

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2106551

水质总氮在线分析仪器研究与应用现状*

左航 徐晋 王雪娇 杨勇 陈昌举 王强

(中国环境监测总站 北京 100012)

摘要: 水体中氮过量是造成水体富营养化的重要原因,监测并控制水体中总氮浓度是保证水环境安全的关键。水体中总氮含量包括亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氮及大部分有机含氮化合物中的氮。根据生态环境部相关要求,水质总氮在线分析仪已广泛应用于我国地表水自动监测和污染源在线监控系统中。本文综述了水质总氮在线自动监测仪器现状及未来发展,介绍了水质总氮自动在线监测仪器基本原理,水样处理及消解方法,分析对比了自动在线监测仪器技术指标,并根据我国水环境监测治理发展方向,展望了未来水质总氮自动在线监测技术及仪器发展方向,为相关仪器开发及产业化提供参考。

关键词: 总氮;在线监测;水环境;环境保护

中图分类号: X853 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 610.3040

Research and application of instruments for on-line monitoring
water quality of total nitrogen

Zuo Hang Xu Jin Wang Xuejiao Yang Yong Chen Changju Wang Qiang

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Abstract: The nitrogen may cause eutrophication in water bodies. Monitoring and controlling the concentration of total nitrogen in water bodies is the key to ensuring the safety of the water environment. The total nitrogen content in the water body includes nitrogen in nitrite nitrogen, nitrate nitrogen, inorganic ammonium salt, dissolved ammonia and most organic nitrogen compounds. According to environmental protection requirements, total nitrogen online analyzer has been widely used in surface water and pollution source on-line monitoring. This paper summarizes the current status and future development of total nitrogen online automatic monitoring equipment, introduces the basic principles of total nitrogen detection, water sample treatment and digestion methods, analyzes and compares the technical indicators of water quality total nitrogen automatic online monitoring equipment. According to china's water environment governance development, the total nitrogen automatic online monitoring technology and instrument should be development. This paper provides reference for the development and industrialization of related instruments.

Keywords: total nitrogen; online monitoring; water environment; environmental protection

0 引言

水体富营养化是当今我国最主要水环境问题之一,氮过量是造成水体富营养化的重要原因^[1-7]。大量生活污水、农田排水或含氮工业废水排污增加,使得地表水及地下水含氮量增加,进一步造成浮游植物、微生物大量繁殖及水质恶化^[5-8]。因此,监测控制水体总氮浓度是保证水环境安全的关键^[9-14]。水体总氮是指水体中溶解态氮和悬浮物中氮的总和,包括亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氮及大部分有机含氮化合物。国家针对环境污染与治理现

状,对自动水质总氮在线监测仪器制定了相应的标准与要求。2019年发布的《水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)安装技术规范》(HJ 353-2019)和《水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N等)验收技术规范》(HJ 354-2019)中,明确提出了总氮水质自动分析仪在污染源现场安装、验收的技术要求^[15-17]。

在环保需求推动下,我国水质总氮在线监测仪器的产业化发展迅速^[18-21]。根据中国环境监测总站2020年的统计数据,市场上共有超过90种型号的水质总氮在线分析仪。我国现行的水质总氮标准分析方法共有4种,相关厂

收稿日期:2021-04-29

* 基金项目:重大科学仪器设备开发(2017YFF0108400)项目资助

商针对自动在线监测需求,对仪器的分析方法、整体结构、流路设计、特定功能等方面进行优化,生产适用于无人值守等工况条件的仪器设备,可基本满足环境监测与治理要求。在此基础上,为了提高环保技术水平,需要进一步对于仪器运维过程中的质量保证和质量控制方法进行长期研究,以确保在线监测数据与实验室分析数据一致,为环保执法提供技术支撑^[11]。

