



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112666245 B

(45) 授权公告日 2024.01.09

(21) 申请号 202011506585.6	CN 103492059 A, 2014.01.01
(22) 申请日 2020.12.18	CN 104014259 A, 2014.09.03
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112666245 A	CN 105431724 A, 2016.03.23
(43) 申请公布日 2021.04.16	CN 106552518 A, 2017.04.05
(73) 专利权人 中国科学院地球环境研究所 地址 710086 陕西省西安市雁塔区雁翔路 97号	CN 107020017 A, 2017.08.08
(72) 发明人 胡婧 宗雨寒 庄志 黎焦焦 刘卫国	CN 108939937 A, 2018.12.07
(74) 专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务 所 61216 专利代理师 王孝明	CN 110201559 A, 2019.09.06
(51) Int. Cl.	CN 111558302 A, 2020.08.21
G01N 27/62 (2021.01)	CN 111793984 A, 2020.10.20
G01N 31/00 (2006.01)	US 2007175818 A1, 2007.08.02
B01J 20/26 (2006.01)	US 2018043298 A1, 2018.02.15
B01J 20/28 (2006.01)	US 4525374 A, 1985.06.25
B01J 20/30 (2006.01)	WO 9009230 A1, 1990.08.23
(56) 对比文件	WO 2012016624 A1, 2012.02.09
CN 111330462 A, 2020.06.26	CN 109277086 A, 2019.01.29
CN 204384984 U, 2015.06.10	CN 108680697 A, 2018.10.19
CN 101544838 A, 2009.09.30	CN 106501401 A, 2017.03.15
CN 102120147 A, 2011.07.13	Po-Ju Lin et al..Prevention of surfactant wetting with agarose hydrogel layer for direct contact membrane distillation used in dyeing wastewater treatment.《Journal of Membrane Science》 .2014,第475卷第511-520页.
CN 102649028 A, 2012.08.29	刘建等.胺接枝螯合絮凝剂的制备及其除铅 性能研究.《应用化工》.2010,第39卷(第03期), 第309-313页. (续)
CN 103372378 A, 2013.10.30	审查员 李重阳
	权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

天然水中铵态氮吸附包的制备方法及其同位素的检测方法

(57) 摘要

本发明公开了一种天然水中铵态氮吸附包的制备方法,包括步骤一,取高分子滤膜,并加入TEOA-PAM-Gel凝胶浸泡得到混合凝胶滤膜;步骤二,将混合凝胶滤膜在密闭条件下通入惰性气体后干燥后得到疏水膜;步骤三,取玻璃纤维滤膜放置在疏水膜上,所述玻璃纤维滤膜的体积小于

疏水膜的体积,向玻璃纤维滤膜上滴加酸溶液,另取一步骤二中得到的疏水膜覆盖在加入酸溶液的玻璃纤维滤膜表面,得到吸附包,本发明的制备方法制得的吸附包,与现有采用玻璃纤维滤膜的相比,增强了氨气的吸附性,天然水中铵态氮回收率可达到96%,且铵态氮测定值的准确度和精密度高,实验条件可靠操作简洁。

CN 112666245 B

[接上页]

(56) 对比文件

胡婧等. 扩散法—EA-IRMS测定天然水体铵态氮同位素实验条件研究.《矿物岩石地球化学通报》.2010,第29卷(第01期),第31-37页.

胡婧等. 扩散法—EA-IRMS测定天然水体铵态氮同位素实验条件研究.《矿物岩石地球化学通报》.2010,第29卷(第01期),第31-37页.

温腾等. 微扩散法测定铵态氮、硝态氮的 ^{15}N 稳定同位素研究综述.《土壤》.2016,第48卷(第04期),第634-640页.

王丽丽等. 水体中硝酸盐氮同位素分析预处理

方法研究现状.《环境科学与管理》.2011,第36卷(第09期),第54-58页.

