

水体系中硝酸态氮的富集和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的测定

杜丽娟 施书莲

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

用阴离子交换树脂柱研究了水体系中硝酸盐的富集及 $\delta^{15}\text{N}$ 值的测定等问题。结果表明：水体系中硝酸盐通过阴离子交换树脂柱后，可以达到富集浓缩的目的；吸附在树脂柱上的 NO_3^--N ，可用 2mol/L HCl 溶液洗脱，不仅回收率高，而且测得的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与未通过树脂柱的硝酸态氮标准溶液的 $\delta^{15}\text{N}$ 值相接近，表明水体系中 NO_3^--N 和标准溶液的 NO_3^--N 经树脂柱处理后，均未产生同位素分馏效应。

硝酸盐是水体系中最常见的污染物，虽然 NO_3^- 本身毒性很小，但由于它是亚硝酸的来源， NO_3^- 进入人体后，通过酶系统还原为 NO_2^- ，并消耗血液中的氧，引起高铁血红蛋白症或青紫病，常导致婴儿死亡。通常，饮用水中的 NO_3^--N 含量不应超过 10mg/L 。最近我们对苏州市农业生产较发达的吴县境内的主要河、湖和塘水的调查(枯水期)结果表明，除胥江外，近10年来河水中 NO_3^--N 的含量增加了2—10倍。吴县境内的阳澄湖的中、东、西三区湖水中硝酸盐含量也较10年前增加了3—5倍，在抽样调查的22口饮水井中，有14个井水硝酸盐含量在 5mg/L 以上(其中5个井水中的 NO_3^--N 含量，竟高达 $32-78\text{mg/L}$ ，超过了饮用水标准3—8倍)。可见，我国水体系中硝酸盐的污染已相当严重，应当引起人们的重视。

由于水体中硝酸盐的来源是多途径的(例如来自粪便、化学氮肥施用等)，它们均能导致水体中硝酸盐浓度的增加。为了更有效地控制硝酸盐对水体的污染，区分硝酸盐的来源是十分必要的。人们试图利用 ^{15}N 自然丰度方法区分硝酸盐的来源，但目前尚处在探索之中。本文报道了供测定水体中硝酸盐 ^{15}N 自然丰度用的有关硝酸盐的富集，洗脱剂的选择及 $\delta^{15}\text{N}$ 值测定等问题的初步研究结果。

一、水体系中硝酸态氮的富集及硝酸态氮含量的测定

我们用精密同位素质谱法测定水体中 NO_3^--N 含量。根据该方法对供试水样的含氮量必须在 $2-5\text{mg}$ 之间的要求，供试水样一般要进行富集，本文用阴离子交换树脂法进行富集。水样通过树脂柱的速度应控制在 5ml/分 左右。为保证交换完全，交换柱不能脱水，否则影响交换能力。

二、硝酸态氮的解吸

影响 NO_3^--N 解吸的因素很多，诸如洗脱剂类型，达氏合金的用量及蒸馏时间等对它们硝酸态氮的回收率及其 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响如何，为此，我们进行了有关的试验。

(一)达氏合金用量对硝酸态氮回收率的影响

水体中硝酸态氮的含量可采用比色法、紫外分光光度法或还原剂加一定量碱直接蒸馏测

定^[1-3]。本试验水体中硝酸态氮含量用达氏合金作为还原剂进行测定。但由于水体中硝酸盐含量高低不一,及其所含还原性物质多少各异,因此我们进行了还原剂用量对硝酸态氮回收率影响试验。结果列于表1。

表1 达氏合金用量对硝酸态氮回收率的影响

水样号	加入硝态氮量(mg)	达氏合金量(g)	*回收率(%)	CV(%)
1	11.08	0.2	99.6±0.02	0.90
2	22.16	0.2	72.4±0.38	10.42
3	22.16	0.5	100.2±0.04	0.87
4	110.8	0.5	88.7±1.08	4.72
5	110.8	0.8	101.9±0.02	0.09

*重复4次。

金并蒸馏15分钟,仍能获得较高的回收率。曹亚澄等^[4]也曾取得类似的结果。

蒸馏时间的长短不仅与水样中硝态氮含量、达氏合金用量有关,更重要地取决于水体系统中还原性物质的多少。例如,我们曾测得某井水样品,由于硫化氢含量较高,即使加了0.8g达氏合金,蒸馏时间长达27分钟(奈代试剂检查无铵反应),但测得的氮量仅0.17mg/L。对于标准硝酸钾溶液和一般水样只需加入0.8g达氏合金,蒸馏10—15分钟即可。

