

孙红宾, 臧慧媛, 张欣, 等. 流动注射法测定咸水和半咸水中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 934-943. doi: 10.15898/j.ykcs.202308070126.

SUN Hongbin, ZANG Huiyuan, ZHANG Xin, et al. Determination of Nitrate Nitrogen and Nitrite Nitrogen in Brackish and Saline Waters by Flow Injection Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 934-943. doi: 10.15898/j.ykcs.202308070126.

流动注射法测定咸水和半咸水中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮

孙红宾¹, 臧慧媛², 张欣^{1*}, 朱云¹, 王蕾¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 首钢工学院, 北京 100041)

摘要: 咸水、半咸水资源广布, 是干旱、半干旱地区重要的替代水资源和锂、钾盐等国家战略性矿产资源的重要来源。对咸水、半咸水中硝酸盐和亚硝酸盐等关键指标进行监控, 是实现水资源综合利用的重要前提。流动注射法集采样、富集、分离、检测于一体, 能够实现在线检测分析, 近年来被广泛应用于淡水和海水分析, 但对盐度更高的咸水类样品, 该法尚未开展深入研究。本文利用全自动流动注射分析仪, 建立了适用于咸水和半咸水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的分析测定方法。通过仪器工作参数、显色剂浓度和介质、缓冲溶液中氯化铵浓度和 pH 值等实验条件优化, 确定了方法最佳试验参数。用纯水作载流, 可以实现盐度为 0~5% 范围水样中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的准确测定。对于盐度大于 5% 的卤水样品, 需采用载流盐度匹配的方式改善样品回收率, 使该法对盐度的耐受范围扩展至 24% 左右。本法对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的检出限分别为 0.002mg/L、0.001mg/L, 测定范围分别为 0~2.00mg/L、0~1.00mg/L。通过国家标准物质和实际样品分析表明, 该法具有良好的精密度和正确度, 自动化程度高, 分析周期短, 适用于大批量样品的分析测试。

关键词: 咸水; 半咸水; 流动注射法; 硝酸盐氮; 亚硝酸盐氮

要点:

- (1) 通过优化实验条件, 明确了显色剂浓度和介质、氯化铵浓度和 pH 值对测定的影响。
- (2) 用纯水作载流, 可以实现盐度为 0~5% 水样中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的准确测定。
- (3) 将载流配制与待测样品同等盐度, 可以有效地改善高盐度样品的回收效率。

中图分类号: O661; X824

文献标识码: A

水是支撑社会经济和农业生产可持续发展不可或缺的重要资源。根据溶解物质的总量(TDS)可以将天然水分为三类^[1]: 第一类 TDS 小于或等于 0.1% 的为淡水; 第二类 TDS 在 0.1%~3.5% 之间的为半咸水; 第三类 TDS 大于 3.5% 的为咸水。卤水中溶解物质的总量大于 5%, 属于天然水分类中的咸水类。随着人类社会经济的发展与扩张, 由水资源缺乏和水体污染造成的水危机已经成为制约社会经

济发展的关键因素之一^[2]。中国淡水资源总量仅占全球水资源总量的 6%, 地区分布极不均衡^[3]。在淡水资源匮乏的干旱、半干旱地区, 赋存相对丰富的咸水、半咸水被用于农业灌溉^[4-7]和矿业生产^[8], 成为重要的替代水资源。此外, 盐湖和地下卤水富含锂^[9-10]、钾^[11]、硼^[12]、镁^[13]、铷^[14]、铯^[15]、溴^[16-17]等元素, 是锂、钾盐等国家战略性矿产资源的重要来源。合理开发利用咸水、半咸水

收稿日期: 2023-08-07; 修回日期: 2023-08-28; 接受日期: 2023-09-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性矿产多元素同时分析技术和标准化”; 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ-2022-09)

第一作者: 孙红宾, 工程师, 主要从事地质样品分析方法研究与应用。E-mail: sunhongbin@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 张欣, 硕士, 高级工程师, 主要从事地质样品分析方法研究与应用。E-mail: zhangx@mail.cgs.gov.cn。

资源对缓解水资源危机和提高水资源利用率具有重要的现实意义。硝酸盐和亚硝酸盐的浓度可以指示水体的污染程度,是水质监测的重要指标^[18-19]。对咸水和半咸水中硝酸盐和亚硝酸盐含量进行监控,是实现水资源综合利用的重要前提。

硝酸盐和亚硝酸盐的测定方法有分光光度法^[20-21]、荧光法^[22]、化学发光法^[23]、电化学法^[24]、色谱法^[25-27]及流动注射法^[28-30]等。其中色谱法、电化学法需要昂贵复杂的仪器或试剂;而分光光度法虽然所用设备简单,但手工操作复杂。流动注射法能够实现在线实时自动分析,减少了人为操作带来的实验误差和环境污染,提高了工作效率,近年来被广泛应用于淡水和海水分析。前人研究表明^[30-34],该法对样品盐度的适用范围可达0~3.5%,能够实现淡水和天然海水中硝酸盐和亚硝酸盐的准确测定。咸水类样品的盐度更大,其高离子强度会影响化学反应速率,从而影响方法灵敏度。

