

文章编号: 0254 - 5357(2011)05 - 0550 - 05

## 盐酸浸取 - 次溴酸盐氧化法测定海洋沉积物中的氨氮

李学刚, 宋金明\*, 袁华茂, 李 宁

(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 氨氮是海洋沉积物中氮的最主要存在形式之一, 是海洋沉积物 - 海水界面间物质交换最为活跃的部分。当前通常利用 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 或 KCl 等中性溶剂浸取沉积物中氨氮的方法, 仅仅是测定其中的部分氨氮。本文先用 0.1 mol/L 盐酸将沉积物中的氨氮较为充分地浸取出来, 然后用次溴酸盐氧化法测定氨氮。在大量实验的基础上, 确定了最佳分析条件, 包括次溴酸溶液的碱度及其浓度、显色剂磺胺的用量和显色酸度, 获得了较高的精密度和准确度。确立的方法可以较为全面地提取出沉积物中的氨氮, 适用于海洋沉积物中氨氮的测定。

**关键词:** 氨氮; 海洋沉积物; 盐酸浸取; 次溴酸盐氧化法

## Determination of Ammonia-Nitrogen in Marine Sediments by Hypo-bromate Oxidation with Hydrochloric Acid Extraction

LI Xue-gang, SONG Jin-ming\*, YUAN Hua-mao, LI Ning

(Key Laboratory of Marine Geology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Ammonia-N is one of the important compositions of marine sediment and the most active component at the sediment-water interface. The routine method uses NaCl, MgCl or KCl and other neutral solvents as extractants. However, only part of ammonia-N in sediments can be determined by this method. A new method to determine ammonia-N in sediment is presented in this paper. Ammonia-N in sediment was extracted by the 0.1 mol/L HCl, then determined by hypo-bromate oxidation. Based on a large number of experiments, the optimal measurement conditions were selected, which included hypo-bromic acid concentration, NaOH concentration in hypo-bromic acid solution, acidity for chromogenic reaction and dosage for sulfanilamide. Almost all of the ammonia-N in marine sediments can be extracted by this new method with better precision and accuracy than alternative methods.

**Key words:** ammonia-nitrogen; marine sediments; hydrochloric acid extraction; hypobromite oxidation method

氮的存在形态直接影响其参与海洋生物地球化学循环的进程和途径, 以及对氮循环的贡献大小, 因此, 对氮形态的研究是研究沉积物中氮的生物地球化学循环的前提。海洋沉积物中氮的存在形态可分为无机氮

和有机氮, 而无机氮又可分为  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。一般来说, 沉积物中的无机氮在沉积物与上覆水体物质交换过程中最活跃, 而有机氮与沉积物中无机氮和海水中的无机氮有着密切的关系<sup>[1-2]</sup>。

收稿日期: 2010 - 12 - 17; 接受日期: 2011 - 03 - 04

基金项目: 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室开放基金(MASEG200606); 国家基金委“创新研究群体科学基金”(40821004); 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2007CB407305)

作者简介: 李学刚, 副研究员, 主要从事海洋化学研究。E-mail: lixuegang@qdio.ac.cn。

通讯作者: 宋金明, 研究员, 主要从事海洋化学研究。E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn。

沉积物中的有机氮经过一系列的矿化作用过程转化为无机形态,而最终通过沉积物-海水界面交换参与氮的生物地球化学循环<sup>[3-11]</sup>。在气候温和的浅海海域,沉积物-海水界面间溶解无机氮的交换通量可提供浮游植物生长所需氮的30%~80%<sup>[12]</sup>。在法国Lion海湾,每年从沉积物中释放的溶解无机氮可达Rhône河流输入氮的20%~34%,能提供该海湾初级生产力所需氮的4%~8%,对初级生产力具有补充和调节作用<sup>[13]</sup>。中国渤海沉积物中的氮能提供初级生产力所需氮的26.7%,对初级生产力具有重要贡献<sup>[14]</sup>。

作为最主要的氮的存在形式之一,氨氮在海洋生态系统中起着双重作用。一方面,氨氮是海洋浮游植物生长的最主要氮源。在浮游植物可利用的各种氮形式中,氨氮是最优先利用的形式,水体中氨氮含量不足会限制浮游植物生长;另一方面,水体中氨氮含量过高则会对水体中的生物产生毒害作用<sup>[15-18]</sup>。根据王文琪等<sup>[19]</sup>的研究,当水体中氨氮含量达到13.49 mg/L时,可引起菲律宾蛤仔在24 h内死亡5%,当水体中氨氮含量更高时,菲律宾蛤仔的死亡率更高。因此,对生态系统中氨氮含量的监测一直是近年来海洋环境监测的重点。如何更快、更准确地测定生态系统中的氨氮是海洋环境监测方法研究的热点。

