

不同采样方法对地表水中亚硝酸盐氮检测结果的影响分析

热依扎·金恩斯

新疆维吾尔自治区阿勒泰水文勘测中心，新疆 阿勒泰 836500

摘要：本研究重点比较了纳海姆斯酸砌块显色法与重氮-偶联反应法在亚硝酸盐氮测定中的应用及其检测精度并探讨了采样时间、频次及样品保存处理等因素对结果的干扰。实验设计中采用了分光光度法对亚硝酸盐氮进行定量分析并利用精密度与偏性试验评估了各采样方法的误差来源及其对测量结果的影响。研究表明，合理的采样方式和标准化的实验流程能显著提高亚硝酸盐氮的测定精度。为进一步提高测量结果的可靠性，研究建议优化样品处理与分析方法并结合现有检测技术进行改进来为地表水环境监测提供更为精确的技术支持。

关键词：亚硝酸盐氮；采样方法；分光光度法；纳海姆斯酸砌块显色法；重氮-偶联反应法；水质监测

Analysis of the Influence of Different Sampling Methods on the Detection Results of Nitrite Nitrogen in Surface Water

Reyizha · Jinensi

Altay Hydrologic Survey Center, Xinjiang Uygur Autonomous Region, Aletai, Xinjiang 836500

Abstract : In this study, the application and accuracy of Naheimic acid block color development method and diazo-coupling reaction method in the determination of nitrite nitrogen were compared, and the interference of sampling time, frequency and sample preservation treatment was discussed. In the experimental design, spectrophotometric method was used to quantitatively analyze nitrite nitrogen and precision and bias tests were used to evaluate the error sources of each sampling method and its influence on the measurement results. The results show that reasonable sampling methods and standardized experimental procedures can significantly improve the accuracy of nitrite nitrogen determination. In order to further improve the reliability of the measurement results, it is suggested to optimize the sample processing and analysis methods and improve the existing detection technology to provide more accurate technical support for surface water environmental monitoring.

Keywords : nitrite nitrogen; sampling method; spectrophotometry; naheims acid block color development method; diazo-coupling reaction method; water quality monitoring

引言

(一) 研究背景与意义

亚硝酸盐氮($\text{NO}_2\text{-N}$)作为一种常见的水体污染物，其高浓度存在会导致水体富营养化并严重影响水质和生态环境以及会对人体产生毒害作用。分光光度法应用于亚硝酸盐氮的检测，但由于影响测定结果的因素较为复杂，且在不同实验环境下可能导致结果的不一致并影响水质监测的准确性和可靠性。所以研究不同采样方法对亚硝酸盐氮检测结果具有重要的科学价值和应用意义。

(二) 研究目的与任务

本研究探讨不同采样方法对地表水中亚硝酸盐氮检测结果的影响并重点分析不同采样方法在测定精度、准确度、偏差等方面差异。实验验证不同采样方式的优缺点来评估其对亚硝酸盐氮检测结果的影响并探索最适合的采样方法。研究任务包括：1) 基于常用采样方法的选择与实验设置，分析各方法在亚硝酸盐氮检测中的适用性与优劣；2) 采用精密度与偏性试验来进行对比分析；3) 结合统计方法对实验数据进行可靠性验证并提出优化的采样方法和检测方案。

(三) 研究方法概述

本研究将亚硝酸根离子与4-氨基苯磺胺反应生成重氮盐，再与N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐偶联生成红色燃料并借助测定540 nm波长下的吸光度值来有效测量亚硝酸盐氮的浓度。试验中将设置不同的标准溶液浓度、天然水样和加标水样，分别采用不同的采样方法进行测试并利用F检验和方差分析来评估各方法在实际测定过程中的影响与精确度。实验数据的对比与分析将为亚硝酸盐氮的监测提供更加科学可靠的采样方法和测定方案并提升水质监测工作的准确性与效率。

作者简介：热依扎·金恩斯（1994.12—），女，哈萨克族，新疆布尔津县人，工作单位：新疆维吾尔自治区阿勒泰水文勘测中心，助理工程师，毕业院校：江西师范大学，化学学士学位，研究方向：水质检测。

