

# 渔业水质中各种化学形态氮的极谱法测定

陈立义 蓝伟光 陈霓\*

(厦门水产学院, 厦门 361021)

**摘要:** 在酸性介质中,  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{SCN}^-$  形成 1: 1: 1 的配合物。此配合物的离子在单扫描示波极谱仪上能产生一个灵敏的吸附波。利用这种特性, 设计出一个测定渔业水质中各种形态氮的化合物的极谱分析方法。经实验表明, 本法具有灵敏度高、选择性好、准确度高的特性可用于各种渔业水质中不同形态氮化物的测定。

**关键词:** 亚硝酸盐, 硝酸盐, 氨, 有机氮, 总氮, 渔业水质, 极谱法, 测定

氮是最重要的生物元素之一, 渔业水质中所含有的含氮化合物主要包括: (1) 蛋白质氮 (即溶于水中的有机氮); (2) 铵盐 (或氨); (3) 亚硝酸盐; (4) 硝酸盐。在同一水体中, 各种含氮化合物的相互比率及含量随不同地点、时间及施肥情况均有很大的区别。因此测定渔业水质中各种化学形态的氮对于定量研究水生生态系内氮的迁移循环、监测有害物质的含量有很大的实际意义。

目前渔业水质中每种含氮化合物的测定, 均有多种推荐的方法, 其中光度法占有很大的比例<sup>(1-3)</sup>, 由于灵敏度低和选择性差等原因, 使其应用受到很大限制。本文利用  $\text{NO}_2^-$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{SCN}^-$  的络合物极谱吸附波测定  $\text{NO}_2^-$  检测限低、选择性高等特点<sup>(4)</sup>, 结合有效的不同状态氮化合物的转化处理步骤,<sup>(5-6)</sup> 成功地应用于渔业水质中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮、和总氮的测定, 并通过差减法计算有机氮的含量, 获得满意的结果。从而确立了渔业水质中各种含氮化合物的形态分析流程。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

1.1.1 JP-1A 型示波极谱仪 (三电极系统; 成都仪器厂产)

1.1.2  $\text{NO}_2^-$  标准溶液: 准确称取经 105℃ 烘干的  $\text{NaNO}_2$  2.463g, 溶于少量重蒸馏水中移入 500ml 容量瓶中定容, 此溶液为 1mg/ml  $\text{NO}_2^-$ -N 储备液, 使用前稀释成所需浓

\* 潭颖、刘金龙参加部分实验工作, 在《中日鱼池水生生态学学术研讨会》上宣读, 1991·上海

度。

1.1.3  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_3$ ) 标准溶液: 准确称取经  $105^\circ\text{C}$  烘干的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.910g, 溶于少量无氨水中, 移入 500ml 容量瓶中用无氨水定容, 此溶液为  $1\text{mg}/\text{ml}$   $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)\text{-N}$  储备液, 使用前稀释成所需的浓度。

1.1.4  $\text{NO}_3^-$  标准溶液: 准确称取经  $105^\circ\text{C}$  烘干的  $\text{NaNO}_3$  3.036g, 溶于重蒸馏水中, 定容至 500ml, 此溶液为  $1\text{mg}/\text{ml}$   $\text{NO}_3^-\text{-N}$  储备液, 使用前稀释成所需的浓度。

1.1.5  $\text{Ni}^{2+}$  溶液: 称取适量  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶于  $0.01\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中配成  $0.1\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{Ni}^{2+}$  溶液。

1.1.6  $\text{SCN}^-$  溶液: 称取适量  $\text{KSCN}$  溶于重蒸馏水中配成  $0.5\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{SCN}^-$  溶液。

1.1.7  $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  储备液( $0.1\text{mol}/\text{L}$ ): 称取 2.8g  $\text{KBrO}_3$ , 20g  $\text{KBr}$  溶于无氨蒸馏水中, 并稀释至 1L, 摇匀置于棕色瓶中保存。

