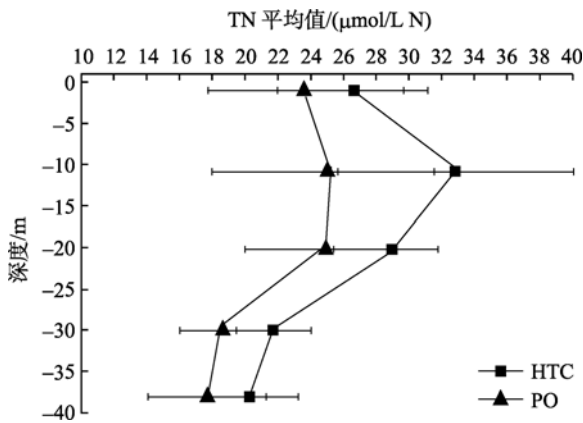


图 5 HTC 法和 PO 法垂直分布平均值(TN)
Fig. 5 Average of Vertical distribution in HTC and PO method(TN)

由图 5、图 6 可以看出,在不同的深度,两种方法对于 TN 和 DON 的测定结果都比较相近,HTC 法测得的值略高于 PO 法,说明在垂直分布上,HTC 法的氧化率略高于 PO 法。深度不同时两种方法的测定结果有一定的不同,10 m 层两种方法的测定结果平均值差别最大,标准差也最大,其中 PO 法测量结果偏低。这有可能是采样期间此海域 10 m 层生物活动性比较强烈^[15],有机氮含量增多,PO 法氧化不完全,这与 ra、rb 两个断面样品测量的结果一致。

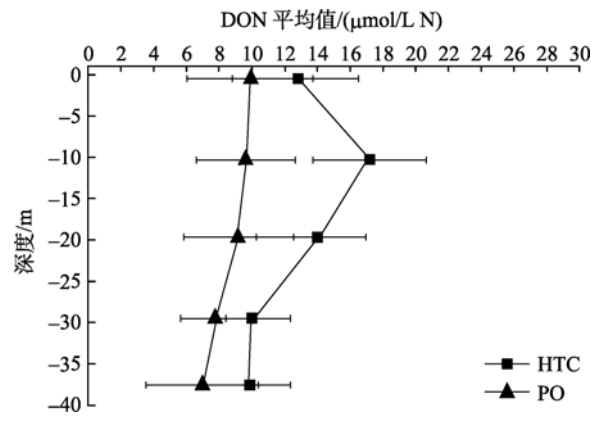


图 6 HTC 法和 PO 法垂直分布平均值(DON)
Fig. 6 Average of Vertical distribution in HTC and PO method(DON)

3 结论

(1)HTC 法和 PO 法测得的的标准曲线和空白都很接近理论值,空白值都较低,两种方法的精密度也都较高。加标实验的回收率都接近 100%,两种方法都比较稳定,准确性好。

(2)在对不同化合物的回收实验和以海水为本底加标 EDTA 的回收率实验中,两种方法氧化较完全,加标实验的线性拟合结果也表明两种方法均适合于

海水中 TDN 的测量。

(3)在对于现场海水样品的测量实验中,水平分布的两个断面用两种方法测得的结果十分接近,氧化率和空白都不存在显著差异。垂直分布的拟合结果也很相近,但在 DON 含量较高时 PO 法的氧化率略低。因此 HTC 法比 PO 法更适于海水中 TDN 的测量,其测定方法也更方便快捷。

参考文献:

- [1] McCriby J . The uptake of urea by natural populations of marine phytoplankton [J]. *Limnol Oceanogr*, 1972, 17: 738-748.
- [2] 吴丰昌, 金相灿, 张润宇, 等. 论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J]. *湖泊科学*, 2010, 22(1): 1-7.
- [3] Stepanauskas R, Leonardson L, Tranvik L J. Bioavailability of wetland-derived DON to freshwater and marine bacterioplankton[J]. *Limnol Oceanogr*, 1999, 44(3): 1477-1485.
- [4] Stepanauskas R, Edling H, Tranvik L J. Differential dissolved organic nitrogen availability and bacterial aminopeptidase activity in limnic and marine waters[J]. *Microb Ecol*, 1999, 38(3): 264-272 .
- [5] 徐立, 吴瑜端. 有机氮化合物对海洋浮游植物生长的影响[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1995, 34(5): 824-828.
- [6] Seitzinger S P, Sande R W. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria phytoplankton. *Limnol. Oceanogr*[J]. 1999, 44(3): 721-730 .
- [7] Suzuki Y, Sugimura Y, Itoh T. A catalytic oxidation method for the determination of total nitrogen dissolved in seawater[J]. *Mar Chem*, 1985, 16: 83-97.
- [8] Georgina S, Malcolm N, Paul J, et al. Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques[J]. *Trends in analytical chemistry*, 2000, 19(8): 498-506.
- [9] Sharp J H, Beauregard A Y, Burdige D, et al. A direct instrument comparison for measurement of total dissolved nitrogen in seawater[J]. *Mar Chem*, 2004, 84: 181-193.
- [10] Sharp J H, Rinker K R, Savidge K B, et al . A preliminary methods comparison for measurement of dissolved organic nitrogen in seawater[J] . *Mar Chem*, 2002, 78: 171-184 .
- [11] Kazuhiko T, Kitao F. Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxide and platinized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation[J]. *Water Research*, 1996, 30(2): 323-330.
- [12] El-Sayed A B, Eric P A, Alan D T, et al. Determination of dissolved organic nitrogen in natural waters using high-temperature catalytic oxidation[J]. *Trends in analytical chemistry*, 2003, 22(11): 819-827.
- [13] Ambonguilat S, Gallard H, Garron A, et al. Evaluation of the catalytic reduction of nitrate for the determination of dissolved organic nitrogen in natural waters[J]. *Water research*, 2006, 40(4): 675-682.
- [14] 严彩琴. 还原法测水中硝酸盐氮[J]. *化学工程师*, 2006, 128(5): 38-39.
- [15] 周名江, 颜天, 邹景忠. 长江口邻近海域赤潮发生区基本特征初探 [J]. *应用生态学报*, 2003, 14(7): 1031-1038.

Method comparison for measurement of dissolved organic nitrogen in seawater using high temperature combustion and persulfate oxidation

YAN Xue-jiao, WANG Jiang-tao

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean university of China, Qingdao 266100, China)

Received: Dec.,31,2010

Key words: total dissolved nitrogen, high temperature combustion, persulfate oxidation, seawater

Abstract: Nitrogen is an important nutrition for halobios . As an important component of total dissolved nitrogen(TDN) , dissolved organic nitrogen (DON) has been paid more and more attention. Now, essentially all routine methods measure total dissolved nitrogen (TDN) and calculate DON by subtracting the dissolved inorganic nitrogen (DIN). In this study, two common methods for determination of DON: persulfate oxidation (PO) and high temperature combustion (HTC) were compared. The results show that both methods have good agreements at blank, precision and accuracy. They also resulted in high recovery for various nitrogen-containing compounds (92%~107%) with a slope of 0.93 and 0.92, respectively, which indicates a high oxidation rate. The results of field samples showed the slope of section linear fit results is 0.92 and 0.97. So both methods had their own advantages, but HTC method is more efficient.

(本文编辑: 康亦兼)