本文在已有研究基础上,利用全自动流动注射分析仪开展了方法条件实验研究,对显色剂浓度和介质、缓冲溶液中氯化铵浓度和pH值、样品盐度等影响进行了探讨,建立了适用于咸水和半咸水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

BDFIA-8000型全自动流动注射分析仪(北京宝德仪器有限公司),仪器主要包括自动进样器、蠕动泵、化学反应模块、数据处理系统等,主要工作参数见表1。测定硝酸盐氮时需打开镉柱开关,将样品中的硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮后测定,出峰时间等参数也随之变化,测定波长、进样时间等参数与亚硝酸盐氮相同。

KQ-500DE型超声波清洗器(昆山舒美超声仪器有限公司)。SHZ-D(III)型真空泵(河南省艾瑞德仪器设备有限公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

1.2.1 标准溶液及配制

采用逐级稀释的方式,用水分别将硝酸盐氮和亚硝酸盐氮标准溶液(市售有证标准溶液)配制成系列标准工作溶液。其中,硝酸盐氮系列标准工作溶液:0、0.010、0.050、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00mg/L;亚硝酸盐氮系列标准工作溶液:0、0.002、0.010、0.020、0.050、0.10、0.20、0.50mg/L。

1.2.2 主要试剂

盐酸、磷酸、氨水、氯化铵、磺胺($C_6H_8N_2O_2S$)、盐酸萘乙二胺($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$)、乙二胺四乙酸二钠($Na_2EDTA \cdot 2H_2O$),均为优级纯。实验用水为GB/T 6682—2008规定的一级水。

显色剂:量取100mL磷酸溶于约600mL水中,再称取40.0g磺胺和1.0g盐酸萘乙二胺加入,搅拌至完全溶解,用水稀释至1L,储存于棕色试剂瓶中。该溶液于4℃冷藏可保存一个月。

缓冲溶液:称取60g氯化铵溶于约500mL水中,再加入13mL浓氨水,冷却后加入1.0g乙二胺四乙酸二钠,混合均匀,最后用水稀释至1L。该溶液于4℃冷藏可保存一个月。

1.3 亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的测定方法

1.3.1 实验原理

在酸性介质中,水样中的亚硝酸盐与磺胺进行重氮反应,再与盐酸萘乙二胺偶联生成紫红色化合物,于波长540nm处测量吸光度,比色定量^[28]。当镉柱处于关闭状态时,测定结果为亚硝酸盐的浓度。打开镉柱开关,水样中的硝酸盐经过镉柱被还原为亚硝酸盐,同样方法测定得到的结果减去不经过镉柱还原测得的亚硝酸盐浓度,即可得到硝酸盐的含量。

1.3.2 测定步骤

(1)亚硝酸盐氮的测定:关闭镉柱,按照仪器操作规程开机连接管路,将显色剂、缓冲溶液、载流的各个毛细管插入相应的试剂瓶中,运行至基线稳定后进行测试。由自动进样器依次从低浓度到高浓度取样,测定亚硝酸盐氮系列标准工作溶液,以亚硝酸盐氮的含量为自变量、响应值(峰面积)为因变量进

表1 流动注射分析仪工作参数

Table 1 Working parameters of flow injection analyzer.

亚硝酸盐氮		硝酸盐氮	
工作参数	设定值	工作参数	设定值
镉柱开关	关闭	镉柱开关	打开
测定波长	540nm	测定波长	540nm
洗针时间	10s	洗针时间	10s
出峰时间	10s	出峰时间	26s
进样时间	35s	进样时间	35s
峰宽	20s	峰宽	45s
进载流时间	20s	进载流时间	20s
到达阀时间	45s	到达阀时间	30s
积分时长	20s	积分时长	40s
注射时间	35s	注射时间	10s
蠕动泵转速	35r/min	蠕动泵转速	35r/min
样品周期时间	60s	样品周期时间	60s

行线性回归,绘制标准曲线。按照与制作标准曲线相同的实验条件进行水样的测定,同时做空白试验和标准物质验证试验,得到水样中亚硝酸盐氮的含量。

(2)硝酸盐氮的测定:打开镉柱,水样中的硝酸盐氮经过镉柱被还原为亚硝酸盐氮,之后采用与亚硝酸盐氮相同的程序进行测试,绘制硝酸盐氮的标准曲线,并对水样进行测定,得到的结果为硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的总和,减去亚硝酸盐氮的含量即可得到硝酸盐氮的含量。

2 结果与讨论

2.1 显色剂浓度和介质的影响

2.1.1 显色剂浓度

流动注射分析仪的试剂用量是由试剂浓度和泵管直径决定的,在所用模块和试剂泵管确定的前提下,实验考察了显色剂中磺胺和盐酸萘乙二胺浓度对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮测定结果的影响。由图1可知,随着磺胺浓度的增加,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的响应值也随之升高,当磺胺浓度达到40g/L以后,响应值趋于稳定。而随着盐酸萘乙二胺浓度的增加,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的响应值也随之增加,盐酸萘乙二胺浓度从0.5g/L增加至1.0g/L时,响应值增加显著;当盐酸萘乙二胺浓度大于1.0g/L后,响应值基本不变。这与尚宝玉等^[31]的实验结果表现一致。综合考虑实际样品的复杂性,同时为节省试剂用量、减少环境污染考虑,选择适量且能够满足显色反应需要的磺胺浓度40g/L、盐酸萘乙二胺浓度1.0g/L作为测定最佳显色浓度。