1.1.8  $\text{KBrO}$  使用液: 移取 1ml  $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  储备液, 以无氨蒸馏水稀释至 50ml, 移入棕色试剂瓶中, 加入 3ml  $6\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{HCl}$  溶液, 盖上瓶塞混匀, 置于暗处 5 分钟, 再加入 50ml 40%  $\text{NaOH}$  溶液, 此时即形成  $\text{KBrO}$  使用液, 此溶液不稳定, 应现用现配。

1.1.9  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化液: 称取 1g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶于 100ml  $0.12\text{mol}/\text{L}$   $\text{NaOH}$  溶液中, 盛入棕色瓶中, 此溶液最多保存一年。

## 1.2 测定

### 1.2.1 亚硝酸盐氮的测定

取一定量经定性滤纸过滤后的水样于 25ml 容量瓶中, 加入  $0.1\text{mol}/\text{L}$   $\text{Ni}^{2+}$  2.5ml,  $0.5\text{mol}/\text{L}$   $\text{SCN}^-$  2.5ml,  $2\text{mol}/\text{L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.5ml, 定容后搅匀, 全部倾入电解池中, 调 JP-1A 型示波谱仪原点电位于  $-0.30\text{V}$  ( $\text{V}_s\text{.S.C.E.}$ , 下同), 作导数极谱分析, 记录峰电位为  $-0.57\text{V}$  处的波高, 以标准加入法进行测定, 求得亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ) 的含量。

### 1.2.2 铵(氨)氮的测定

取一定量经定性滤纸过滤后的水样于 25ml 容量瓶中, 加入  $0.001\text{mol}/\text{L}$   $\text{NaBrO}$  使用液 1.0ml (注: 此溶液不稳定, 应现用现配), 混匀, 在  $15\text{-}25^\circ\text{C}$  温度下氧化 30 分钟, 然后按  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的测定步骤进行。测定结果扣除水样中原有的  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  含量后, 即为水样中铵氮 (Ammonia—N) 的含量。

### 1.2.3 硝酸盐氮的测定

取一定量经定性滤纸过滤后的水样于具塞的锥形瓶中, 加入  $0.2\text{mol}/\text{L}$  乙酸 1ml 和纯锌粉 0.1g, 立即计时, 反复摇匀三次, 7 分钟后立即用干滤纸过滤后于 25ml 容量瓶中, 然后按  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的测定步骤进行。测定结果扣除水样中原有的  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  含量后, 即为水样中  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的含量。

### 1.2.4 总氮的测定与有机氮的划分

取一定量经定性滤纸过滤后的水样, 加  $0.1\text{mol}/\text{L}$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  碱性氧化液 2ml, 置于聚四氟乙烯高压消化釜中, 旋紧釜盖, 置  $150^\circ\text{C}$  烘箱中加热消解一小时后取出, 待冷至室温后, 旋开釜盖, 用  $0.5\text{mol}/\text{L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  调溶液 PH 至中性 (用试纸检验), 然后将内容物全部转移至 25ml 容量瓶中, 再按  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的测定步骤进行, 测定结果即为水样中总氮

的含量。

将水样中总氮的含量扣除原有的  $\text{NO}_2^--\text{N}$ ,  $\text{NO}_3^--\text{N}$ , 和铵 (氮)  $-\text{N}$  后, 即为水样中有机氮 (蛋白质氮) 的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析方法的精密度与回收率

根据试验结果, 本分析方法的精密度与回收率如表 1 和表 2 所示:

表 1 不同形态氮分析结果的精密度

渔业水质中 各种形态的氮	分析结果 ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )		标准误差		变动系数 (%)	
	№1	№2	№1	№2	№1	№2
$\text{NO}_2^--\text{N}$	0.035	0.061	0.003	0.004	8.6	6.6
氨 $-\text{N}$	0.185	0.428	0.014	0.023	7.6	5.4
$\text{NO}_3^--\text{N}$	6.382	4.207	0.328	0.129	5.1	3.1
总 $-\text{N}$	6.986	5.456	0.392	0.243	5.6	4.5

