

水质总氮测定时空白值的影响因素

晁雷,曹雨,李亚峰

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要 目的 研究总氮标准曲线上空白值的影响因素,分析不同影响因素对测定结果的影响程度并给出降低空白值的解决方法。方法 采用对照方法对消解时间、比色时间、过硫酸钾的纯度、氢氧化钠的纯度、实验用水、玻璃器皿的清洗方式进行对照实验。结果 除比色时间外,消解时间、过硫酸钾的纯度、氢氧化钠的纯度、实验用水、玻璃器皿的清洗方式均会造成空白值异常,其中过硫酸钾的纯度对空白值的影响程度最大。实验前所用的玻璃器皿应用(1+9)盐酸溶液酸洗浸泡。选用新鲜的实验用水及优级纯的药剂在121℃、50 min下进行消解,实验效果最佳,空白值可降到0.03以下。结论 延长消解时间、使用优级纯的过硫酸钾、改变玻璃器皿的清洗方式、使用新鲜的蒸馏水或去离子水均可有效地降低空白值,达到《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)的要求。

关键词 总氮测定;空白值;影响因素;紫外分光光度法

中图分类号 TU99;X832

文献标志码 A

Influencing Factors of Blank Value in the Determination of Total Nitrogen in Water

CHAO Lei, CAO Yu, LI Yafeng

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The purpose of this paper is to discuss the factors affecting the blank value of the total nitrogen standard curve, to analyze their impact on the measurement results and to give a solution to reduce the blank value. The control method was used to compare the digestion time, colorimetric time, purity of potassium persulfate, purity of sodium hydroxide, experimental water, and the cleaning method of glassware. In addition to the colorimetric time, the digestion time, the purity of potassium persulfate, the purity of sodium hydroxide, the experimental water, and the cleaning method of glassware may all cause the blank value to be abnormal. Among them, the purity of potassium persulfate has the greatest effect on the blank value. The glassware used before the experiment should be soaked with (1+9) hydrochloric acid solution. Fresh experimental water and

收稿日期:2019-10-12

基金项目:“十三五”国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601)

作者简介:晁雷(1978—),男,教授,博士,主要从事污水处理技术与工程应用方面研究。

excellent pure reagents should be used for digestion at 121 °C and 50 min. The experimental results are the best. The blank value can be reduced to less than 0.03. So extending the digestion time, using excellent pure potassium persulfate, changing the cleaning method of glassware, using fresh distilled water or deionized water can effectively reduce the blank value, which meet requirements of “Water quality-Determination of total nitrogen-Alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method”(HJ636-2012).

Key words: total nitrogen determination; blank value; influencing factor; ultraviolet spectrophotometry

我国测定水质总氮主要采用过硫酸钾消解-紫外分光光度法,这种方法操作过程简便、所需的仪器和试剂较少。测定水样中总氮含量的基础是绘制总氮的标准曲线,而总氮的标准曲线除了要达到99.9%以上的线性关系,还要求曲线测定中的空白值小于0.03。但在实际操作过程中,往往因为空白值很难达到要求,造成标准曲线的绘制不合格,从而影响总氮含量的测定。造成总氮测定空白值异常的因素有很多,郝冬亮、陈瑛、王毛兰、周英杰等^[1-4]认为过硫酸钾是总氮测定的关键环节,过硫酸钾的纯度直接影响标准曲线及空白值能否达标。尹静章^[5]认为消解时间和冷却时间也会对空白值造成一定影响,从而影响标准曲线的绘制以及测定结果的准确度。李玉莲等^[6]认为碱性过硫酸钾的存放时间对空白值有影响,溶液的放置时间越长,空白值越大。叶玲等^[7]认为消解温度对空白值也会造成影响。除此之外,比色时间、实验用水、玻璃器皿的清洗方式等均可能对水质总氮的空白值产生一定的影响。笔者分析消解时间、比色时间、试剂的纯度、实验用水及比色管的清洗方式对水质总氮空白值产生的影响,并对其其中的一些影响因素进行改进优化。