2.1.2 显色剂介质

亚硝酸盐需要在一定的酸度条件下反应显色。

本实验通过控制显色剂中磷酸的浓度来调节酸度。配制磺胺浓度为40g/L、盐酸萘乙二胺浓度为1.0g/L的显色剂6份,磷酸体积分数分别为4%、5%、6%、8%、10%、12%,考察磷酸浓度对亚硝酸盐氮(0.10mg/L)测定的影响。结果表明,磷酸浓度的增加对显色效果无显著影响。胡浩光等^[34]对磷酸用量试验也表明,磷酸体积分数达到3%后响应值基本稳定。将此系列显色剂于棕色瓶中冷藏保存,并分别于第1、3、5、7、14、21、28天测定其响应值。结果显示,酸度对显色剂稳定性的影响显著。当磷酸体积分数为4%时,显色剂可稳定5天;当磷酸体积分数为5%时,显色剂可稳定7天;当磷酸体积分数为6%时,显色剂可稳定14天;当磷酸体积分数达到10%后,显示剂可稳定4周。

2.2 缓冲溶液氯化铵浓度和pH值的影响

当水样中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮含量分别为0.50mg/L、磺胺和盐酸萘乙二胺溶液的质量浓度分别为40g/L和1.0g/L、缓冲溶液pH值为8.5时,以响应值为指标,考察缓冲溶液中氯化铵浓度对响应值的影响。由图2可知,随着氯化铵浓度的增加,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮响应值略有增加;当氯化铵浓度达到70g/L后,硝酸盐氮的吸光度值反而下降,且氯化铵浓度过高还会影响镉柱的还原率。

当氯化铵浓度为60g/L时,考察pH值对测定结果的影响。由图2可知,亚硝酸盐氮测定的响应值随pH值的升高略有提高;硝酸盐氮的响应值在pH值7.0~8.5范围内与亚硝酸盐氮表现一致,但当pH值大于8.5后硝酸盐氮的吸光度有所下降。考虑氯化铵浓度大于60g/L后,仪器测定基线随之升高,对目标检测物的干扰作用增强,同时综合pH值对测定

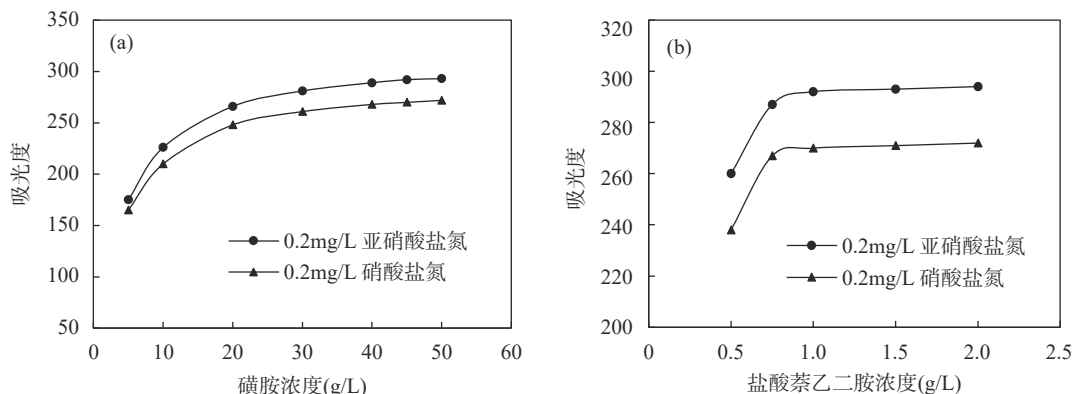


图1 (a)磺胺浓度和(b)盐酸萘乙二胺浓度对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮测定结果的影响

Fig. 1 Effect of (a) sulfonamide and (b) N-(1-naphthyl) ethylenediamine on the determination of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen.

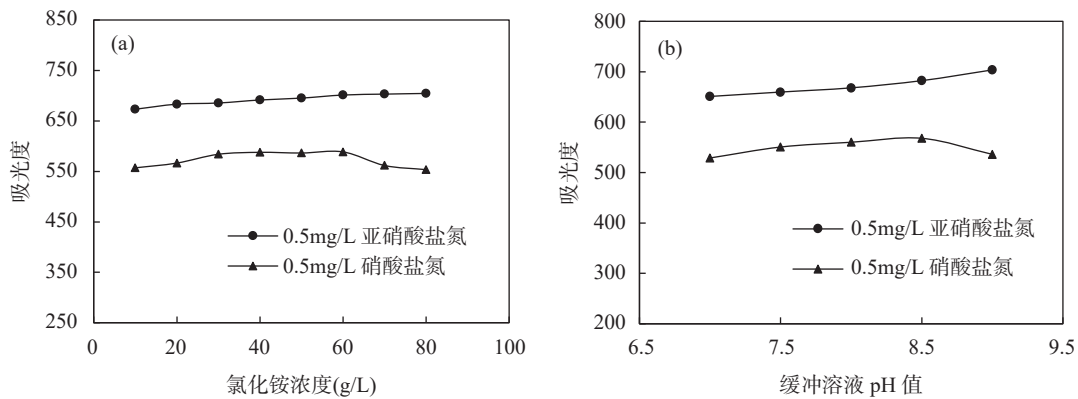


图2 (a)氯化铵浓度和(b)pH 值对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮测定结果的影响