本文针对水质总氮监测仪器现状及未来发展进行详细综述,总结了总氮检测技术基本原理及应用场合,分析对比了水质总氮自动在线监测仪器前处理技术特点,综合比较了仪器技术指标,为针对不同需要的水质总氮在线监测仪器应用提供了参考。根据我国水环境监测治理发展方向,展望了未来水质总氮自动在线监测技术及仪器发展方向,也为相关仪器开发及产业化提供了参考。

1 水质总氮检测技术发展

水质总氮监测方法首先对样品进行氧化前处理,将不同形态氮元素,转化为同一形态,如硝酸根、亚硝酸根或二氧化氮。然后,分别测定其在紫外波段(200 nm、275 nm)吸光度,根据朗伯-比尔定律,对吸光度曲线进行拟合,得到样品中的总氮浓度。根据加入试剂及硝酸盐反应过程的不同,国内已经发布的标准分析方法主要有碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法(HJ 636-2012)、碱性过硫酸钾氧化-气相分子吸收光谱法(HJ/T 199-2005)、盐酸萘乙二胺分光光度法(HJ 677-2013),不同方法流程与比较如下^[15-17]。

1)碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法,碱性水溶液中,过硫酸钾在60℃以上可分解出原子态氧,且在120℃~124℃条件下将水中含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐,并分解其他有机物。反应结束后,测定样品在220 nm处的吸光度,可以得到硝酸盐氮含量。同时,通过测定在275 nm吸光度,可得到溶解的有机物浓度,并用于校正硝酸盐氮值。该方法检出限0.05 mg/L,测量上限7 mg/L,具有反应简单等优点。但该方法测定时间较长,且测定结果容易受浊度、消解的温度和时间、过硫酸钾的纯度、空白值等影响。

2)碱性过硫酸钾氧化-气相分子吸收光谱法,先将含氮化合物转化为硝酸盐,然后加入一定量浓盐酸恒温水浴加热(70℃±2℃),将待测组分转变成气态分子,通过测定气体吸光度得到总氮含量。该方法可以提高测量上限至100 mg/L。主要缺点是反应时间延长,且测定结果的准确度和精密性受样品消解温度和时间等影响较大。

3)盐酸萘乙二胺分光光度法,在紫外线照射及高温碱性条件下,将水中含氮化合物转化为硝酸盐,然后经镉柱还原为亚硝酸盐。在酸性介质中,亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应,然后与盐酸萘乙二胺偶联生成紫红色化合物,测量其在540 nm处吸光度,可以计算样品中的含氮量。该方法在可见光范围内进行测量,降低了系统成本,保证了测量进

度,但是反应过程相对复杂,并且需要精确控制反应中各个环节的试剂量。

2 水质总氮自动在线分析仪仪器特点与发展情况

水质总氮自动在线分析仪器是在以上分析方法的基础上,结合自动采样、消解处理与快速检测方法,实现原位实时监测,提高了监测质量与效率。与实验室分析相比,在线自动监测技术在检测条件、检测时间、测量范围与自动化性能等方面具有比较明显的优势。

为了满足实验室分析与自动在线监测结果比对一致性要求,大部分厂家选择紫外分光光度法作为自动在线分析方法,其中比较有代表性的仪器包括日本岛津 TNP-4110 总磷/总氮在线分析仪、美国哈希 NPW-150 总磷/总氮/COD 分析仪、日本 HORBIBA 的 TPNA-300 总磷/总氮在线分析仪、聚光科技 TPN-2000 总氮在线分析仪、宇星科技 YX-TNP 总磷/总氮在线分析仪、广州怡文 EST-2008 总氮在线分析仪、深圳中兴 C310 总氮在线分析仪。也有部分厂家基于碱性过硫酸钾氧化-还原剂还原-显色剂显色-可见光光度法进行仪器设计集成,其中比较有代表性的仪器包括意大利 SYSTEA 的 MicCTN-03 总氮在线分析仪、湖南力合 LFTN-DW2001 总氮在线分析仪。