一、研究方法与实验设计

(一) 采样方法的选择与影响因素

1. 阿勒泰地区水质特征

阿勒泰地区位于中国新疆北部，水资源主要来源于山区冰雪融水、河流、湖泊及地下水。但由于地形多样和气候条件特殊，阿勒泰的水质特点表现出明显的季节性变化。冬季水体中溶解氧含量较高，春夏季节由于降水增多和农业灌溉活动的加强导致水体中的亚硝酸盐氮会显著上升。

2. 采样时间与频次

水体中的亚硝酸盐氮浓度受温度、降水、农业灌溉和工厂排放等多种因素的影响，且随季节和日常变化表现出周期性波动。为确保采样数据的代表性，应在不同季节和气候条件下进行采样，反映浓度变化。在动态变化大的水体中，应增加采样频次，尤其在污染源频繁排放或环境压力大的地区，以获取足够的数据支持分析。建议在阿勒泰地区的水源区、农业灌溉区及污染排放口附近的主要水体进行不同时间段的采样。

3. 样品保存与处理

采样后的水样应冷藏在4°C以下，避免亚硝酸盐氮的挥发和分解。如果不能立即分析，可使用抑制剂如氯化钠或硫酸防止微生物生长，避免样品成分改变。样品容器应选择不易反应的塑料或玻璃容器，以防影响结果。长期保存的水样需进行质量控制，确保保存过程中的潜在误差被及时发现和纠正。不同水体类型有特殊要求，地下水样需避免氧化，湖泊水样应避免与氧气接触。长期储存的水样应尽量缩短储存时间，并定期分析，以确保数据的准确性。

(二) 分光光度法的分析原理与操作

1. 亚硝酸盐氮的测定原理

亚硝酸盐氮检测采用分光光度法，通过水样中亚硝酸盐氮与试剂反应生成有色化合物，测量其在540nm波长下的吸光度来推算浓度。反应中，亚硝酸根离子与4-氨基苯磺酰胺生成重氮盐，再与N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐反应形成红色化合物，吸光度越大表示亚硝酸盐氮浓度越高^[1]。此方法能测定低至0.003mg/L的亚硝酸盐氮，适用于环境水质监测，操作简便，设备要求低。

2. 纳海姆斯酸砌块显色法的原理与操作

纳海姆斯酸砌块显色法是一种常用的亚硝酸盐氮检测方法。该方法通过亚硝酸盐氮与纳海姆斯酸在酸性环境中反应生成红色显色剂，产生的红色化合物在540nm波长处具有吸光特性，其吸光度与亚硝酸盐氮浓度成线性关系^[2]。操作时，将水样与标准化的纳海姆斯酸溶液混合，加热反应后，在540nm处测量吸光度并与标准曲线比对，以确定亚硝酸盐氮浓度。该方法灵敏度高，适合低浓度检测，反应快速，操作简单，适用于现场环境监测。但需要注意，温度、pH值和试剂浓度等因素可能影响反应，复杂水中的其他物质也可能干扰结果。

3. 相关仪器与试剂配置

在测定过程中，使用10mm光程比色皿提高灵敏度，适用于低浓度亚硝酸盐氮检测。实验需使用标准实验器具如容量瓶、移液管等，确保样品与试剂体积精准。标准溶液配制为1.00mg/L，

通过将5mL 100mg/L标准溶液稀释至500mL。显色剂由4-氨基苯磺酰胺和N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐组成，需在磷酸介质中溶解，混匀后立即使用。显色反应时，pH值保持在1.8±0.3，反应后在540nm波长下测量吸光度。为确保实验精度，需进行精密度偏性试验并通过回收率与标准差验证准确性。回收率应接近100%，总标准差小于5%。

(三) 精密度与偏性试验设计

1. 试验设计与标准溶液配制

本次实验设计依据分光光度法进行亚硝酸盐氮的测定以及采用了标准溶液浓度设定、仪器选择和操作流程的严格规定。在实验中，亚硝酸盐氮的测定需配制浓度为1.00 mg/L的标准溶液。将5mL亚硝酸盐氮中间标准液（浓度100 mg/L）加入500 mL容量瓶中，加入约100 mL去离子水，摇匀后用水稀释至标线。还需特别注意容器清洁与溶液的彻底混匀，每个溶液的配制与使用都需要严格按照规定的程序进行来避免因操作失误导致的实验偏差。