Fig. 2 Effect of (a) ammonium chloride concentration and (b) pH on the determination of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen.

结果的影响, 最终选择氯化铵浓度为 60g/L、pH 值为 8.5 作为最佳试验浓度。

2.3 镉柱还原率的测定

选取磺胺浓度为 40g/L、盐酸萘乙二胺浓度为 1.0g/L 的显色剂和氯化铵浓度为 60g/L 的缓冲溶液, 分别对 0.20mg/L 硝酸盐氮和亚硝酸盐氮标准溶液进行测量, 重复测定 7 次。表 2 结果表明, 镉柱对硝酸盐氮的还原率均大于 95%, 可满足实验要求。

表 2 镉柱对硝酸盐氮还原率的测试结果

Table 2 Reduction efficiency of Cd column for nitrate nitrogen.

测定参数	硝酸盐氮 峰面积	亚硝酸盐氮 峰面积	还原率 (%)
测定平均值	285.6	297.6	96.0
标准偏差	1.34	1.11	/
RSD(%)	0.47	0.37	/

2.4 样品盐度对测定的影响

选择氯化钠型咸水和半咸水类样品为代表, 研究不同盐度水平对测定的影响。图 3 结果表明, 当样品盐度不超过 5% 时, 各浓度水平硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的回收率均在 95% ~ 105% 之间, 满足 DZ/T 0130.6—2006 的质量要求。海水的盐度一般在 3.5% 左右, 属于本法直接测定的最佳盐度范围。尚宝玉等^[31]、刘丽敏等^[32]、朱敬萍等^[33]的研究也表明, 该水平盐度对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的测定基本无影响, 这也是目前流动注射法能够广泛用于海水分析的原因。随着样品盐度继续增大, 其离子强度也越来越高, 对化学反应速率的影响也越大。

实验表明, 样品盐度大于 5% 会对低含量水平的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的测定产生显著干扰。将载流配制与待测样品同等盐度, 可以有效地改善高盐度样品的回收效率。

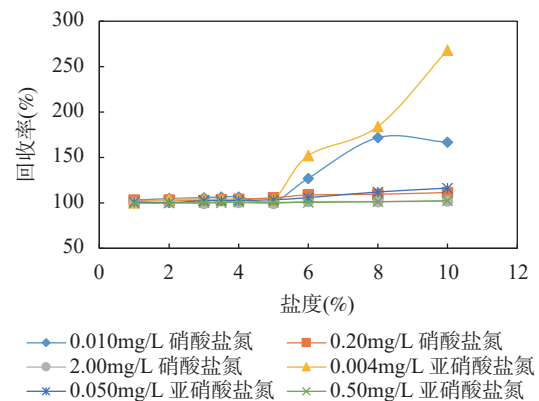


图3 盐度对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮测定结果的影响

Fig. 3 Effect of salinity on the determination of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen.

由表 3 实验结果可知, 对含盐量 7.2% ~ 24.1% 卤水样品的加标回收率为 91.0% ~ 106.8%; 而当盐度达到 27.8% 后, 硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的回收率分别为 31.0% 和 87.8%。由此可见, 采用载流盐度匹配可以准确分析盐度小于 24% 的样品; 而对于盐度大于 24% 的高盐度卤水, 该法仍有很大局限。

2.5 方法线性范围和检出限

分别采用硝酸盐氮和亚硝酸盐氮标准溶液配制成不同浓度标准工作溶液, 按照与样品分析相同的条件进行测定, 考察方法线性范围。实验结果表明, 硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的浓度分别在 0 ~ 2.00mg/L、0 ~ 1.00mg/L 范围内具有良好的线性关系。选择待

表3 载流盐度匹配后卤水样品中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮测定结果

Table 3 Analytical results of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen after matching the same salinity with the carrier stream.

