

海洋水质在线监测系统中硝酸盐测量方法比较

顾婷婷 吴彩妮 柴明杰

浙江伊漾源检测科技有限公司 浙江 舟山 316000

摘要: 国家对海洋环境十分重视,在沿海地区入海河流以及近岸海域处,投放大量海洋水质在线监测系统。硝酸盐作为海水在线监测系统中的重要指标,依据不同水质,选择不同的测量方法,有助于提升硝酸盐浓度监测的准确度。海洋水质在线监测系统硝酸盐在线分析仪类型比较多,各自的测量原理存在一定的差异,本文选择三种具有代表性的硝酸盐分析仪,从测量原理、化学试剂特性等方面展开对比。

关键词: 海洋水质;在线监测系统;硝酸盐;测量方法

Comparison of nitrate measurement methods in the Marine Water Quality Online Monitoring System

Gu Tingting, Wu Caini, Chai Mingjie

Zhejiang Yiyuan Testing Technology Co., LTD. Zhejiang Zhoushan 316000

Abstract: The state attaches great importance to the Marine environment, and puts a large number of Marine water quality online monitoring systems in the coastal rivers flowing into the sea and the coastal sea areas. As an important indicator in the online sea water monitoring system, nitrate chooses different measurement methods according to different water quality, which helps to improve the accuracy of nitrate concentration monitoring. There are many types of nitrate online analyzer in the Marine water quality online monitoring system, and there are some differences in their own measurement principles. In this paper, three representative nitrate analyzer types are selected to compare the measurement principles and chemical reagents.

Key words: Marine water quality; online monitoring system; nitrate; measurement method

前言

我国海洋环境污染较为严重,污染范围不断增加,海洋生物的质量不够乐观。当前,国家加大对海洋环境的治理力度,这对海水检测市场而言提供了广阔的发展空间。在海水在线监测系统中,不同的系统可以搭载不同的硝酸盐监测仪器,系统主要分为两方面,一是水质在线监测浮标系统,空间紧凑,具有较高的集成度,监测仪器在浮标体上,漂在水面上,对海洋水质进行原位监测,其搭载的仪器通常是原位营养盐分析仪;二是岸基站在线监测系统,在固定站房内安装,将海水水样输送到站房,经过预处理之后,使用仪器进行分析测试,站房空间大,工作环境稳定,其搭载的仪器通常是柜式分析仪。海洋水质在线监测系统中硝酸盐测量方法主要有三种,分别为紫外分光光度法、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)还原比色法、氯化钒还原比色法,通过对比不同的测量方法,提高硝酸盐的测量准确性。

1 硝酸盐测量方法

海洋水质在线监测系统中,硝酸盐在线分析仪采用的方法主要有三种,海水盐度、硝酸盐背景值高低等,对硝酸盐测量方法的结果有一定的影响。其一,紫外法硝酸盐分析仪

使用的测量方法优势较大,不会因盐度而影响测量的结果,不过,对于硝酸盐浓度小于0.5mg/L的水样,其测量结果的准确性比较差。该分析仪不用化学试剂,只用纯水作为参比,对环境没有污染,当水样背景值大于0.5mg/L的时候,可以使用该分析仪测量硝酸盐。其二,DTPA法硝酸盐分析仪使用的测量方法,很容易受到盐度的影响,盐度增加,测量值则下降。如果水质没有盐度,且硝酸盐背景值比较低,该分析仪的测量结果则比较准确,对于入海河流,且硝酸盐背景值小于0.5mg/L,适合采用该分析仪进行测量^[1]。其三,氯化钒法硝酸盐分析仪测量方法容易受到盐度的影响,不过,该分析仪使用的还原剂具有较强的还原能力,与DTPA法相比,受盐度的影响比较小,当盐度位为30的时候,硝酸盐还原率超出70%。但是,该分析仪使用的还原剂有较高的毒性,非必要情况,最好选择其他分析仪。对于硝酸盐背景值小于0.5mg/L的海水,则可以选择该分析仪进行测量,但需要做好废液回收工作。