$n = 6$

表 2 不同形态分析结果的回收率

渔业水质中 不同形态氮	N( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )					回收率 (%)	
	原含量	加入量		回收		1	2
		1	2	1	2		
$\text{NO}_2^--\text{N}$	0.035	0.020	0.040	0.018	0.043	90	108
氨 $-\text{N}$	0.185	0.100	0.200	0.104	0.196	104	98
$\text{NO}_3^--\text{N}$	6.382	2.500	5.000	2.387	4.0683	95	94
总 $-\text{N}$	6.986	2.500	5.000	2.420	5.368	97	107

### 2.2 分析流程

本文提出的渔业水质中各种含氮化合物的形态分析流程如下图所示

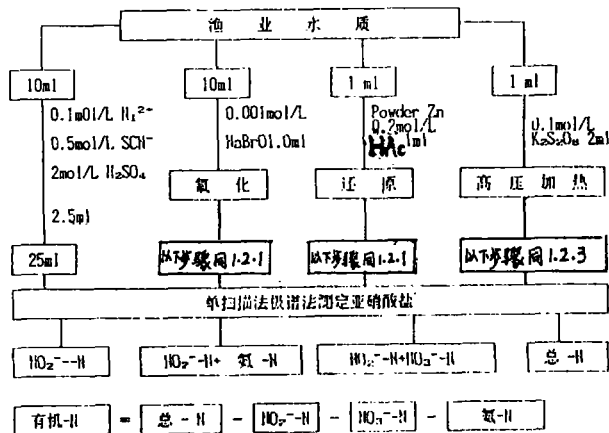


图 1 渔业水质中各种含氮化合物的形态分析流程图

## 2.3 讨论

2.3.1 极谱分析属于电化学分析方法之一, 具有灵敏度高、选择性好、分析速度快、测定线性范围宽等优点, 渔业水质中各种化学形态氮的含量波动、变异较大, 应用本方法均能做到准确、快速的测定, 便于推广应用。

2.3.2 分析方法的电化学响应络合物极谱的吸附波, 因此测定时的各种基本条件, 如: 底液组成, 汞柱高度, 起始扫描电位扫描速率等均应保持一致, 同一批试样其测定时的温度应控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之内。

2.3.3 表面活性物质如动物胶、琼胶、碱性染料等对汞电极有吸附效应, 在分析过程中应避免加入。

## 参 考 文 献

- 1 Raikos N; et al., Fresenius / Z. Anal. Chem. 1988, 331(5): 495-498
- 2 Fox J.B., CRC Crit. Rev. in Anal. Chem. 1985, 15(3): 283-313.
- 3 姚福春. 海洋环境科学. 1989, 8(4): 75-79
- 4 高志强. 赵藻潘. 分析化学. 1990, 18(7): 623-627
- 5 Hosomi M. et al., Int. J. Environ. stud. 1986, 27(3 / 4): 267-275
- 6 大连水产学院主编. 海水化学. 农业出版社. 1986.

# POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF VARIOUS NITROGEN SPECIES IN FISHERIES WATER

Chen Liyi, Lan Weiguang and Chen Ni

(Xiamen Fisheries College, Xiamen 361021 China)

**Abstract:** In this Paper, trace nitrite is determined by the polarographic adsorptive wave of  $\text{Ni}^{2+}-\text{SCN}^{-}-\text{NO}_2^{-}$  Complex, Combined With transforming steps of arious nitrogen species, a flow diagram of the analytical procedures for the determination of various nitrogen species induding nitrite, ammonia, notrate, organic nitrogenous compound and total nitrogenous compound. The analytical esult indicates that the proposed method is sensitive, accurate and practical.

**Key words:** nitrite-N, nitrate-N, ammonia-N, organic-N, total-N, fisheries water, polarographic method, determination.