样品编号	盐度 (%)	硝酸盐氮				亚硝酸盐氮			
		本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
卤水 1	7.2	0.030	0.10	0.133	103.9	0.083	0.05	0.136	106.8
卤水 2	10.6	0.150	0.10	0.256	106.1	0.075	0.05	0.121	92.6
卤水 3	13.8	0.027	0.10	0.129	102.7	0.067	0.05	0.117	101.0
卤水 4	18.2	0.023	0.10	0.125	101.6	0.043	0.05	0.092	97.4
卤水 5	24.1	0.041	0.10	0.146	105.3	0.058	0.05	0.103	91.0
卤水 6	27.8	0.001	0.10	0.032	31.0	0.060	0.05	0.104	87.8

测物含量约为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 11 次平行测定,将测定结果的 3 倍标准偏差作为方法检出限,得到硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的检出限分别为 0.002mg/L、0.001mg/L。各组分的线性回归方程、相关系数和检出限见表 4。

2.6 方法精密度和正确度

硝酸盐氮溶液成分分析标准物质 GBW08636、GBW08637 和亚硝酸盐氮溶液成分分析标准物质 GBW08641、GBW08640 的介质为 3.05% 氯化钠溶液,适用于海水成分分析的监控;硝酸盐氮水质分析标准物质 GSB07-3166—2014(批次号 200848)和亚硝酸盐氮水质分析标准物质 GSB07-3165—2014(批次号 200641)、GSB07-3165—2014(批次号 200639)的介质为纯水,适用于淡水成分分析的监控。将上述标准溶液分别进行 11 次平行测定,得到硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的分析结果。由表 5 可知,测定结果

均在标准值范围内,测得的相对标准偏差(RSD)在 0.28%~1.19% 之间,符合 DZ/T 0130.6—2006 分析要求。

2.7 实际样品分析

海水是最受关注的半咸水资源,卤水是咸水类样品中的重要矿产来源。本工作于威海、秦皇岛、青岛等地采集天然海水样品 7 个,于西藏、青海等盐湖聚集区采集卤水样品 4 个,按照建立的方法对实际样品进行分析测定,得出硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的含量及加标回收结果。由表 6 测定结果可知,样品中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的加标回收率在 93.6%~109.0% 之间,符合 DZ/T 0130.6—2006 的质量分析要求。实际样品硝酸盐氮的含量均高于亚硝酸盐氮,这与朱敬萍等^[33]和韩彬等^[35]对天然海水的测定结果表现一致。实际采集样品均为地表水,测定结果表征了所属水体的氧化环境。

表4 硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的线性关系和方法检出限

Table 4 Regression analysis of calibration curves and quantification limits for nitrate nitrogen and nitrite nitrogen.

检测项目	线性关系	相关系数 (R^2)	方法检出限 (mg/L)	线性范围 (mg/L)
硝酸盐氮	$y=0.0007x-0.0013$	0.9999	0.002	0~2.00
亚硝酸盐氮	$y=0.0007x+0.0007$	0.9998	0.001	0~1.00

表5 国家标准物质中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮分析结果

Table 5 Analytical results of of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in the national standard substances.

样品类型	标准物质编号	标准值 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	RSD (%)
硝酸盐氮 标准物质	GBW08636	0.140	0.141	1.19
	GBW08637	0.210	0.212	0.97
	GSB07-3166—2014(批次号 200848)	0.900	0.917	0.30
亚硝酸盐氮 标准物质	GBW08641	0.056	0.056	0.49
	GBW08640	0.028	0.028	0.61
	GSB07-3165—2014(批次号 200641)	0.178	0.180	0.28
	GSB07-3165—2014(批次号 200639)	0.345	0.350	0.78

表 6 实际水样中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮分析结果

Table 6 Analytical results of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in water samples.

实际水样	硝酸盐氮				亚硝酸盐氮			
	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
威海海水 1	0.600	0.5	1.120	103.3	0.014	0.05	0.068	108.0
威海海水 2	0.573	0.5	1.087	102.5	0.030	0.05	0.084	108.2
威海海水 3	0.584	0.5	1.088	100.8	0.028	0.05	0.082	108.4
秦皇岛海水 4	0.096	0.5	0.602	101.3	0.046	0.05	0.100	107.2
秦皇岛海水 5	0.312	0.5	0.811	99.8	0.047	0.05	0.100	106.6
青岛海水 6	0.308	0.5	0.829	104.2	0.079	0.05	0.132	106.6
青岛海水 7	0.317	0.5	0.839	104.6	0.081	0.05	0.135	109.0
西藏卤水 8	0.454	0.5	0.922	93.6	0.030	0.05	0.079	98.8
西藏卤水 9	12.41	10.0	21.98	95.7	0.055	0.05	0.108	106.6
青海卤水 10	0.283	0.5	0.773	98.0	0.029	0.05	0.078	98.8
青海卤水 11	0.098	0.5	0.581	96.6	0.030	0.05	0.084	106.6

3 结论

本文采用全自动流动注射分析仪建立了咸水和半咸水类样品中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的测定方法, 通过条件实验研究选择了最佳仪器工作参数, 并考察了显色剂浓度和介质、氯化铵浓度和 pH 值、样品盐度等对测定的影响。结果表明, 用纯水作载流, 本法可以准确地测定 0~5% 盐度水样中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的含量。将载流配制成与待测样品同等盐度, 可以有效地改善高盐度样品的回收效率, 使该法

对盐度的耐受范围扩展至 24% 左右。对国家标准物质和实际样品分析表明, 该法具有良好的精密度和正确度, 各项技术指标符合 DZ/T 0130.6—2006 的要求。