孙建飞等. ^{15}N 标记土壤连续培养过程中扩散法测定无机氮同位素方法改进.《生态学杂志》.2014,第33卷(第9期),

R.M.Holmes.Measuring $^{15}\text{N-NH}_4^+$ in marine,estuarine and fresh waters: Anadaptation of the ammonia diffusion method for samples with low ammonium concentrations.《Marine Chemistry》.1998,第60卷

1. 一种天然水中铵态氮吸附包的制备方法,其特征在于,包括:

步骤一,取高分子滤膜,并加入TEOA-PAM-Ge1凝胶浸泡得到混合凝胶滤膜;所述高分子滤膜为聚四氟乙烯滤膜或聚丙烯滤膜,TEOA-PAM-Ge1凝胶的浓度为30%~35%;

步骤二,将混合凝胶滤膜在惰性气体保护下干燥得到疏水膜;具体为:混合凝胶滤膜在氮气保护下100℃烘干2h,并储存于20℃~40℃的真空干燥箱内静置24~48h;

步骤三,取玻璃纤维滤膜放置在疏水膜上,所述玻璃纤维滤膜的体积小于疏水膜的体积,向玻璃纤维滤膜上滴加酸溶液,另取一步骤二中得到的疏水膜覆盖在加入酸溶液的玻璃纤维滤膜表面,得到吸附包;所述步骤三中的酸溶液采用浓度为2mol/L的硫酸25μL~30μL;

所述玻璃纤维滤膜与疏水膜的体积比为1:3~4,所述步骤三中两个疏水膜尺寸相同,所述两个疏水膜的边缘密封。

2. 一种天然水中铵态氮同位素的检测方法,其特征在于,包括:

步骤一,取天然水样、搅拌子、MgO与采用权利要求1方法制得的吸附包于密闭装置中,搅拌后静置培养,取出吸附包;

步骤二,将步骤一中密闭装置打开,释放装置内的气体,向密闭装置中重新加入一个吸附包与戴氏合金后密封,搅拌后静置培养,取出吸附包;

步骤三,将步骤一与步骤二中分别取出的吸附包冷冻干燥后剪碎,燃烧后,计算铵态氮回收率,并通过元素分析仪-同位素质谱仪进行铵态氮同位素丰度的检测。

3. 如权利要求2所述的检测方法,其特征在于,所述步骤一中的MgO需在450℃马弗炉中煅烧4h,MgO与天然水样的质量比为0.25:100或0.30:100。

4. 如权利要求2所述的检测方法,其特征在于,所述步骤二中的戴氏合金与天然水样的质量比为0.25:100或0.30:100。

5. 如权利要求2所述的检测方法,其特征在于,所述步骤一与步骤二是磁力搅拌10min后在25℃下静置培养7d。

6. 如权利要求2所述的检测方法,其特征在于,所述步骤三中剪碎后的吸附包在锡杯的完全包被下进行燃烧得到燃烧产物。

7. 如权利要求6所述的检测方法,其特征在于,所述铵态氮回收率 $\omega = \frac{M \times Amt \times 1000}{c \times V} \times 100\%$,M为玻璃纤维滤膜的质量,单位:mg;Amt为被吸附包吸附的铵态氮元素的百分含量,单位%;C为氯化铵标准溶液的浓度,单位:mg/L;V为氯化铵标准溶液的体积,单位:mL。

天然水中铵态氮吸附包的制备方法及其同位素的检测方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料学技术领域,具体涉及一种天然水中铵态氮吸附包的制备方法及其同位素的检测方法。

背景技术

[0002] 氮循环过程的产物如 N_2O 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_3 、 NH_4^+ 等是造成全球温室效应、水体富营养化和酸雨危害的主要污染物。铵态氮是天然水体中氮的主要存在形式,铵态氮同位素值能够为天然水体中氮循环过程及氮污染来源的判定提供有力的理论依据,在示踪氮的污染源方面发挥了很大作用。

[0003] 铵态氮同位素值的测定方法一般包括三个步骤:①铵态氮的分离、富集;②铵盐转化为 N_2 ;③ N_2 的质谱测定。其中,质谱分析前将天然水体中的铵态氮转化为 N_2 是铵态氮同位素测定的关键环节。目前常采用杜马法来进行,即先对样品中的铵态氮进行分离和富集后,通过元素分析仪和同位素比质谱仪联用(EA-IRMS)将从样品中提取出来的 NH_4^+ 燃烧氧化为 N_2 ,从而测定其铵态氮同位素值;传统的铵态氮分离、富集方法主要有凯氏蒸馏法,其中,凯氏蒸馏法可用于各种形态样品N的测定,但测试流程复杂并容易引起交叉污染,造成测量误差,最终对铵态氮同位素值的测定带来误差,且对操作人员要求较高,操作过程费时费力,整体工作效率较低。