2 海洋水质在线监测系统中硝酸盐测量方法比较

2.1 材料与方法

2.1.1 仪器和测量方法

氯化钒法硝酸盐分析仪, 在酸性条件下, 三氯化钒可以在含氯离子的水中水解为二氯化钒, 能够还原硝酸根离子, 成为亚硝酸根离子, 并与4-氨基苯磺酰胺发生反应, 生成重氮盐, 再与盐酸萘乙二胺生成红色染料, 在波长540nm处测定吸光度。DTPA法硝酸盐分析仪, 在特定温度下, 硝酸根离子还原, 成为亚硝酸根离子, 在酸性条件下, 与4-氨基苯磺酰胺发生反应, 生成重氮盐后与盐酸萘乙二胺偶联, 生成红色染料, 在波长540nm处测定吸光度。紫外法硝酸盐分析仪, 在220nm波长处, 借助硝酸根离子测定硝酸盐。在220nm、275nm处, 都吸收溶解性有机物, 在275nm处, 没有吸收硝酸根离子, 所以, 在此处测量校正其含量。

2.1.2 标准物质

标准海水, 盐度为5,20,30,40。硝酸盐标准物质, 质量浓度是100mg/L。

2.1.3 实验方法

对分析仪器进行性能测试, 包括其精密度、准确度以及检出限等。仪器精密度的检查, 主要是对仪器量程20%、80%测定结果进行检验, 连续测定六次, 计算结果的相对标准偏差, 测试结果中比较大的相对标准偏差, 则为仪器的精密度。准确度是依据规定的浓度样品的测量结果, 检查其相对误差, 样品浓度是仪器量程的20%、80%, 先测定六次量程检测浓度的样品, 计算出相对误差, 其中绝对值比较大的则为仪器的准确度。检出限的测试, 主要是依据仪器三倍检出限浓度, 配制出标准溶液, 在实验室内使用设备单机, 测定次数超出20次^[2]。

在盐度对硝酸盐测量结果的影响实验中, 使用超纯水、硝酸盐标准物、标准海水(盐度为5,20,30,40), 分别配制浓度为2.5mg/L的硝酸盐溶液, 并使用上述三种仪器测试, 一个样品, 平行测量三组。

在不同测量法对低浓度硝酸盐测量结果的影响实验中, 使用超纯水、硝酸盐标准物, 配制出硝酸盐溶液, 浓度为0.1mg/L、0.2mg/L、0.5mg/L、0.8mg/L, 并使用仪器分别测试, 一个样品平行测试三组, 将测量值和标准值进行对比, 从而计算出相对误差。

对实际水样进行测试, 在近岸海域以及河流入海口处, 采集海水水样, 完成预处理之后, 按照实验室标准方法, 使用仪器分别进行硝酸盐测定, 以结果为准, 对其测量误差做对比。

3 实验结果

3.1 仪器性能测试结果

通过对三种仪器进行性能测试, 其准确度全部小于±10%, 仪器的精密度全部小于10%, 仪器的标准度、精密度都符合相关规范的要求。紫外法硝酸盐分析仪为0.079mg/L, 相比之下, DTPA法硝酸盐分析仪、氯化钒法硝酸盐分析仪的检出限比较低, 全部小于0.005mg/L。

3.2 盐度对测量结果的影响

通过使用上述三种仪器测定不同盐度的硝酸盐溶液质量浓度, 发现盐度对DTPA法、氯化钒法硝酸盐分析仪的测量结果有一定的影响, 盐度增加, 测量值降低, 影响较为明显。其主要原因是这两种仪器的测量原理是分别使用二氯化钒、DTPA还原剂, 将硝酸根离子还原, 成为亚硝酸根离子。其中, DTPA不仅是还原剂, 还是络合剂, 可以和钙、镁等阳离子, 快速生成水溶性络合物, 当溶液中含有盐度时, 金属阳离子便会和DTPA快速生成络合物, 从而降低还原剂的还原效果, 导致测量值下降, 溶液中的盐度越高, 那么测量值则会更加明显^[3]。在含氯离子的水溶液中, 三氯化钒水解为二氯化钒, 当水溶液中盐度比较高的时候, 则会影响氯离子的水解效果, 大大降低生成的二氯化钒量, 不过, 二氯化钒比DTPA的还原能力强, 在同样的条件下, 氯化钒法的还原率相对高一些, 盐度对其测量结果的影响也小一些, 当盐度为30的时候, 硝酸盐还原率不低于70%。紫外法硝酸盐分析仪在测量中, 盐度不会对其结果产生影响, 主要是因为该仪器是在20nm波长处读取吸光度, 水样不需进行化学反应, 其中对硝酸盐测量值产生的有机物, 可以在275nm波长处, 读取吸光度扣除, 从而不会产生影。