本方法具有自动化程度高、分析速度快、检出限低等优点, 可以实现咸水、半咸水及淡水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的批量分析。对于高盐度卤水样品, 其高离子强度会影响化学反应速率并对测定产生干扰, 使该法存在一定局限, 仍需开展后续研究工作。

Determination of Nitrate Nitrogen and Nitrite Nitrogen in Brackish and Saline Waters by Flow Injection Analysis

SUN Hongbin¹, ZANG Huiyuan², ZHANG Xin^{1*}, ZHU Yun¹, WANG Lei¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Shougang Institute of Technology, Beijing 100041, China)

HIGHLIGHTS

- (1) By optimizing the experimental conditions, the effects of colorimetric reagent concentration and medium, buffer solution concentration and pH value on the determination were clarified.
- (2) Using pure water as carrier flow, this method can be used to accurately determine the content of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in water samples with salinity ranging from 0% to 5%.
- (3) The recovery efficiency of high salinity samples can be effectively improved by matching the same salinity with the carrier stream.

ABSTRACT

BACKGROUND: Saline water and brackish water resources are widely distributed, which are important alternative water resources in arid and semi-arid areas. They are also important sources of national strategic mineral resources such as lithium and potassium salts. Monitoring the key indicators such as nitrate and nitrite in saline water and brackish water is an important prerequisite for the comprehensive utilization of water resources. There are various methods for determining nitrates and nitrites, including spectrophotometry, fluorescence, chemiluminescence, electrochemistry, chromatography, and flow injection analysis. Among them, chromatography and electrochemistry require expensive and complex instruments or reagent; while spectrophotometry, although using simple equipment, has complex manual operation. Flow injection analysis is an analytical method that integrates sampling, enrichment, separation, and detection and can be used to achieve online detection and analysis. It has been widely used in freshwater and seawater analysis, but for saline water samples with higher salinity, the method has not been studied in depth.

OBJECTIVES: To establish an analytical method for the determination of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in saline water and brackish water using a fully automatic flow injection analyzer to expand the scope of application of the instrument and achieve simultaneous determination of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in saline water, brackish water and freshwater.

METHOD: An analytical method suitable for the determination of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in saline and brackish water was established using a fully automatic flow injection analyzer after optimizing experimental conditions such as instrument working parameters, the affection of sulfonamide and N-(1-naphthyl) ethylenediamine concentration, the ammonium chloride concentration and pH value in buffer solution.

RESULTS: The optimal instrumental operating conditions were selected through condition optimization experiments. The effects of chromogenic agent concentration and medium were investigated, as well as the buffer solution concentration and its pH value. Finally, sulfanilamide concentration was selected as 40g/L, hydrochloric acid-naphthyl ethylenediamine dihydrochloride concentration was selected as 1.0g/L as the optimal chromogenic concentration. Ammonium chloride concentration was selected as 60g/L, and the pH value was set to 8.5 to configure buffer solution. Under this condition, cadmium column had a reduction rate of more than 95% for nitrate nitrogen. Using pure water as carrier flow, this method can be used to accurately determine the content of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in water samples with salinity ranging from 0 to 5%. When the carrier flow was configured to have the same salinity as the sample to be tested, it effectively improved the recovery efficiency of high-salinity samples and extended the tolerance range of this method to about 24% salinity. The detection limits of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen were 0.002mg/L and 0.001mg/L, respectively, with measurement ranges of 0-2.00mg/L and 0-1.00mg/L. The analysis results of national standard substances and actual samples show that this method has good precision and accuracy, as well as a high degree of automation and short analysis cycle, which are suitable for the analysis of large quantities of samples.

CONCLUSION: A method for the determination of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in saline water and brackish water samples was established. This method can be used to accurately determine the content of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in brackish water and saline water to achieve efficient online automation analysis.

KEY WORDS: saline water; brackish water; flow injection analysis; nitrate nitrogen; nitrite nitrogen