当前对海洋生态系统中氨氮的研究大多集中于水体环境<sup>[20-21]</sup>,这是因为水体中氨氮的测定方法比较成熟,而对作为水体中重要源与汇的沉积物中的氨氮研究并不深入,其中一个重要的原因是测定沉积物中氨氮的方法很不完善。目前,对沉积物中氮的测定最多的是总氮。而沉积物中的氮包括无机氮和有机氮,虽然沉积物中的无机氮( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ )仅占总氮的一部分(绝大多数海域 $< 50\%$ ),但由于沉积物与上覆水体物质交换过程中最活跃的氮就是这部分无机氮,沉积物中的无机氮和海水中的无机氮有着密切的关系<sup>[22-23]</sup>。如果仅研究沉积物中总氮将无法突出无机氮在沉积物-海水间氮交换的重要性,同时也无法弄清沉积物-海水间氮的交换过程。为研究沉积物海水间氮的交换过程,一些学者利用NaCl、 $\text{MgCl}_2$ 或KCl等中性溶剂浸取沉积物,以获得沉积物中的氨氮,如骆少勇等<sup>[24]</sup>用2 mol/L KCl溶液浸取测定沉积物中的氨氮。本文在合适条件下用0.1 mol/L HCl可将海洋沉积物中的氨氮较为充分地浸取出来。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

紫外可见分光光度计(美国Agilent公司)。

氨标准溶液(10.0 mg/L,以N计)。

NaOH溶液(400 g/L)。

$\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 储备溶液(含2.8 g/L  $\text{KBrO}_3$ 和20 g/L KBr)。

NaBrO溶液:取1.0 mL  $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 储备溶液于250 mL聚乙烯瓶中,加49 mL水和3.0 mL 50%(体积分数)的HCl,盖紧摇匀,置于暗处。5 min后加入50 mL NaOH溶液,混匀。

磺胺溶液(2 g/L),盐酸萘乙二胺溶液(1.0 g/L),HCl(0.1 mol/L)。

所用试剂均为分析纯,均用无氨水配制。

### 1.2 测定方法

准确称取1.000 g在60℃下烘干的未经研磨的海洋沉积物样品于100 mL塑料离心管中,加入25 mL 0.1 mol/L HCl,振荡2 h,在4000 r/min转速下离心5 min,然后分取5 mL上清液于25 mL比色管中,加入4 mL NaBrO溶液,混匀,放置30 min。再加5 mL磺胺溶液并稀释至刻度,混匀,放置5 min。加1 mL盐酸萘乙二胺溶液,混匀,放置15 min。在波长543 nm处测量吸光度并计算氨氮的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物中氨氮的提取

稳定、完全地将沉积物中的氨氮提取出来是正确测定沉积物中氨氮的前提。沉积物中的氨氮主要是各种形式的氨盐。理论上,这些氨盐都可以溶于水。根据这一原理,许多学者用中性溶液(如NaCl溶液、 $\text{MgCl}_2$ 溶液或KCl溶液)作为浸取液。结合本课题组的前期研究工作<sup>[25]</sup>,为验证不同溶剂对沉积物中氨氮的提取情况,选用1 mol/L  $\text{MgCl}_2$ 溶液和0.1 mol/L HCl连续浸取沉积物,并与用0.1 mol/L HCl直接浸取沉积物所获得的结果进行对比(表1),发现用中性溶液只能将沉积物中的部分氨氮浸取出来,而用0.1 mol/L HCl可将沉积物中的氨氮较为完全浸取出来。

### 2.2 沉积物中氨氮的测定条件

由于沉积物浸取液的成分比较复杂,为减少氨氮测定过程中的干扰,本文选择用次溴酸盐氧化法测定沉积物的氨氮,即在碱性介质中次溴酸盐将氨氧化为

亚硝酸盐,然后以重氮-偶氮光度法测定亚硝酸盐氮的总量,扣除原有亚硝酸盐氮的浓度,得到氨氮的浓度。并通过测定 0.4 mg/L 或 0.6 mg/L 氨标准溶液确定了沉积物中氨氮测定的最佳次溴酸溶液的碱度、浓度以及显色剂用量和显色酸度等条件。