1 实验

1.1 仪器与试剂

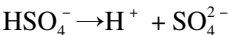
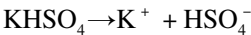
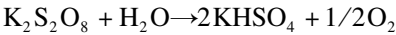
仪器:UV-6000 紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司生产。10 mm 石英比色皿。BXM-30R 立式压力蒸汽灭菌器,

上海博讯实业有限公司医疗设备厂生产。

试剂:过硫酸钾 1,由天津奥普升化工有限公司生产的分析纯试剂;过硫酸钾 2,由 SIGMA 公司生产的优级纯试剂;氢氧化钠 1,由天津市凯通化学试剂有限公司生产的分析纯试剂;氢氧化钠 2,由上海麦克林生化科技有限公司生产的分析纯试剂;(1+9)盐酸;蒸馏水;去离子水。

1.2 实验原理及步骤

在 120 ~ 124 °C 的碱性介质条件下,过硫酸钾分解成氢离子和原子态的氧^[8],分解出的原子态的氧可将水样中有机氮化合物氧化为硝酸盐。再利用紫外分光光度计分别测定溶液在 220 nm、275 nm 下的吸光度 A_{220} 、 A_{275} ,按 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 得到校正的吸光度 A ,确定硝酸氮的浓度,即总氮的浓度。



实验的具体操作按照《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)规定的步骤进行。

2 结果与分析

2.1 消解时间对空白值的影响

《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)中规定:消解温度为 120 ~ 124 °C、消解时间为 30 min。但在实际的操作过程中,由于实验环境、仪器等因素的影响,采用 30 min 的消解时间很难满足要求,仍会造成空白值的吸光度偏高^[9]。

蒋晶晶等^[10]认为,28~30 min 的消解时间是消化剂过硫酸钾分解是否完全的转折点,为使空白值满足《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)的要求,需要延长消解时间。方熠^[11]认为消解时间至少在45 min 以上。为探求总氮测定的最佳消解时间,在121 ℃的消解温度下,分别消解30 min、40 min、50 min、60 min。测得的空白值如表1所示。由表1可知,随着消解时间的延长,空白值在不断地降低并逐渐达到稳定状态。随着消解时间的增长,有机物中的氮向硝酸氮的转化更加彻底,进而消解后的溶液在220 nm 的吸光度降低,最终使溶液的空白值降低。消解30 min 基本可以满足《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)的要求,但为了增强总氮空白值的稳定性,应适当延长消解时间;同时考虑实验效率及实验成本,采用50 min 的消解时间最佳。

表1 消解时间对空白值的影响

Table 1 Effect of digestion time on blank values

消解时间/min	实验数量/次	A ₂₂₀	A ₂₇₅	A
30	1	0.046	0.008	0.030
30	2	0.047	0.008	0.031
30	3	0.043	0.007	0.029
40	1	0.043	0.008	0.027
40	2	0.048	0.010	0.028
40	3	0.046	0.009	0.028
50	1	0.045	0.008	0.029
50	2	0.044	0.010	0.024
50	3	0.032	0.006	0.020
60	1	0.042	0.009	0.024
60	2	0.037	0.006	0.025
60	3	0.038	0.007	0.024

2.2 比色时间对空白值的影响

水质总磷测定的比色时间为15 min,水质氨氮测定的比色时间为10 min,但总氮测定《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外

分光光度法》(HJ636—2012)中仅说明了测定步骤,并未对加入盐酸后的比色时间进行规定。为了探究比色时间是否会对空白值造成影响,笔者对加入盐酸后0、30 min、60 min 后的溶液进行吸光度测定,测定结果如表2所示。

表2 比色时间对空白值的影响

Table 2 Effect of colorimetric time on blank values

比色时间/min	实验数量/次	A ₂₂₀	A ₂₇₅	A
0	1	0.048	0.009	0.030
0	2	0.046	0.009	0.028
0	3	0.040	0.006	0.028
30	1	0.049	0.009	0.031
30	2	0.042	0.008	0.026
30	3	0.040	0.008	0.024
60	1	0.056	0.011	0.034
60	2	0.047	0.010	0.027
60	3	0.041	0.008	0.025