2.1 水质总氮在线监测设备前处理技术发展

自动在线监测仪器中的水样前处理环节,主要是在高温高压消解池中对水样进行密闭消解,对于消解试剂量、温度、时间控制等要求较高。市场上国内外总氮水质在线分析仪所使用的前处理方式,主要有高温碱性过硫酸钾氧化法、低温碱性过硫酸钾+紫外消解法以及少量的高温燃烧氧化法。美国哈希 NPW-150、意大利 SYSTEA 的 MicCTN-03、聚光科技的 TPN-2000 均采用高温碱性过硫酸钾加热氧化法;日本岛津的 TNP-4110、日本 HORIBA 的 TPNA-300、宇星科技的 YX-TNP、湖南力合的 LFTN-DW2001、广州怡文的 EST-2008、深圳的 C310 均采用低温碱性过硫酸钾+紫外消解法;日本 YANACO 的 TN-308、日本岛津 TOCN-4200 采用高温燃烧氧化法。随着微流控技术的发展,顺序注射与微控技术也成为前处理关键技术,为建立多量程在线监测方法提供了基础,并且大大提高了在线监测前处理效率及可靠性。

2.2 在线监测设备中采样计量技术发展

采样及计量精度是保证在线自动监测结果准确的关键,总氮在线分析仪中水样采样计量系统包括蠕动泵、注射泵、液位测量分析等装置。采用蠕动泵作为计量器件,其测量周期相对较短,但计量的精度相对较差,代表性仪器包括美国哈希 NPW-150、意大利 Systea 的 MicCTN-03、德国 WTW 的 TresCon、广州怡文 EST-2008 等。注射泵计量方式其精度较高,但测量周期长,维护相对复杂,代表性仪器包括日本岛津 TNP-4110、日本 HORIBA 的 TPNA-300、聚光科技 TPN-2000、宇星科技 YX-TNP 等。光学液位定量

方式,计量稳定性好,便于报警,但定量小体积溶液时精度较差,代表性仪器包括湖南力合 LFTN-DW2001、深圳中兴 C310 等。为了提高计量精度,也有部分厂家采用蠕动泵与光电计量互补的定量采样装置,如东亚 DKK 的 NPW-160H、美国 Hach 的 EZ7700 等。

2.3 水质总氮在线分析仪技术指标对比分析

目前市场上国内外总氮水质在线分析仪厂商多达几十余家,产品型号达到百余种,大部分仪器测量原理与国标法相同,在消解与预处理方面则各有所长。表 1 对比了几家典型厂家的技术和性能指标。

表 1 总氮分析技术及性能指标对比

生产厂商	型号	消解方式	检测方式	测量范围/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测量时间/ min
岛津	TNP-4200	紫外氧化消解	紫外分光光度法	0~200	0.03	30
岛津	TOCN-4200	加热催化	热分解+化学发光法	0~200 0~4 000	0.03	7
东亚 DKK	NPW-160H	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	双波长紫外分光光度法	0~200	0.05	60
Hach	EZ7700	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	双波长紫外分光光度法	0~50	0.1	45
Systea	Micromac C	紫外辅助加热消解	双波长紫外分光光度法	0~4/10/50/100	0.05	35
HORIBA	TPNA-300	紫外氧化消解	紫外线吸光光度法	0~2/5/10/20/50/ 100/200/500/1 000	0.01	60
热电	3150TN	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	双波长紫外分光光度法	0~5/25/50	0.05	40
聚光科技	TPN-2000	碱性过硫酸钾高温 高压密封消解	双波长紫外分光光度法	0~4/10/50/200	0.05	35
先河	XHTN-90B	碱性过硫酸钾高温 密闭消解	单波长紫外分光光度法	0~100	0.2	60
力合	LFS-2002(TN)	碱性过硫酸钾高温 高压密闭消解	双波长紫外分光光度法	0~50	0.05	25
怡文	EST-ZHYQ3362	碱性过硫酸钾高温 高压密闭消解	双波长紫外分光光度法	0~50	0.1	<60
中兴	C310	碱性过硫酸钾高温 高压密闭消解	双波长紫外分光光度法	0~4/30/100	0.05	50