发明内容

[0004] 针对现有制备技术的缺陷和不足,本发明的目的是提供了一种天然水中铵态氮吸附包的制备方法及其同位素的检测方法,解决了现有技术中的铵态氮的富集过程中的容易引起交叉污染,造成测量误差,最终对铵态氮同位素值的测定带来误差,且对操作人员要求较高,操作过程费时费力,整体工作效率较低。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案予以实现:

[0006] 一种天然水中铵态氮吸附包的制备方法,包括:步骤一,取高分子滤膜,并加入TEOA-PAM-Ge1凝胶浸泡得到混合凝胶滤膜;步骤二,将混合凝胶滤膜在密闭条件下通入惰性气体后干燥后得到疏水膜;步骤三,取玻璃纤维滤膜放置在疏水膜上,所述玻璃纤维滤膜的体积小于疏水膜的体积,向玻璃纤维滤膜上滴加酸溶液,另取一步骤二中得到的疏水膜覆盖在加入酸溶液的玻璃纤维滤膜表面,得到吸附包。

[0007] 所述步骤一中高分子滤膜为聚四氟乙烯滤膜或聚丙烯滤膜,TEOA-PAM-Ge1凝胶的浓度为30%,所述步骤三中的酸溶液采用浓度为2mol/L的硫酸,用量为25 μ L~35 μ L。

[0008] 所述玻璃纤维滤膜与疏水膜的体积比为1:3,所述步骤三中两个疏水膜尺寸相同,所述两个疏水膜的边缘密封。

[0009] 所述步骤二中混合凝胶滤膜在氮气保护下100 $^{\circ}$ C烘干2h,并储存于20 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ C的真空干燥箱内静置24~48h。

[0010] 本发明还保护一种天然水中铵态氮同位素的检测方法,包括:步骤一,取天然水

样、搅拌子、上述方法制得的吸附包与MgO于密闭装置中,搅拌后静置培养,取出吸附包;步骤二,将步骤一中密闭装置打开,释放装置内的气体,向密闭装置中重新加入一个吸附包与戴氏合金后密封,搅拌后静置培养,取出吸附包;步骤三,将步骤一与步骤二中分别取出的吸附包冷冻干燥后剪碎,燃烧后,计算铵态氮回收率,并通过元素分析仪-同位素质谱仪进行铵态氮同位素丰度的检测;

[0011] 所述步骤一中的MgO需在450℃马弗炉中煅烧4h,MgO与天然水样的质量比为0.25:100或0.30:100。

[0012] 所述步骤二中的戴氏合金与天然水样的质量比为0.25:100或0.30:100。

[0013] 所述步骤一与步骤二是磁力搅拌10min后在25℃下静置培养7d。

[0014] 所述步骤三中剪碎后的吸附包在锡杯的完全包被下进行燃烧。

[0015] 所述铵态氮回收率 $\omega = \frac{M \times Amt \times 1000}{C \times V} \times 100\%$,M为玻璃纤维滤膜的质量,单位:mg;Amt为被吸附包吸附的铵态氮元素的百分含量,单位%;C为氯化铵标准溶液的浓度,单位:mg/L;V为氯化铵标准溶液的体积,单位:mL。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0017] (1)本发明的制备方法制得的吸附包,与现有采用玻璃纤维滤膜的相比,增强了氨气的吸附性,天然水中铵态氮回收率可高达96%,对应通过元素分析仪-同位素质谱仪进行铵态氮同位素丰度的检测得到铵态氮同位素值的准确度和精密度高,实验条件可靠操作简洁。

[0018] (2)与传统的蒸馏法和离子交换层析法相比,本发明采用的吸附包可独立完成天然水中铵态氮的富集,操作简洁,能够避免高温蒸馏引起的有机氮分解和同位素分馏,带来测量误差。