表 1 沉积物中氨氮的含量

Table 1 The contents of ammonia in sediments

样品编号	$w(\text{氨氮})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
	MgCl <sub>2</sub> 溶液和 HCl 连续浸取		直接用 HCl 浸取
	MgCl <sub>2</sub> 浸取	HCl 浸取	
1	14.7	2.40	16.95
2	1.21	11.2	12.36
3	2.54	8.10	10.54
4	17.4	6.75	24.01
5	8.14	4.3	12.46
6	10.9	3.36	14.22
7	2.91	5.84	8.74
8	3.27	5.67	8.98
9	4.88	3.76	8.54
10	34.9	3.86	38.61

2.2.1 次溴酸的碱度

用 NaOH 溶液调节碱度,分别配制碱度为 5%、10%、20%、30%、40% 的次溴酸,分取 4 mL 加入 25 mL 样品中,氧化 30 min,然后加入不同体积的磺胺溶液(加入量要保证显色溶液为酸性)和 1 mL 盐酸萘乙二胺,显色 15 min 后测定溶液的吸光度。从对 0.4 mg/L 氨标准溶液的测定结果来看(图 1),次溴酸中 NaOH 的含量只要超过 10% 就可将样品中的氨氮较完全地转化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>。

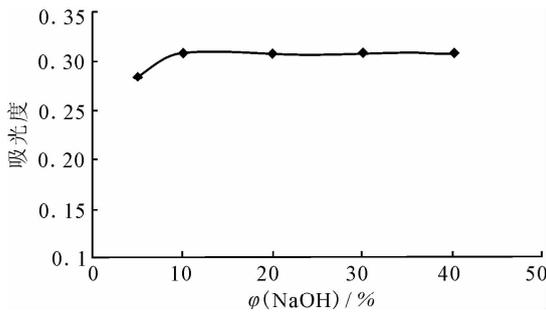


图 1 次溴酸碱度的影响

Fig. 1 Effect of alkalinity of hypobromous acid solution

2.2.2 次溴酸的浓度

分取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.75、1.0 mL 溴酸钾

-溴化钾储备溶液(含 KBrO<sub>3</sub> 2.8 g/L, KBr 20 g/L)分别配制成 25 mL 碱度为 20% (用 NaOH 调节碱度)的次溴酸。分别以此溶液为氧化剂氧化 0.6 mg/L 氨标准溶液,结果见图 2。当溴酸钾-溴化钾混合溶液用量超过 0.3 mL 时,由于形成次溴酸的浓度过高,使得所形成的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 进一步氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,导致测定结果偏低。

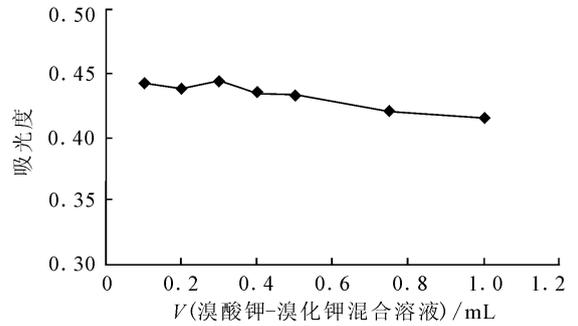


图 2 次溴酸浓度的影响

Fig. 2 Effect of hypobromous acid concentration

2.2.3 显色的酸度

在所有操作相同的情况下,仅使 0.6 mg/L 氨标准溶液样品的显色酸度为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00 mol/L HCl,发现酸度对显色的影响比较显著。随着酸度的增加,溶液的吸光度也不断增加,但当溶液中 H<sup>+</sup> 的浓度超过 0.1 mol/L 时,溶液吸光度增加的幅度不大(图 3)。虽然如此,在样品测定过程中应当保持测定样品和标准溶液的酸度完全一致。