参考文献

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011: 477.
The Editorial Committee of "Rock and Mineral Analysis". Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition, Volume II)[M]. Beijing: Geology Press, 2011: 477.
- [2] 张振龙, 孙慧, 苏洋, 等. 中国西北干旱地区水资源利用效率及其影响因素[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(11): 961-967.
Zhang Z L, Sun H, Su Y, et al. Water use efficiency and its influencing factors in arid areas of Northwest China[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017, 33(11): 961-967.
- [3] 李原园, 李云玲, 何君. 新发展阶段中国水资源安全保障战略对策[J]. 水利学报, 2021, 52(11): 1340-1346.
Li Y Y, Li Y L, He J. Strategic countermeasures for China's water resources security in the new development stage[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2021, 52(11): 1340-1346.
- [4] 陈佩, 王金涛, 董心亮, 等. 蔬菜咸水灌溉研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2022, 30(5): 799-808.
Chen P, Wang J T, Dong X L, et al. Review of research development associated with the application of saline water irrigation to vegetables[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2022, 30(5): 799-808.
- [5] 孙宏勇, 张雪佳, 田柳, 等. 咸水灌溉影响耕地质量和作物生产的研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2023, 31(3): 354-363.
Sun H Y, Zhang X J, Tian L, et al. Effects of saline water irrigation on soil quality and crop production: A review[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2023, 31(3): 354-363.
- [6] 张妮, 左强, 石建初, 等. ANSWER模型评估新疆咸水灌溉棉花产量与效益[J]. 农业工程学报, 2023, 39(2): 78-89.
Zhang N, Zuo Q, Shi J C, et al. Estimating the yields and profits of saline water irrigated cotton in Xinjiang based on ANSWER model[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2023, 39(2): 78-89.
- [7] 高会, 赵亮, 刘斌, 等. 河北滨海盐碱地浅层轻度咸水资源冬小麦灌溉安全利用研究[J]. 中国生态农业学报, 2023, 31(7): 1102-1109.
Gao H, Zhao L, Liu B, et al. Study on shallow mild saline groundwater use safety in winter wheat irrigation based on the subsurface drainage system in the coastal area of Hebei Province in China[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2023, 31(7): 1102-1109.
- [8] 阎文庆, 朱日来. 苦咸水、海水在国内外矿业中的应用[J]. 中国矿业, 2016, 25(10): 81-87.
Yan W Q, Zhu R L. Use of salt water in domestic and foreign mining industries[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(10): 81-87.
- [9] 王卓, 黄冉笑, 吴大天, 等. 盐湖卤水型锂矿基本特征及其开发利用潜力评价[J]. 中国地质, 2023, 50(1): 102-117.
Wang Z, Huang R X, Wu D T, et al. The basic characteristics and development potential evaluation of salt lake brine-type lithium deposits[J]. Geology in China, 2023, 50(1): 102-117.
- [10] 余小灿, 刘成林, 王春连, 等. 江汉盆地大型富锂卤水矿床成因与资源勘查进展: 综述[J]. 地学前缘, 2022, 29(1): 107-123.
Yu X C, Liu C L, Wang C L, et al. Genesis of lithium brine deposits in the Jianghan Basin and progress in resource exploration: A review[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(1): 107-123.
- [11] 边绍菊, 刘鑫, 李东东, 等. 川东北普光地区深层富钾卤水钾资源提取研究[J]. 地学前缘, 2021, 28(6): 171-178.
Bian S J, Liu X, Li D D, et al. Potassium extraction from potassium-rich brine in Puguang region, Northeastern Sichuan, China[J]. Earth Science Frontiers, 2021, 28(6): 171-178.
- [12] 雷风鹏, 朱朝梁, 卿彬菊, 等. 卤水提硼技术进展综述[J]. 无机盐工业, 2018, 50(7): 1-5.
Lei F P, Zhu C L, Qing B J, et al. Review of technology progress on extraction for boron from brine[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(7): 1-5.
- [13] 李东洋, 李先国, 冯丽娟, 等. 卤水中钾和镁的利用[J]. 无机盐工业, 2011, 43(11): 12-14.
Li D Y, Li X G, Feng L J, et al. Utilization of potassium and magnesium resource in brine[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(11): 12-14.
- [14] 张苏江, 张琳, 姜爱玲, 等. 中国盐湖资源开发利用现状与发展建议[J]. 无机盐工业, 2022, 54(10): 13-21.
Zhang S J, Zhang L, Jiang A L, et al. Current situation and development suggestions of development and utilization of salt lake resources in China[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(10): 13-21.
- [15] 郭秀红, 郑绵平, 刘喜方, 等. 西藏盐湖卤水铯资源及其开发利用前景[J]. 盐业与化工, 2008(3): 8-13.
Guo X H, Zheng M P, Liu X F, et al. Saline cesium resource and prospect of its exploitation and utilization in Tibet[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2008(3): 8-13.
- [16] 余疆江, 郑绵平, 伍倩, 等. 卤水溴资源开发利用进展