[0019] 以下结合实施例对本发明的具体内容作进一步详细解释说明。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明进行说明,但本发明不限于以下的实施例,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

[0021] 在本发明的以下实施例中所用原料:聚四氟乙烯滤膜,市售;30% TEOA-PAM-Ge1凝胶,市售;玻璃纤维滤膜,市售;2mol/L的硫酸,市售;MgO,市售;戴氏合金,市售。

[0022] 本发明中的TEOA-PAM-Ge1凝胶为三乙醇胺接枝聚丙烯酰胺凝胶,本发明中的天然水样指的是指从渭河取的水样。

[0023] 实施例1

[0024] 本实施例给出一种天然水中铵态氮吸附包的制备方法,包括:

[0025] 取聚四氟乙烯滤膜,加入30% TEOA-PAM-Ge1凝胶浸泡24h,得到混合凝胶滤膜,将混合凝胶滤膜在氮气条件下于100℃干燥箱内烘干2h,将烘干后的混合凝胶滤膜储存于20~40℃的真空干燥箱内静置24~48h,得到疏水膜;取体积为疏水膜三分之一的玻璃纤维滤膜放置在疏水膜上,向玻璃纤维滤膜上加入25 μ L 2mol/L的硫酸,再重新取疏水膜盖在酸化了的玻璃纤维滤膜表面,于边缘将两侧的疏水膜密封。

[0026] 本实施例制备的吸附包对铵态氮同位素的检测方法:取100mL的天然水样于培养

瓶中,向培养瓶中加入搅拌子,本实施例制备的吸附包以及250mg的 MgO ,立即盖紧瓶盖,防止因 MgO 和 NH_4^+ 反应产生的 NH_3 扩散掉,磁力搅拌10min后在 $25^\circ C$ 下静置培养7d;7d后用镊子取出吸附包放入螺盖西林瓶中;其中, MgO 需在 $450^\circ C$ 马弗炉中煅烧4h,使 MgO 中可能存在的 $MgCO_3$ 转化为 MgO ; MgO 作为碱性试剂可以将 NH_4^+ 转化成 NH_3 ,便于 NH_3 被吸附包中滴加了硫酸溶液的滤膜吸收;

[0027] 打开培养瓶的瓶盖摇晃,释放出可能残留的氨气后,重新加入一个新的吸附包和250mg戴氏合金,立即盖紧瓶盖,其中,戴氏合金作为还原剂可将样品中存在的 NO_3^- 和 NO_2^- 还原成 NH_4^+ ,实质上是将天然水样中的硝态氮还原成铵态氮后进行吸附,目的是为了将天然水样中的氮元素完全吸附,磁力搅拌10min后在 $25^\circ C$ 下静置培养7d;7d后用镊子取出吸附包放入另一个螺盖西林瓶中,分别将两个放置吸附包的螺盖西林瓶放入冷冻干燥机中密封干燥24h,将两个吸附包用镊子弄碎,然后同时包被在 $8mm \times 5mm$ 锡杯中进行燃烧得到燃烧产物,将燃烧产物放置在元素分析仪-同位素质谱仪上,测得Amt为2.4%,本实施例中玻璃纤维滤膜的质量为200mg,取氯化铵标准溶液的浓度为10mg/L,氯化铵标准溶液的体积为500mL,计算铵态氮回收率 ω 为96%,记录在表3中,并通过元素分析仪-同位素质谱仪对燃烧产物进行铵态氮同位素丰度的检测得到铵态氮同位素值为3.6‰记录在表1中。

[0028] 实施例2:

[0029] 本实施例给出的一种天然水中铵态氮吸附包的制备方法,本实施例与实施例1的区别是将步骤一中的聚四氟乙烯滤膜替换为聚丙烯滤膜,TEOA-PAM-Gel凝胶的浓度为35%,加入硫酸的量为 $30\mu L$,将制得的吸附包的应用中加入 MgO 与戴氏合金的质量为300mg,玻璃纤维滤膜的体积为疏水膜的四分之一,其他条件与实施例1相同,计算得到铵态氮回收率 ω 为93%,记录在表1中,并通过元素分析仪-同位素质谱仪进行铵态氮同位素丰度的检测得到铵态氮同位素值为3.5‰记录在表1中。