2.4 水质总氮在线自动监测设备水样处理技术发展趋势

水样处理与消解是影响在线自动监测精度及可靠性的关键步骤,目前常用的水样处理需要消耗化学氧化试剂,会对环境造成二次污染。因此,迫切需要快速、高效、无二次污染的水样处理技术。微波消解是一种高效无污染的氧化消解方法,在基于光谱法的水体总氮自动在线监测中应用效果良好,与超声、臭氧、光催化等方法结合也可大大提高消解效率^[22]。高压电放电产生的强氧化性的羟基自由基可用于对水体中的有机化合物进行氧化消解,具有较高的消解效率,并减少了试剂消耗。对污染严重的水样,可采用臭氧和紫外协同作用的方法进行消解,回收率在 95.7%~102.4%之间^[23-26]。而超声辅助消解技术可在水质中总氮、总磷检测的消解环节加快水样消解速率,且重复性优良,可有效提升多参数快速在线水质检测系统的应用性能^[27-29]。

2.5 在线监测仪器质控与比对方法

随着环境监测覆盖范围的不断扩大,对水质自动监测仪器质控管理与比对结果可靠性的要求也越来越高。为加强对总氮水质自动分析仪在研制生产以及性能检验、选型使用、日常校核等方面的指导,原国家环境保护总局于 2003 年发布《总氮水质自动分析仪技术要求》,该标准规定了总氮在线分析仪的重复性、零点漂移、量程漂移、线性、MTBF、实际水样比对、电压稳定性和绝缘阻抗等指标。为规范总氮水质在线分析仪在首次检定、后续检定、使用中的检查,国家质量监督检验检疫总局于 2013 年发布《总磷总氮水质在线分析仪》(JJG 1094-2013),对总磷总氮水质在线分析仪的性能做出了明确要求。行业标准的制定、提高和发展是保证产品质量的必要措施,也是调整产品结构、逐步提高产品档次的重要手段,对行业产品发展起着导向作用,随着我国在总氮在线分析仪自主研发能力的提

高以及在污水处理能力的提高,水环境质量明显改善,行业标准的部分指标已明显低于实际要求,未来在仪器质控及比对方法方面应根据水环境质量对相关指标提出更高的要求。

3 结 论

环保需求推动了我国在线监测仪器技术及产业化发展,目前市场上共有几十家厂商生产的超过90种型号的水质总氮在线分析仪。水质总氮在线监测技术及仪器不仅推动了我国环保仪器行业发展,也为水资源的合理规划和可持续开发利用提供了理论依据和技术支持。随着我国在水环境质量明显改善,相关行业标准及仪器技术指标需要进一步提高,在仪器质控及比对方法方面也提出更高的要求。