- [J]. *现代化工*, 2013, 33(4): 47-51.
- Yu J J, Zheng M P, Wu Q, et al. Development and utilization progress of brine bromine resource[J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, 33(4): 47-51.
- [17] 陈景伟, 宋江涛, 赵庆令, 等. 薄膜吸附制样-波长色散X射线荧光光谱法测定卤水中的溴[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(5): 570-574.
- Chen J W, Song J T, Zhao Q L, et al. Determination of bromine in brine by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with film adsorption pretreatment[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 570-574.
- [18] 韩彬, 林法祥, 丁宇, 等. 海州湾近岸海域水质状况调查与风险评价[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(4): 429-437.
- Han B, Lin F X, Ding Y, et al. Quality survey and risk assessment of the coastal waters of Haizhou Bay[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(4): 429-437.
- [19] 李圣品, 李文鹏, 殷秀兰, 等. 全国地下水水质分布及变化特征[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(6): 1-8.
- Li S P, Li W P, Yin X L, et al. Distribution and evolution characteristics of national groundwater quality from 2013 to 2017[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(6): 1-8.
- [20] 邢书才, 杨永, 岳亚萍. 分光光度法测定大气降水中亚硝酸盐方法的改进[J]. *中国测试*, 2018, 44(11): 99-102.
- Xing S C, Yang Y, Yue Y P. The improvement of spectrophotometry for the determination of nitrite in atmospheric precipitation[J]. *China Measurement & Test*, 2018, 44(11): 99-102.
- [21] Cadeado A N S, Machado C C S, Costa M Q, et al. A palm-sized wireless device for colorimetric nitrite determination in water[J]. *Microchemical Journal: Devoted to the Application of Microtechniques in All Branches of Science*, 2022, 183: 108138.
- [22] Masserini R T, Fanning K A. A sensor package for the simultaneous determination of nanomolar concentrations of nitrite, nitrate and ammonia in seawater by fluorescence detection[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 68(3): 323-333.
- [23] 窦宪民, 高岐, 石焱. 偶合化学发光法测定环境水样中的痕量亚硝酸根[J]. *分析实验室*, 2002, 21(3): 43-45.
- Dou X M, Gao Q, Shi Y. Determination of trace nitrite in water samples by coupling chemiluminescence analysis[J]. *Analytical Laboratory*, 2002, 21(3): 43-45.
- [24] 郑冬云, 刘晓军, 朱珊莹, 等. 电化学传感法测定水中亚硝酸盐[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(4): 140-145.
- Zheng D Y, Liu X J, Zhu S Y, et al. Detecting nitrite in water with electrochemical sensing method[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, 30(4): 140-145.
- [25] 韩耀宗. 基于离子色谱法的水样中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮含量测定[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(3): 1385, 1389.
- Han Y Z. Nitrate nitrogen and nitrite nitrogen content in the water sample based on ion chromatography method[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(3): 1385, 1389.
- [26] 左家信, 冯家力. 离子色谱法同时测定纯化水和饮用水中亚硝酸盐和硝酸盐[J]. *分析仪器*, 2022(1): 42-46.
- Zuo J X, Feng J L. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in purified water and drinking water by ion chromatograph[J]. *Analytical Instrumentation*, 2022(1): 42-46.
- [27] 余小林, 孙伟, 叶晓勤, 等. 离子色谱法测定水果和蔬菜中硝酸盐[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(3): 233-234.
- She X L, Sun W, Ye X Q, et al. Determination of nitrate in fruit and vegetable samples by ion chromatography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(3): 233-234.
- [28] 许丹丹. 采用流动注射分析仪总氮通道测定硝酸盐氮的探讨[J]. *工业水处理*, 2023, 43(5): 158-161.
- Xu D D. Discussion on the determination of nitrate nitrogen by total nitrogen channel in flow injection analyzer[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(5): 158-161.
- [29] 李楠, 张新申, 高昊东, 等. 新型浓缩柱富集-流动注射法测定饮用水中痕量亚硝酸盐[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(7): 1074-1077.
- Li N, Zhang X S, Gao H D, et al. Research on enrichment of trace amounts of nitrite with new concentration column by flow injection analysis spectrophotometry[J]. *Chemical Research and Application*, 2015, 27(7): 1074-1077.
- [30] 陈灿云, 张志军, 梁高亮, 等. 连续流动分析仪测定环境水样中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J]. *理化检验(化学分册)*, 2004, 40(10): 613-614.
- Chen C Y, Zhang Z J, Liang G L, et al. Determination of nitrate and nitrite nitrogen in environmental water using continuous-flowing analyzer[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2004, 40(10): 613-614.
- [31] 尚宝玉, 贺舒文, 洪滨, 等. 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, 31(1): 10-12.
- Shang B Y, He S W, Hong B, et al. Determination of

- nitrite nitrogen in seawater by on-line flow injection method[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2022, 31(1): 10–12.
- [32] 刘丽敏, 顾重武, 曾燕燕. 在线镉柱还原-连续流动注射法测定地表水和海水中硝酸盐氮[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2019, 55(2): 147–151.
- Liu L M, Gu C W, Zeng Y Y. Determination of nitrate nitrogen in surface water and seawater by continuous flow injection method with on-line cadmium column reduction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(2): 147–151.
- [33] 朱敬萍, 胡红美, 张小军, 等. 连续流动注射法同时测定海水中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. *浙江海洋学院学报 (自然科学版)*, 2015, 34(6): 543–547.
- Zhu J P, Hu H M, Zhang X J, et al. Determination of nitrate and nitrite in seawater by continuous flow injection analysis[J]. *Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science)*, 2015, 34(6): 543–547.
- [34] 胡浩光, 王耀, 谢翠美, 等. 连续流动分析法测定环境水样中痕量亚硝酸盐[J]. *现代仪器*, 2010, 16(6): 68–70.
- Hu H G, Wang Y, Xie C M, et al. Determination nitrite in environmental water samples by continuous flowing analysis[J]. *Modern Instruments*, 2010, 16(6): 68–70.
- [35] 韩彬, 曹磊, 郑立, 等. 夹管电磁阀定量-流动注射分析系统测定海水中亚硝酸盐和硝酸盐氮[J]. *分析化学*, 2010, 38(12): 1832–1837.
- Han B, Cao L, Zheng L, et al. Determination of nitrite and nitrate-nitrogen in seawater by flow injection analysis based on quantificational pipe clamp solenoid valves[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(12): 1832–1837.