[0030] 对比例1:

[0031] 对比例1与实施例1的区别是在具体应用过程中,将实施例1需要保护的吸附包替换成普通的普通玻璃纤维滤膜,其他应用条件不变,经计算得到铵态氮回收率 ω 为50%,铵态氮同位素值为2.4‰,记录于表1中。

[0032] 表1吸附包种类对铵态氮回收率的影响

	名称	滤膜种类	铵态氮回收率	铵态氮同位素值
[0033]	实施例1	实施例1制备的吸附包	96%	3.6‰
	实施例2	实施例2制备的吸附包	93%	3.5‰
	对比例1	普通玻璃纤维滤膜	50%	2.4‰

[0034] 由表1结果可知,当仅采用玻璃纤维膜进行吸附时,铵态氮同位素值为2.4‰,铵态氮回收率为50%;采用实施例1中的吸附包记性吸附时,铵态氮同位素值结果为3.6‰,铵态氮回收率为96%,远远超过传统中通过普通玻璃纤维滤膜采用扩散法对铵态氮的回收率;通过元素分析仪-同位素质谱仪进行铵态氮同位素丰度的检测测得的铵态氮同位素值精确度高,根据其判断氮污染来源更加精准。

[0035] 对比例2:

[0036] 对比例2与实施例1的区别是在制备吸附包的过程中,直接采用聚四氟乙烯滤膜或聚丙烯滤膜代替附着凝胶的聚四氟乙烯滤膜和聚丙烯滤膜,其他制备条件以及应用条件均不变,计算结果记录于表2中。

[0037] 表2不同滤膜种类对制备的吸附包吸附效果的影响

类别	滤膜种类	铵态氮回收率	铵态氮同位素值
[0038] 实施例1	附着凝胶的聚四氟乙烯滤膜	96%	3.6‰
实施例2	附着凝胶的聚丙烯滤膜	93%	3.5‰
对比例2	聚四氟乙烯滤膜	80%	3.2‰
对比例2	聚丙烯滤膜	60%	2.6‰

[0039] 由表2可知,制备吸附包的滤膜种类对铵态氮吸附率有很大影响。将本发明附着凝胶的聚四氟乙烯滤膜和凝胶的聚丙烯滤膜分别替换为聚四氟乙烯滤膜和聚丙烯滤膜时,铵态氮回收率对应分别下降到80%和60%;氮同位素值下降到3.2‰和2.6‰,因此,实施例1与实施例2中制备的吸附包具有明显优势,铵态氮的回收率高,对应通过元素分析仪-同位素质谱仪进行铵态氮同位素丰度的检测得到铵态氮同位素值精确度高,根据其判断氮污染来源更加精准。

[0040] 对比例3:

[0041] 对比例3与实施例1的区别是在制备吸附包时,加入15 μ L2mol/L的硫酸,其他制备条件及应用条件均不该变,计算结果记录于表3中。

[0042] 对比例4:

[0043] 对比例4与实施例1的区别是在吸附包的应用过程中,将MgO的用量变为150mg,其余条件不变,计算结果记录于表3中。

[0044] 对比例5:

[0045] 对比例5与实施例1的区别是在吸附包的应用过程中,将戴氏合金用量变为150mg,其余条件不变,计算结果记录于表3中。

[0046] 表3不同条件下对吸附包吸附效果的影响

类别	硫酸用量 (μ L)	MgO用量 (mg)	戴氏合金用量 (mg)	铵态氮回 收率	铵态氮同位 素值
[0047] 实施例1	25	250	250	96%	3.6‰
实施例2	35	250	250	97%	3.6‰
对比例3	15	250	250	60%	2.5‰
对比例4	25	150	250	70%	2.9‰
对比例5	25	250	150	83%	3.1‰

[0048] 由表3可知,改变MgO、戴氏合金的用量均会造成铵态氮回收率的下降,通过元素分析仪-同位素质谱仪进行铵态氮同位素丰度的检测测得的铵态氮同位素值精度降低。