参考文献

- [1] 吴丰昌,孟伟,宋永会,等.中国湖泊水环境基准的研究进展[J].环境科学学报,2008(12):2385-2393.
- [2] 周侃,樊杰.中国环境污染源的区域差异及其社会经济影响因素——基于339个地级行政单元截面数据的实证分析[J].地理学报,2016,71(11):1911-1925.
- [3] 董飞,刘晓波,彭文启,等.地表水水环境容量计算方法回顾与展望[J].水科学进展,2014,25(3):451-463.
- [4] 熊剑,喻方琴,田琪,等.近30年来洞庭湖水质营养状况演变特征分析[J].湖泊科学,2016,28(6):1217-1225.
- [5] 李文杰,王冰.地表水中氨氮和总氮的相关性分析[J].环境保护科学,2012,38(3):79-81.
- [6] 庆旭瑶,任玉芬,吕志强,等.重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价[J].环境科学,2015,36(7):2446-2452.
- [7] 文字立,叶维丽,刘晨峰,等.“十三五”总氮、总磷总量控制政策建议[J].环境污染与防治,2015,37(3):27-30.
- [8] 2015年中国环境状况公报(摘录)[J].环境保护,2016,44(11):43-51.
- [9] 王金南,孙宏亮,续衍雪,等.关于“十四五”长江流域水生态环境保护的思考[J].环境科学研究,2020,33(5):1075-1080.
- [10] 张海威,张飞,李哲,等.艾比湖流域地表水水体悬浮物、总氮与总磷光谱诊断及空间分布特征[J].生态环境学报,2017,26(6):1042-1050.
- [11] 刘伟,黄伟,余家燕,等.中国水质自动监测评述[J].环境科学与管理,2015,40(5):131-133.
- [12] 王伯光,吴嘉,刘慧璇,等.水质总磷总氮在线自动监测技术的研究[J].环境科学与技术,2008(3):59-63.
- [13] 齐文启,陈光,孙宗光,等.总氮、总磷监测中存在的有关问题[J].中国环境监测,2005(2):31-35.
- [14] 熊剑,喻方琴,田琪,等.近30年来洞庭湖水质营养状况演变特征分析[J].湖泊科学,2016,28(6):1217-1225.
- [15] 环境保护部.水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法:HJ 636-2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [16] 国家环境保护总局.水质总氮的测定碱性过硫酸钾氧化-气相分子吸收光谱法:HJ/T 199-2005[S].北京:中国环境科学出版社,2016.
- [17] 环境保护部.水质总氮的测定盐酸萘乙二胺分光光度法:HJ 677-2013[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [18] 韩卫俭.水质总磷总氮在线自动监测技术[J].环境与发展,2020,32(10):129-130.
- [19] TSOUMANIS C M, GIOKAS D L, VLESSIDIS A G. Monitoring and classification of wastewater quality using supervised pattern recognition techniques and deterministic resolution of molecular absorption spectra based on multiwavelength UV spectra deconvolution[J]. Talanta, 2010, 82(2): 575-581.
- [20] WANG K, YU J, HOU D, et al. Optical detection of contamination event in water distribution system using online Bayesian method with UV-Vis spectrometry[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2019, 191: 168-174.
- [21] LI Y, WANG X, ZHAO Z, et al. Lagoon water quality monitoring based on digital image analysis and machine learning estimators [J]. Water Research, 2020, 172: 115471.
- [22] 顾立勇.超声、臭氧协同复合氧化物体系光催化的研究[D].镇江:江苏大学,2010.
- [23] 张丰如,何江.微波消解-紫外分光光度法测定水中总氮[J].分析测试学报,2006(3):112-114.
- [24] 陈大勇,王里奥,罗书鸾,等.城市污泥总氮、总磷消解测定方法[J].重庆大学学报,2010,33(3):99-102,123.
- [25] 蒋然,柴欣生,张翠.影响总氮准确定量的光谱检测因素[J].中国环境监测,2012,28(4):45-47.
- [26] 郑瑞芝,陈然,王鑫焯,等.沉积物总氮总磷同时消解分析方法[J].海洋通报,2009,28(4):97-101.
- [27] 王中荣,魏福祥,王盼盼,等.微顺序注射-镉柱还原分光光度法测定海水中总氮[J].分析化学,2016,44(9):1328-1334.
- [28] 魏福祥,马晓珍,雷立改,等.微波消解镉柱还原光度法测定水中总氮[J].分析科学学报,2011,27(5):615-618.
- [29] 赵洋雨,赵建平,黄绍荣,等.闭管消解-萘乙二胺分光光度法测定水中总氮[J].中国环境监测,2012,28(1):57-59.

作者简介

左航,博士,高级工程师,主要研究方向为水质在线监测技术和分析方法的开发研究以及标准化等。

E-mail:wangqiang@cncem.cn