

CFA1000 连续流动分析系统测定水中总氮

苏明玉^{1,2}, 杨倩², 顾海东^{1*}

(1. 苏州科技学院 江苏省环境科学与工程重点实验室, 江苏 苏州 215009; 2. 苏州市环境监测中心, 江苏 苏州 215004)

摘要:通过绘制总氮的校准曲线, 测定仪器的空白值、检出限和测定下限, 并对仪器的 A 类不确定度进行评价, 对比 CFA1000 连续流动分析系统与 SKALAR SAN + + 型流动分析仪测定方法、国标法测定方法的分析结果。结果表明, 在保证测定结果准确度和精密度的前提下, CFA1000 连续流动分析系统具有较好的测试灵敏度。

关键词: CFA1000 连续流动分析系统; 总氮

中图分类号: X832; O657.32

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2015)04-0024-04

CFA1000 Continuous Flow Analysis System for Determination of Total Nitrogen in Water

SU Ming-yu^{1,2}, YANG Qian², GU Hai-dong^{1*}

(1. Suzhou Institute of Science and Technology, Environmental Science and Engineering of Jiangsu Province Key Laboratory, Suzhou, Jiangsu 215009, China; 2. Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: Using the CFA1000 continuous flow analysis system, the total nitrogen in water was determined through the calibration curve. Class A uncertainty of the instrument was evaluated by the determination of the blank value, detection limit and minimum quantitative detection limit. CFA1000, SKALAR, and SAN + + continuous flow analysis systems were compared for their determination methods as well as the analysis results using the national standard method. The results showed that CFA1000 continuous flow analysis system had the highest sensitivity for detection among the three systems.

Key words: CFA1000 continuous flow analysis system; Total nitrogen

国际先进的连续流动分析仪主要有法国 Alliance Futura、德国 BRAN + LUEBBE、荷兰 SKALAR SAN + +、美国 HACH 等品牌, 国内的检测机构 and 科研院所使用的流动分析仪主要依靠进口, 不仅仪器本身价格昂贵, 而且维护成本高、周期长。连续流动分析系统(Continuous Flow Analytical System, CFA)分析速度快, 操作方便, 有效解决进口仪器存在的弊端。对比荷兰 SKALAR SAN + + 型流动分析仪、碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636-2002)测定国家标准样品和实际水样中的总氮含量, CFA1000 型连续流动分析系统不仅稳定性好、灵敏度高, 其准确度、精密度和检出限也满足测定要求。

1 实验部分

1.1 仪器

CFA1000 型连续流动分析仪(北京瑞升特科技有限公司); 荷兰 SKALAR SAN + + 连续流动分析仪; HACH DR5000 紫外可见分光光度计; 日本 YAMATO SN510C 立式高压灭菌器。

1.2 试剂

1 000 mg/L 总氮标准贮备液: 取(105 ± 5) °C 干燥恒重的优级纯硝酸钾 7.218 g 溶于水中, 定容至 1 000 mL 混匀; 100 mg/L 总氮标准使用液: 取 10.0 mL 总氮标准贮备液用水定容至 100 mL; 吸收液: 称取 8 g 氢氧化钠溶于 600 mL 水中, 加 7 g 焦磷酸钠, 用水定容至 1 L 并混匀, 加入 1 mL 30% 浓度的 Brij-35 溶液; 载液: 称取 8 g 氢氧化钠溶于

收稿日期: 2014-10-29; 修订日期: 2015-05-16

作者简介: 苏明玉(1982—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境监测方法开发、污染物治理研究工作。

通讯作者: 顾海东 E-mail: ghdfrank@aliyun.com

800 mL 水中, 定容至 1 L, 加入 1 mL 30% 浓度的 Brij-35 溶液; 硫酸铜贮备液: 取 4 g 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 800 mL 水中, 定容至 1 L; 联氨铜试剂: 称取 1.25 g 硫酸联氨溶于 400 mL 水中, 加 1.5 mL 硫酸铜贮备液, 定容至 500 mL; 磺胺试剂: 加 50 mL 盐酸至 250 mL 水中, 加 5 g 磺胺, 0.25 g (1-萘基) 乙二胺盐酸盐, 加水配成 500 mL 溶液; 过硫酸钾溶液: 溶解 40 g 过硫酸钾到 800 mL 水中, 加入 6 g 氢氧化钠, 定容至 1 L; 硼酸盐溶液: 溶解 38 g 四硼酸钠于 1 L 水中。

1.3 仪器设置参数和线路图

仪器设置参数见表 1。

表 1 数据系统参数

项目	参数
波峰间距/nm	190
波峰范围/nm	60
实验波长/nm	520
积分时间/s	80
采样次数/次	30
起始波长/nm	380
结束波长/nm	800
进样时间/s	60
清洗时间/s	130