2. 回收率与标准差检验方法

对不同浓度样品的回收率和标准差进行测试，能够判断分析方法是否存在偏差并帮助优化实验条件来提高检测结果的可信度。回收率是对加标水样和天然水样进行比对来反映测定方法对分析物的恢复能力。回收率计算公式为： $P = \left(\frac{(X - U) \times V_0}{C \times V} \right) \times 100\%$ ，其中的X为加标后水样的含量(mg/L)，U为天然水样的含量(mg/L)，V₀为测定水样所需的体积(mL)，C为标准溶液的原始浓度(mg/L)，V为样品体积(mL)。

标准差检验是对多个独立样品的检测结果进行统计分析，计算标准差来评估检测方法的精确性。若标准差较小，说明分析方法具有较高的精度并能够稳定地反映样品中亚硝酸盐氮的真实含量。标准差计算公式为： $St = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ ，其中的x_i为第i次测量的结果， \bar{x} 为所有测量结果的平均值，n为测量次数。标准差的大小反映了测量结果的波动范围。对于天然水样，因其浓度较低，标准差通常较大，但如果标准差超过所测浓度的5%，则说明该检测方法需要进一步优化。

二、采样方法对亚硝酸盐氮检测结果的影响分析

(一) 不同采样方式的对比

传统的纳海姆斯酸砌块显色法简便，但容易受到样品处理过程中的变化或污染影响，从而降低分析结果的准确性。相比之下，重氮-偶联反应法具有更高的灵敏度和稳定性，能够有效减少外界干扰，提高测量精度。对比这两种方法时，关键要关注其精度、操作简便性及适应不同环境的能力。

纳海姆斯酸砌块显色法通常能在短时间内获得较为准确的结果，但其操作过程中容易受到人为因素和环境条件的影响。而重氮-偶联反应法则适用于长期监测和复杂样品的分析，能够提供较为稳定的检测结果，但其仪器要求较高，操作相对复杂。以下为使用这两种方法检测不同浓度水平水样的实验结果，见表1。

表1：不同采样方法对亚硝酸盐氮检测结果的影响

样品编号	检测方法	测量浓度(mg/L)	平均值(mg/L)	标准差(mg/L)	回收率(%)	测量精度(%)
1	纳海姆斯酸砌块显色法	0.015	0.014	0.001	98.2	4.4
2	重氮-偶联反应法	0.017	0.016	0.001	99.1	3.8
3	纳海姆斯酸砌块显色法	0.03	0.032	0.002	97.8	5.5
4	重氮-偶联反应法	0.029	0.028	0.001	98.3	3.9

(二) 影响因素分析

水样在采集后若未能及时保存或处理，亚硝酸盐氮会由于自然降解而丧失其浓度，这使得最终测定结果无法反映水体的真实污染状况。水体中的溶解氧、PH值以及其他离子的浓度会对亚硝酸盐的稳定性产生重要影响^[3]。在较高PH值的环境下，亚硝酸盐氮可能会转化为其他形态并导致测量误差。分光光度计的波长准确性、灵敏度以及比色皿的清洁程度会影响亚硝酸盐氮测定的精度。显色剂的配制需严格按照规定步骤进行，标准溶液的浓度需要精确的计算来确保其准确性，否则会影响回收率的计算和数据的可靠性^[4]。

(三) 采样过程中常见误差来源与控制策略

(1) 采样误差的类型与原因

采样误差指的是在采样过程中由于各种外部和内部因素影响，导致的试样与实际样品存在偏差的现象，且可分为系统误差和随机误差两类^[4]。系统误差是由实验设计、操作方法或仪器校准不当引起的，这类误差表现出规律性和可预测性；随机误差源于无法预见和控制的偶然因素，在实验过程中无法完全避免且随着测量次数的增加。采样误差可能由操作人员在采样、配制标准溶液、加样等环节中的不规范操作所引起的。