由表2可知,加入盐酸后立即比色、30 min后比色、60 min 后比色所测得的空白值相差不多,说明比色时间对总氮空白值并没有造成影响。氨氮测定时需要在10 min 之后立即进行是因为放置时间越长,水样中的有机物易分解为其他物质或被空气中的氧气氧化,而总氮测定时通过高温灭菌锅的消解,有机物发生转化并保持稳定,因此比色时间的长短不会使测数结果发生变化。所以在进行总氮测定时,为了节省实验时间,可在加入盐酸后立即进行比色。

2.3 过硫酸钾的纯度对空白值的影响

总氮测定的关键在于过硫酸钾在高温条件下将水中的氮转化为硝态氮,因此过硫酸钾的好坏在很大程度上决定了测定的准确性。过硫酸钾在60 ℃以上发生分解反应,为了避免提前分解影响氮的转化,应在60 ℃以下进行加热搅拌。配置碱性氢氧化钠溶液时应分开配置再混合定容,避免氢氧化钠溶解时的高温使过硫酸钾分解失效。但实验过程

中很多过硫酸钾含氮量过高而造成空白值过高,笔者分别选用两种不同纯度的过硫酸钾,探究纯度对实验结果的影响。分别用两种过硫酸钾与氢氧化钠 2 配制碱性过硫酸钾溶液,实验用水均采用蒸馏水,测得结果如表 3 所示。由表 3 可知,3 组平行实验中,过硫酸钾 2 的校正吸光度的平均值为 0.029,达到《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)的要求,而过硫酸钾 1 的校正吸光度值均大于 2。且在用过硫酸钾 1 配制碱性过硫酸钾溶液时,可以明显闻到氨水的味道,这是由于药品中氮的含量过高,在加热过程中以氨气的形式挥发出去了。罗琼等^[12]研究发现,国产的过硫酸钾的总氮含量很高,无法直接进行实验。这与笔者实验结果一致,所以在测定总氮时可采用国外的优级纯过硫酸钾。除此之外,还可多次结晶对药剂进行提纯。对国产的过硫酸钾进行 3 次重结晶也可使空白值降至 0.03 以下^[13]。

表 3 过硫酸钾的纯度对空白值的影响

Table 3 Effect of purity for potassium persulfate on blank value

药剂名称	实验数量/次	A ₂₂₀	A ₂₇₅	A
过硫酸钾 1	1	2.661	0.012	2.637
	2	2.557	0.010	2.537
	3	2.658	0.011	2.636
过硫酸钾 2	1	0.052	0.012	0.028
	2	0.047	0.010	0.027
	3	0.054	0.010	0.034

2.4 氢氧化钠的纯度对空白值的影响

氢氧化钠在总氮测定中主要起到强化氧化的作用。市场上大多数分析纯试剂规定其含氮量低于 0.005%,但不同厂家所生产的药剂含氮量可能会由于生产药品原材料的优劣、生产工艺不同等因素而有所差别。因此探究含氮量不同的氢氧化钠对空白值的影响程度。实验结果如表 4 所示。由表 4 可知,

氢氧化钠的纯度对空白值的影响不大,这两种氢氧化钠均能达到《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)的要求。分析是由于氢氧化钠消解后加入 1 mL 的 HCl 溶液中和了溶液的酸碱度,因此消解后氢氧化钠对空白值的影响程度很小。

表 4 氢氧化钠的纯度对空白值的影响

Table 4 Effect of purity for sodium hydroxide on the blank value

药剂名称	实验数量/次	A ₂₂₀	A ₂₇₅	A
氢氧化钠 1	1	0.048	0.009	0.030
	2	0.049	0.010	0.029
	3	0.047	0.008	0.031
氢氧化钠 2	1	0.048	0.009	0.030
	2	0.045	0.008	0.029
	3	0.045	0.008	0.029