原理流路为: 自动进样器 → 蠕动泵 → 分析模块 → 检测器 → 数据处理系统, 见图 1。

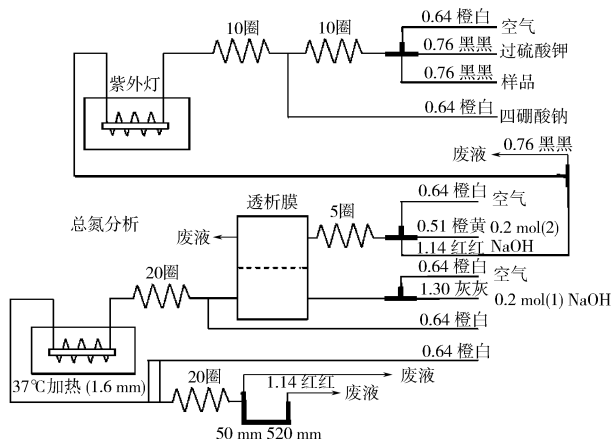


图 1 总氮线路流程

2 结果与讨论

2.1 A 类不确定度评定

选定标样值为 (1.40 ± 0.08) mg/L 的国家标准样品进行 A 类不确定度的测试, 重复测定 10 次。分别计算均值、A 类不确定度和相对标准偏差, 见表 2。

表 2 A 类不确定度评定结果

项目	数值
标样值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.40 ± 0.08
测得值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.39 1.39 1.41 1.37 1.39 1.35 1.35 1.35 1.36 1.38
均值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.37
A 类不确定度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.02
相对标准偏差/%	1.46

2.2 空白值测定及校准曲线的绘制

分别移取 1.2 中总氮标准使用液 0.0、0.5、1、3、5、8 和 10 mL, 至 100 mL 比色管中, 用水定容至

100 mL, 得到 0.0、0.5、1、3、5、8 和 10 mg/L 标准曲线系列。连续 5 d 测定总氮的空白值和标准曲线, 得到空白值 10 个和标准曲线 5 条, 见表 3。

表 3 空白值测定及校准曲线的绘制

时间/d	空白测定结果		相关系数	校准曲线
	1	2		
1	0.012	0.042	$r = 0.9998$	$y = 0.0672x + 0.001$
2	-0.022	-0.022	$r = 0.9999$	$y = 0.0534x + 0.001$
3	0.015	0.003	$r = 0.9999$	$y = 0.0661x - 0.0002$
4	-0.001	-0.015	$r = 0.9999$	$y = 0.0794x + 0.0012$
5	0.010	0.010	$r = 0.9999$	$y = 0.0776x - 0.0003$

由表 3 可见, 空白测定均值为 0.003 2 mg/L, 校准曲线的斜率在 0.053 4 ~ 0.079 4 之间, 稳定性

较好。相关系数均在 0.999 0 以上, 符合分析要求。

2.3 检出限和测定下限的测定

按样品分析的步骤,对质量浓度为 0.000 mg/L 的空白试样进行 20 次平行测定,见表 4。计算 20 次平行测定的标准偏差,按式 1 计算方法检出限。利用该方法测得仪器检出限为 0.012 mg/L,低于国家标准规定的 0.04 mg/L。以 3.3 倍检出限作为测定下限可知该仪器的测定下

限为 0.04 mg/L,低于国家标准规定的 0.16 mg/L^[1]。结果表明,该仪器的测定灵敏度较高。

$$L = 4.6\sigma_{wb} \tag{1}$$

式中: σ_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差。

表 4 检出限和测定下限

mg/L

序号	空白测定值	标准偏差 σ_{wb}	检出限	测定下限	序号	空白测定值	标准偏差 σ_{wb}	检出限	测定下限
1	0.001	0.0026	0.012	0.004	11	0.000			
2	0.000				12	0.001			
3	0.000				13	0.005			
4	0.001				14	0.002			
5	0.003				15	0.003			
6	0.000				16	0.008			
7	0.007				17	0.004			
8	0.006				18	0.004			
9	0.006				19	0.002			
10	0.000				20	0.001			

2.4 实际样品测定

选取高、中、低浓度的 3 组样品进行实际样品测定,每组样品平行测定 6 次,计算平均值和标准偏差。3 组样品分别加标 2.00、0.50 和 2.00 mg/L,测定加标后样品含量,并计算加标回收率,见表 5。由表 5 可见,3 组样品测试后的相对标准偏差在 0.29% ~ 1.30% 之间(低于 5%),表

明该仪器在测定实际样品时的精密度较好。加标回收率在 90% ~ 102% 之间,测试高、中、低浓度样品的加标回收率分别为 90%、92% 和 102%。结果表明,测试中高浓度样品时的加标回收率较好,高浓度样品虽然加标回收率达 90%,但在三者之中最差,在实际测试过程中需将样品稀释后再测定。