(二)洗脱剂对硝酸态氮的回收率和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响

将一定量标准的硝酸钾溶液,按前述方法通过阴离子交换树脂柱,用少量去离子水洗2—3次,然后分别用2mol/L H_2SO_4 和2mol/L HCl 各250ml和2mol/L KCl 溶液200ml进行洗脱(以硝酸试粉检验是否洗脱干净),淋洗液加0.8g达氏合金和适量的10mol/L NaOH 溶液蒸馏,然后测定馏出液中的铵态氮。结果列于表2。

在讨论不同洗脱剂对硝酸态氮的回收率和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响前,首先要考虑的问题是标准硝酸钾溶液通过阴离子交换树脂柱后会不会产生同位素分馏效应,为此,我们测定了未通过阴离子交换柱的标准硝酸钾溶液的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和回收率,其结果分别为 -1.86 ± 0.21 和 100.1 ± 1.94 。对照表2的结果可以看到,标准硝酸钾溶液通过树脂柱后,经不同洗脱剂淋出液

表2 不同洗脱剂对硝酸态氮回收率和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响

洗脱剂	加入硝态氮量(mg)	回收率(%)	$\delta^{15}\text{N}$
草酸	22.16	98.8±0.18	-1.86±0.21
氯化钾	22.16	101.6±0.02	+0.39±0.22
硫酸	22.16	79.4±0.12	+0.62±0.45

中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和回收率是各不相同的。用2mol/L HCl 作为洗脱剂时,不仅回收率高,而且测得的 $\delta^{15}\text{N}$ 值也较接近于未通过树脂柱的标准硝酸钾溶液的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,表明标准硝酸钾溶液通过阴离子树脂柱后,并未产生同位素分馏效应。用氯化钾作为洗脱剂,虽然回收率较高,但产生了明显的同位素分馏效应,使 $\delta^{15}\text{N}$ 值变为正值。此外,用硫酸作为洗脱剂的,不但回收率低,而且同位素分馏效应十分严重。当然,不同洗脱剂对硝酸态氮产生的同位素分馏效应是各不相同,其原因有待进一步研究。

三、硝酸态氮的蒸馏及硝酸态氮的质谱分析

水样通过阴离子树脂柱后,可选择合适的洗脱剂,将吸附在树脂柱上的硝酸态氮洗脱下

来, 并加适量的达氏合金和浓的氢氧化钠溶液进行蒸馏, 用标准硫酸溶液滴定, 测定馏出液中的铵态氮, 从而计算出供试水样中硝酸态氮的含量。由于滴定液中的指示剂对质谱分析有影响, 因此需将上述滴定液放置蒸馏瓶中, 加氢氧化钠重新进行蒸馏, 其馏出液用硫酸溶液吸收, 并将此吸收液置于沸水浴中将体积浓缩至 1—2ml, 供质谱分析。有关 $\delta^{15}\text{N}$ 质谱分析步骤, 请参阅曹亚澄等人的方法〔4〕。

参 考 文 献

- 〔1〕 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 301—303页, 上海科学出版社, 1978。
- 〔2〕 钱君龙等, 环境科学8(1), 第81页, 1987。
- 〔3〕 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 404—405页, 上海科学出版社, 1978。
- 〔4〕 曹亚澄等, 土壤通报, 24(2):87—90, 1993。

(上接第321页)

比例变化并未改变的铝电极电位的动态变化, 表 4 和表 5 数据显示, 随时间的推延, 各处理的铝电极电位都向正方向移动。

综合以上试验, 我们可以得出: 在土壤含盐较少时 ($<1\text{g}/\text{kg}$), Cl^- 对铝电极电位的影响强度小于 SO_4^{2-} ; 但土壤含盐量较大时, 土壤 pH 的变化达到不可忽略的地步, NaCl 所引起的铝电极电位变化要大于 Na_2SO_4 , 即 NaCl 对铝电极电位的影响在很大程度上取决于它对土壤 pH 的影响上。一旦把土壤 pH 调整一致, 消除了 pH 的交互作用, 那么 SO_4^{2-} 对铝电位的作用要明显大于等量的 Cl^- 。由于土壤 pH 的变化主要是由 Na^+ 的离子交换所致, 故可以认为 SO_4^{2-} 对铝电极电位的影响作用大于 Cl^- 。

参 考 文 献

- 〔1〕 Smith, C. A., et al., Anti-Corrosion Methods and Materials, 28(2): 4, 6, 8, 1981.
- 〔2〕 Muller, J., Metallverarbeitung, 5: 150—151, 1987.
- 〔3〕 全国土壤腐蚀网站资料选编, 第二集, 上海交通大学出版社, 1992。
- 〔4〕 W.V. 贝克曼, W. 施文克著(胡士信等译), 阴极保护手册, 人民邮电出版社, 1990。