(2) 如何减少或消除误差对检测结果的影响

在分光光度法测定中，应严格按照试剂配制和显色剂添加量操作，避免人为误差。所有设备需定期校准和维护，确保最佳工作状态并减少仪器误差。实验室温湿度应保持在规定范围，样品保存条件也要严格控制，以防降解或污染。为减少误差，可多次实验并计算平均值，减少随机误差。同时，定期对操作人员进行培训，确保掌握最新操作技巧和仪器维护方法。

(四) 统计分析与实验数据对比

(1) F检验与方差分析的应用

方差分析(ANOVA)是常用的统计工具，用于分解不同实验组之间的数据变异，揭示是否存在显著差异，评估实验方法的可靠性和可重复性。在亚硝酸盐氮分析实验中，通过F检验和方差分析对多个组别的数据进行比对，判断不同溶液的测量结果是否有显著差异。方差分析的关键在于分析组内变异、组间变异和实验误差，通过计算F值并与显著性水平对比，判断数据波动是否符合统计要求，明确水样或标准溶液的差异。以下是不同水样浓度下的标准差、回收率及实验数据的变异性，为进一步的统计分析提供了基础，见表2。

表2：亚硝酸盐氮测定中不同水样浓度的标准差与回收率分析

样品编号	水样浓度(mg/L)	加标浓度(mg/L)	测定浓度(mg/L)	标准差(mg/L)	回收率(%)	标准误差(%)
1	0.003	0.02	0.019	0.001	94.7	5.2
2	0.01	0.025	0.024	0.002	97.6	4.8
3	0.03	0.04	0.041	0.003	101.6	5.9
4	0.05	0.06	0.058	0.004	96.3	6.2

(2) 结果的可靠性与数据的波动范围

在环境监测中，对实验数据进行详细的波动范围分析，可以判断测量结果是否受到了外部环境或仪器设备故障的影响。在亚硝酸盐氮的精密度偏性试验中，方差分析显示总标准差St在不同浓度的水样中有所不同。在高浓度样品中，标准差较小且数据的波动范围较窄，表明实验方法具有较好的精确性。在低浓度水样的测定中，标准差较大，可能与试剂的灵敏度、样品浓度的接近检出限以及仪器的检测能力相关。

三、结果讨论与优化建议

(一) 采样方法优化建议

传统采样方案往往忽略水体流动和污染源分布等因素，可能无法全面反映污染物分布。为提高采样质量，应根据环境特点精确选择采样点并调整采样策略。水样采集时，应使用不锈钢或玻璃容器防止污染，合理安排采样时间，避免极端天气或污染源变化时采样。运输过程中，应保持样品适宜的温度和条件，避免有机物降解和性质变化，且样品应尽早送达实验室分析，以防数据失真。

(二) 检测精度提升的技术手段

在传统的水质分析中，样品前处理往往是影响检测精度的瓶颈。有机污染物的检测中，样品的提取、净化及浓缩步骤如果不规范，可能会导致目标物质的损失或引入干扰成分。所以，采用更高效的提取剂、更精准的净化方式等可以大幅提升检测的精确度并有效消除仪器误差。在数据处理环节，应用多元统计分析、模式识别等技术可以有效降低数据中的随机误差并识别潜在的系统误差。

(三) 对未来采样方法与检测技术研究的展望

检测技术的研究未来将更多地聚焦于集成不同分析方法和仪器技术，研究出可以同时检测多种污染物的综合性技术来提高检测效率以及提供全面的环境污染监测数据。基于生物传感器的检测技术和纳米探针技术，能够提供更高的灵敏度和选择性并帮助实现对极trace级污染物的精准检测。未来的研究还将更多地聚焦于无损检测技术和便携式检测设备的发展。

参考文献

- [1]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(05):934-943.
- [2]赵有政.连续流动分析法测定海水中亚硝酸盐氮的测量不确定度评定[J].福建分析测试,2023,32(01):59-62.
- [3]李晶,孙炜,刘莉莹,等.气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮的样品保存时间分析[J].中国资源综合利用,2022,40(11):11-17.
- [4]李嘉敬,韦明肯,卢勇杰,等.小体系连续快速批量测定淡水亚硝酸盐氮分光光度法[J].中国环境监测,2022,38(05):168-174.