2.5 实验用水对总氮空白值的影响

在消解过程中,过硫酸钾将水中的氮化物氧化成硝酸盐,若实验用水中含有过多的氮化物,则会导致空白值过高、测定结果准确性过低而无法采用。《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)中规定,测定水质总氮时应采用无氨水。但无氨水的制备过程繁琐,而且实验用量很大,不易进行大量制备,因此在实验过程中常用蒸馏水和去离子水替代无氨水进行试验。笔者对蒸馏水和去离子水的替代效果进行研究。

实验采用过硫酸钾 2 和氢氧化钠 2,分别用蒸馏水和去离子水配制碱性过硫酸钾溶液及(1+9)盐酸溶液,按标准方法测定空白值,实验结果如表 5 所示。由表 5 可以看出,实验用水对空白值的确会造成影响,进而也会影响后续总氮标准曲线的绘制及总氮含量的测定。去离子水的空白值略大于蒸馏水的空白值,按照《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)的

规定(空白值 <0.03),用蒸馏水替代无氨水是可以达到要求。但李慧、潘本锋等^[14-15]也采用去离子水进行实验,测得的空白值均小于 0.03 。《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)中也提到可以用新制备的去离子水代替无氨水进行实验。实验中去离子水的空白值过高,分析原因可能是去离子水放置时间过长,空气中的氧、二氧化碳等物质溶入水中使水的纯度下降,造成空白值过高。有关资料表明,空白值随着实验用水放置时间的增长而不断增大^[16]。因此,在测定总氮时,应采用新鲜的蒸馏水或去离子水。

表5 不同实验用水对空白值的影响

Table 5 Effect of experimental water quality on blank value				
实验用水	实验数量/ 次	A_{220}	A_{275}	A
去离子水	1	0.053	0.009	0.035
	2	0.047	0.009	0.029
	3	0.051	0.009	0.033
蒸馏水	1	0.047	0.008	0.031
	2	0.039	0.008	0.023
	3	0.045	0.008	0.029

2.6 比色管的清洗方式对空白值的影响

玻璃器皿的清洁程度会影响实验的精确度与准确度,对于像总氮测定这种精度要求高的实验,仅采用普通清洗过程可能无法满足空白值要求。实验主要研究不同清洗方式对空白值的影响,比色管分别采用普通清洗和(1+9)盐酸浸泡清洗两种方式,并分别测定空白值,测得结果如表6所示。由表6可知,普通玻璃仪器的清洗过程无法达到总氮测定要求的精度;采用盐酸浸泡后空白值明显降低,符合《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ636—2012)的要求。祝旭初等^[17-18]测定总氮空白值时所有的玻璃器皿均用(1+9)盐酸浸泡,测得的空白值均小于 0.025 。

表6 比色管的清洗方式对空白值的影响

Table 6 Effect of cleaning method for colorimetric tube on the blank value				
清洗方式	实验数 量/次	A_{220}	A_{275}	A
普通清洗	1	0.084	0.008	0.068
	2	0.180	0.007	0.166
	3	0.113	0.007	0.099
盐酸浸泡	1	0.048	0.008	0.032
	2	0.042	0.007	0.028
	3	0.045	0.008	0.029

3 结 论

(1)消解时间是影响总氮测定的空白值的因素之一。消解时间越长,水中氮的转化越彻底,空白值越低。消解时间采用 50 min ,实验效果最佳,加入盐酸后的比色时间对空白值不会造成影响,振荡后可立即进行测定。

(2)过硫酸钾的纯度对空白值的影响最大,总氮测定时应采用进口的优级纯过硫酸钾,或者对普通国产的过硫酸钾进行 $2\sim3$ 次重结晶。氢氧化钠的纯度对空白值的影响不大,分析纯的氢氧化钠完全可以满足实验要求。

(3)水质总氮测定应采用新鲜的蒸馏水或去离子水,存放时间越长,测得的空白值越大。玻璃器皿的清洗方式对空白值会造成一定的影响,应采用(1+9)盐酸浸泡或“空蒸”方式降低空白值。

参考文献

[1] 郝冬亮. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮的影响因素[J]. 中国给水排水, 2014, 30(12): 148-150.
(HAO Dongliang. Influence factors of alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometry for determination of total nitrogen [J]. China water & wastewater, 2014, 30(12): 148-150.)