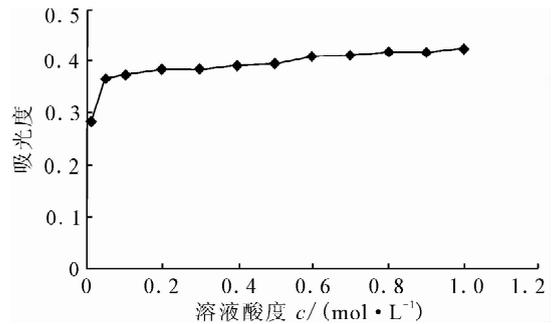


图 3 显色酸度的影响

Fig. 3 Effect of acidity in chromogenic reaction

2.2.4 磺胺的用量

在所有操作相同的情况下,仅改变显色所用磺胺

的用量,以考察磺胺用量对测定结果的影响。在0.6 mg/L 氨标准溶液中加入不同体积的2 g/L 磺胺溶液,图4结果表明,当磺胺用量不足5 mL 时对测定结果的影响较大。应根据所配制磺胺溶液的浓度来调整添加磺胺的体积,以保证测定结果的准确性。

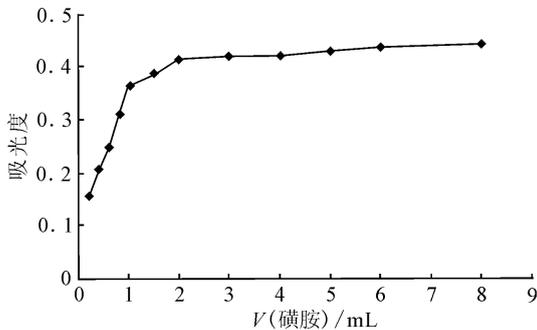


图4 磺胺用量的影响

Fig. 4 Effect of sulfanilamide dosage

### 2.3 方法精密度和检出限

为了检验方法的精密度,对同一份样品分别进行12次平行处理和测定,对测定结果进行统计分析,测量结果的相对标准偏差(RSD)小于2%(见表2),表明本方法的精密度较高。该方法检出限为0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,与国标GBT 123.4—2007中次溴酸盐氧化法测定海水中铵盐的检出限相当。

表2 方法精密度

Table 2 Precision tests of the method

样品	$w(\text{氨氮})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				RSD/%
	本法分次测定值				
	平均值				
1	8.74	8.96	8.45	8.69	1.80
	8.92	8.79	8.62	8.68	
	8.74	8.56	8.58	8.91	
2	12.46	12.28	12.71	12.76	1.31
	12.53	12.41	12.34	12.38	
	12.57	12.46	12.65	12.26	

### 3 结语

本研究确立了沉积物中氨氮测定的最佳方法,即先用0.1 mol/L HCl 将沉积物中的氨氮较为全面地提取出来,然后用次溴酸盐氧化法测定。虽然次溴酸的碱度、浓度以及显色剂用量和显色酸度对测定结果有较大影响,但选取合适的条件可以获得较高的精密度和准确度。

### 4 参考文献

- [1] 宋金明. 中国近海沉积物-海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997: 1-222.
- [2] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科技出版社, 2004: 1-222.
- [3] Li X G, Song J M, Yuan H M, Dai J C, Li N. Biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in Jiaozhou Bay sediments[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2007, 25(2): 157-165.
- [4] 宋金明, 马红波, 李学刚, 袁华茂, 李宁. 渤海南部海域沉积物中吸附态无机氮的地球化学特征[J]. *海洋与湖沼*, 2004, 35(4): 315-322.
- [5] 宋金明, 李学刚, 邵君波, 贺志鹏, 张乃星. 南黄海沉积物中氮、磷的生物地球化学行为[J]. *海洋与湖沼*, 2006, 37(4): 370-376.
- [6] Laursen A E, Seitzinger S P. The role of denitrification in nitrogen removal and carbon mineralization in Mid-Atlantic Bight sediments[J]. *Continental Shelf Research*, 2002, 22: 1397-1416.
- [7] Friedrich J, Dinkel F C, Friedl G. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the North-Western Black Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, 54: 369-383.
- [8] Brunnegard J, Grandel S, Stahl H. Nitrogen cycling in deep-sea sediments of the Porcupine Abyssal Plain, NE Atlantic[J]. *Progress in Oceanography*, 2004, 63: 159-181.
- [9] 孙云明, 宋金明. 海洋沉积物-海水界面附近氮、磷、硅的生物地球化学[J]. *地质论评*, 2001, 47(5): 527-534.
- [10] Bolaek J, Graca B. Ammonia Nitrogen at the water-sediment interface in Puck Bay (Baltic Sea)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 43(6): 767-779.
- [11] Konovalov S K, Ivanov L I, Samodurov A S. Fluxes and budget of sulphide and ammonia in the Black Sea anoxic layer[J]. *Journal of Marine Systems*, 2001, 31(1-3): 203-216.
- [12] Kemp W M, Boynton W R. Benthic-pelagic interactions: Nutrients and oxygen dynamics[M]// *Oxygen dynamics in the Chesapeake Bay: A synthesis of recent research*. Smith D E, Leffler M, Mackiernan G, Eds. College Park, 1992: 149-222.
- [13] Denis L, Grenz C, Alliot, Rodier M. Temporal variability in dissolved inorganic nitrogen fluxes at the sediment-water interface and related annual budget on a continental shelf (NW Mediterranean)[J]. *Oceanologica Acta*, 2001, 24: 85-97.