3.3 不同测量法对低浓度硝酸盐测量结果的影响

通过使用三种仪器, 对低浓度硝酸盐进行测量, 并与标准值做对比。其中, 对于浓度为0.05mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L、0.5mg/L、0.8mg/L的硝酸盐溶液, DTPA法、氯化钒法硝酸盐分析仪测量值的相对误差全部小于±10%, 这两种仪器的准确度比较高, 在平行样品中, 标准偏差不大, 测量值相对稳定。对于浓度为0.8mg/L的硝酸盐溶液, 紫外法硝酸盐分析仪的测量值相对误差小于±5%, 在平行样品中, 标准偏差也不大; 对于浓度为0.5mg/L硝酸盐溶液, 该仪器测量值的相对误差比较小, 但是, 在平行样品中, 标准偏差相对较大, 测量值呈现不稳定状态; 对于浓度为0.05mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L的硝酸盐溶液, 测量值的相对误差全部大于-30%, 准确度比较差, 在平行样品中, 标准偏差也非常大, 测量值表现出较大的波动^[4]。

3.4 实际水样测量结果

使用三种仪器对某旅游海域、养殖海域、入海河流等不同点位的水样测量, 并与实验室测量的标准值做对比。在某养殖海域, 硝酸盐背景值比较高, 水溶液盐度比较高, 紫外法硝酸盐分析仪的测量值偏差相对较小, 并且表现出较强的稳定性。在某旅游海域, 硝酸盐背景值比较低, 盐度比较高, 会受到盐度的影响, DTPA法硝酸盐分析仪的测量结果存在较大的偏差; 因检出限的影响, 紫外法硝酸盐分析仪的测量值存在偏差, 具有不稳定性; 氯化钒法硝酸盐分析仪测量偏差比较小, 并且具有较强的稳定性^[5]。在某入海河流, 硝酸盐背景值比较低, 盐度也比较低, DTPA法、氯化钒法硝酸盐分析仪的测量偏差比较小, 并且非常稳定, 而紫外法硝酸盐分析仪则因检出限的影响, 测量值存在偏差, 并且十

分不稳定。

4 结论

紫外法硝酸盐分析仪的测量方法几乎不会因盐度而影响测量结果,但不适用硝酸盐浓度小于0.5mg/L的水样,在水样背景值大于0.5mg/L时,可以优选该分析仪,只用纯水做参比,对环境无不利影响。DTPA法硝酸盐分析仪的测量方法容易受到盐度的影响,盐度越大,影响越大,但在无盐度,且硝酸盐背景值比较低的情况下,使用该分析仪可以获得较为准确的结果,在硝酸盐背景值小于0.5mg/L的入海河流中,可以优选该分析仪进行测量。氯化钒法硝酸盐分析仪也会受盐度影响,但影响较小。该分析仪使用的还原剂具有较强的毒性,若非必要情况,则优选其他分析仪。

结语:在海洋水质在线监测系统中,硝酸盐测量方法有多种,其中比较常见的测量仪器有紫外法硝酸盐分析仪、DTPA法硝酸盐分析仪、氯化钒法硝酸盐分析仪,通过对其

测量方法进行对比可知,每一种分析仪所适用的海洋水质各不相同,因此,在实际测量中,应结合实际情况,选择最佳的分析仪进行硝酸盐测量。

参考文献:

[1]侯耀斌,冯巍巍,蔡宗岐,王焕卿,刘增东.基于神经网络模型的海水硝酸盐测量方法研究[J].光谱学与光谱分析,2020(10):3211-3216.

[2]尚宝玉,贺舒文,洪滨,薛伟峰.流动注射在线分析法测定海水中的亚硝酸盐氮[J].化学分析计量,2022(01):10-12+17.

[3]朱笑凡.基于深紫外波长可调光源的海水硝酸盐测量装置[D].山东大学,2020.

[4]沈洋洋.海洋水质在线监测系统中硝酸盐测量方法比较[J].环境与预警,2022(02):53-57.

[5]徐静,宋文静,夏娜娜.海水硝酸盐氮测定方法的对比研究[J].科技风,2020(04):218.