表 5 实际样品测定

序号	平行测定值/(mg · L ⁻¹)						平均值/ (mg · L ⁻¹)	标准偏差/ (mg · L ⁻¹)	相对标准 偏差/%	加标后样品含 量/(mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	回收量/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%
	1	2	3	4	5	6							
样品 1	3.18	3.16	3.12	3.10	3.15	3.13	3.14	0.029	0.92	5.18	2.00	2.04	102
样品 2	0.76	0.76	0.78	0.76	0.78	0.76	0.77	0.010	1.30	1.23	0.50	0.46	92.0
样品 3	8.69	8.72	8.69	8.69	8.69	8.64	8.69	0.025	0.29	10.49	2.00	1.80	90.0

2.5 方法比对

2.5.1 标准样品比对

分别用荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪和 CFA1000 分析系统对质量浓度为

(1.40 ± 0.08) mg/L 的国家标准样品进行测试,每台仪器平均测试 6 次,计算平均值、标准偏差和方差,结果见表 6。

表 6 2 种连续流动分析仪器的比对

mg/L

仪器	平行测定值						平均值 \bar{x}	标准偏差 S	方差 S^2
	1	2	3	4	5	6			
荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪	1.41	1.39	1.40	1.41	1.37	1.38	1.393	0.016	0.000 26
CFA1000 分析系统	1.39	1.39	1.41	1.37	1.39	1.38	1.388	0.013	0.000 17

对2种方法的结果进行 F 检验和 t 检验^[2] 可知,其精密度与准确度均无显著性差异。

2.5.2 实际样品比对

运用 CFA1000 连续流动分析系统、荷兰

SKALAR SAN++ 连续流动分析仪和碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法^[3] 3种方法对3组实际样品进行测试,每组样品分别测定2次,计算其均值并比较3种方法的差异性,结果见表7。

表7 3种分析方法的实际样品比对

测定方法	样品1		平均值	样品2		平均值	样品3		平均值
	平行测定值			平行测定值			平行测定值		
	1	2	1	2	1	2			
荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪	3.12	3.14	3.13	0.80	0.82	0.81	8.56	8.53	8.54
CFA1000 分析系统	3.18	3.16	3.17	0.76	0.76	0.76	8.69	8.72	8.70
碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	3.32	3.30	3.31	0.88	0.85	0.86	8.83	8.86	8.84

由表7可见,荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪和 CFA1000 连续流动分析系统测试结果相近,且在测定中、高浓度样品时,CFA1000 连续流动分析系统比荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪测试的结果高。这两种仪器的分析方法同为连续流动法,在分析机理上比较相似,因此测定结果相差不大。但两者在将硝酸盐氮还原成亚硝酸盐氮的过程不同,荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪利用的是镉柱还原法,CFA1000 连续流动分析系统利用的是硫酸联氨还原法,因此在测定实际样品,特别是低浓度样品时,2种方法得到的测定结果之间相对偏差较大,且与其还原效率有一定关系。碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法的测试结果与前两者相比有些偏高,但三者之间的相对偏差不超过5%。这是由于利用2台连续流动分析仪,可以通过透析膜将水样中大部分的浊度和色度除去,而碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法仅通过高压消解将水样中杂质去除,两者在水样的处理上有差异,因此测试结果有一定偏差。

3 结语

用 CFA1000 连续流动分析系统测定水和废水

(上接第23页)

用水、地表水回收率在103%~106%之间,废水回收率在81.0%~117%之间,精密度及准确度较高,能满足实际监测工作的需要。

[参考文献]

- [1] 国家标准化管理委员会. GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法有机物指标[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [2] 环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002

中的总氮,与传统的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法相比,稳定性好、灵敏度高,且分析速度快、适用性强^[4-8],与荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪相比,分析结果也无显著差异,结果稳定可靠。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [2] 章亚麟. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,1994.
- [3] 环境保护部. 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]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [4] 赵新鲜. 过硫酸钾提纯方法对总氮测定结果的影响及控制[J]. 新疆水利,2013,37(3):9-12.
- [5] 王洪义,许静. 过硫酸钾在总氮测定中的影响因素及解决方法[J]. 吉林水利,2010,26(9):55-61.
- [6] 张耀奎,肖海斌. 高锰酸钾-过硫酸钾消化氯化物发生-原子荧光光谱法测定水中汞[J]. 四川地质学报,2012,32(3):356-371.
- [7] 陈爱芹,黄银波. 过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定水中总氮常见问题探讨[J]. 城镇供水,2008,34(4):57-64.
- [8] 林旭芳,徐彬. 水中总氮快速测定实验方法研究[J]. 环境监控与预警,2012,4(6):27-28.

- [1] 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 华蕾,董淑英,袁玉璐. 水中水合肼测定方法改进——对二甲氨基苯甲醛的分光光度法[J]. 卫生研究,1993,22(2):90-93.
- [3] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [4] 王媛媛,王玲玲,李丹,等. 分光光度法测定水中活性氯的方法研究与改进[J]. 环境监控与预警,2012,4(5):21-22.
- [5] 凌彦刚,闾莉,戴秀英,等. 差示分光光度法在水质监测中的应用[J]. 环境监控与预警,2013,5(4):30-31.