- [14] 马红波,宋金明,吕晓霞,袁华茂. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J]. 地球化学,2003, 32(1): 48-54.
- [15] Burgess R M, Pelletier M C, Ho K T, Serbst J R, Ryba S A, Kuhn A, Perron M M, Raczewski P, Cantwell M G. Removal of ammonia toxicity in marine sediment TIEs: A comparison of *Ulva lactuca*, zeolite and aeration methods [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(5): 607-618.
- [16] Phillips B M, Anderson B S, Hunt J W. Measurement and distribution of interstitial and overlying water ammonia and hydrogen sulfide in sediment toxicity tests [J]. *Marine Environmental Research*, 1997, 44(2): 117-126.
- [17] Losso C, Novelli A A, Picone M, Marchetto D, Pantani C, Ghetti P F, Ghirardini A V. Potential role of sulfide and ammonia as confounding factors in elutriate toxicity bioassays with early life stages of sea urchins and bivalves [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 66(2): 252-257.
- [18] Miranda-Filho K C, Pinho G L L, Wasielesky W, Bianchini A. Long-term ammonia toxicity to the pink-shrimp *Farfantepenaeus paulensis* [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2009, 150(3): 377-382.
- [19] 王文琪,姜令绪,杨宁,李建,王仁杰. 氨氮对菲律宾蛤仔免疫力的影响[J]. 海洋科学,2007, 31(1): 23-27.
- [20] Kramer H A, Moed J R, Haan H. Nitrogen analyses in eutrophic, alkaline and peaty waters: A comparison of different methods to analyse ammonia-nitrogen [J]. *Water Research*, 1990, 24(2): 221-224.
- [21] 徐青,吴怡,廖梦霞,邓天龙. 水环境中氮磷形态分析方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 137-140.
- [22] Batley G E, Simpson S L. Development of guidelines for ammonia in estuarine and marine water systems [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(10): 1472-1476.
- [23] Song J M. Biogeochemical processes of biogenic elements in the China marginal seas [M]. Hangzhou: Springer-Verlag GmbH & Zhejiang University Press, 2009: 1-662.
- [24] 骆少勇,刘星,亓春英. 滇池现代沉积物氨氮及磁化率研究[J]. 昆明理工大学学报:理工版,2005,30(5): 1-5.
- [25] 李学刚,宋金明,牛丽凤,袁华茂,李宁,戴纪翠. 近海沉积物中氮磷的同时测定及其在胶州湾沉积物中的应用[J]. 岩矿测试,2007, 26(2): 87-92.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

### 《冶金分析》2012年征订启事

国内统一刊号: CN11-2030/TF

邮发代号: 82-157

国际刊名代码 CODEN: YEFEET

国际标准刊号: ISSN1000-7571

国外代号: 1579M

广告经营许可证: 京海工商广字第 8024 号

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司(钢铁研究总院)和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自1981年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》在20世纪90年代初期就为美国工程索引EI数据库收录,目前被美国《化学文摘》、美国《化学文摘》2009年引文频次最高的1000种期刊表(即千刊表)、美国《剑桥科学文摘》、《日本科学技术振兴机构数据库》、英国《皇家化学学会系列文摘》之《质谱学通讯(增补)》、荷兰《文摘与引文数据库》、美国《乌利希期刊指南》等国际检索系统收录。同时,《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会(ICASI)的支持下,一批国外知名专家担任本刊编委。本刊将致力于以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

《冶金分析》为月刊,大16开,单期页码为80页,定价15.00元,全年12期,180.00元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

地址:北京海淀区学院南路76号(邮编:100081)

网址: <http://journal.yejinfenxi.cn> 电话/传真: 010-62182398/8330/1064

E-mail: [yjfx@analysis.org.cn](mailto:yjfx@analysis.org.cn); [yejinfenxi@ncschina.com](mailto:yejinfenxi@ncschina.com)