[2] 陈琰, 漏华强, 张群. 提高紫外分光光度法测定水中总氮方法精确度的研究[J]. 绍兴文理学院学报(自然科学), 2003(8): 16-18.
(CHEN Ying, LOU Huaqiang, ZHANG Qun. A study on improving the accuracy of total

- nitrogen level determined by ultraviolet spectrophotometer [J]. Journal of Shaoxing university (natural science), 2003 (8): 16 - 18.)
- [3] 王毛兰,胡春华,周文斌.碱性过硫酸钾法测定水质总氮的影响因素[J].光谱实验室,2006,23(5):1046-1049.
(WANG Maolan, HU Chunhua, ZHOU Wenbin. Factor affecting the determination of water quality total nitrogen by alkaline potassium persulfate digestion [J]. Chinese journal of spectroscopy laboratory, 2006, 23 (5): 1046 - 1049.)
- [4] 周英杰,王淑梅,陈少华.影响总氮测定的关键因素研究[J].环境工程,2012,30(1):106-110.
(ZHOU Yingjie, WANG Shumei, CHEN Shaohua. Key factors on the accuracy of total nitrogen analysis [J]. Environmental engineering, 2012, 30(1):106-110.)
- [5] 尹静章.水中总氮测定值影响因素的探讨[J].净水技术,2016,35(6):55-57.
(YIN Jingzhang. Discussion on the influencing factor of total nitrogen determination in water [J]. Water purification technology, 2016, 35 (6): 55 - 57.)
- [6] 李玉莲,王成端,黄胜勇,等.水体总氮测定影响因素的优化研究[J].安全与环境学报,2013,13(5):85-89.
(LI Yulian, WANG Chengduan, HUANG Shengyong, et al. On the factors affecting the total nitrogen test for water quality [J]. Journal of safety and environment, 2013, 13 (5): 85 - 89.)
- [7] 叶玲,胡明娟.总氮测定中空白吸光值的控制方法[J].污染防治技术,2016,29(4):70-72.
(YE Ling, HU Mingjuan. Method of blank absorbance value control in the determination of total nitrogen [J]. Pollution control technology, 2016, 29(4):70-72.)
- [8] 孟宪春,朱春媛,陈学玲.碱性过硫酸钾法测定总氮常见问题与解决办法[J].环境科学与管理,2010,35(5):126-128.
(MENG Xianchun, ZHU Chunyuan, CHEN Xueling. Alkaline potassium persulfate UV spectrophotometric determination of total nitrogen frequently asked questions and solutions [J]. Environmental science and management, 2010, 35(5):126-128.)
- [9] 张念,刘祖文,郭云,等.浸矿废水中总氮测量的影响因素及相关对策[J].工业水处理,2016,36(5):102-105.
(ZHANG Nian, LIU Zuwen, GUO Yun, et al. Influential factors and related countermeasures of the determination of TN in mine leaching wastewater [J]. Industrial water treatment, 2016, 36(5):102-105.)
- [10] 蒋晶晶,张芙蕖.降低总氮空白吸光值的因素探讨[J].环境科学与管理,2008(2):121-122.
(JIANG Jingjing, ZHANG Fuqu. Review on factors descending blank absorbency index in TN experiment [J]. Environmental science and management, 2008(2):121-122.)
- [11] 方熠.水质中总氮测定的影响因素分析[J].广州化学,2012,37(3):14-17.
(FANG Yi. Study on the influencing factors of total nitrogen determination in water quality analysis [J]. Guangzhou chemistry, 2012, 37 (3): 14 - 17.)
- [12] 罗琼,刘则华,尹华,等.国产过硫酸钾不能用于水样总氮测定的原因解析和对策[J].中国给水排水,2018,34(4):110-113.
(LUO Qiong, LIU Zehua, YIN Hua, et al. Analysis and countermeasure of total nitrogen determination failure in water sample with domestic potassium persulfate [J]. China water & wastewater, 2018, 34(4):110-113.)
- [13] 潘忠成,李敏. HJ636—2012 测定总氮时影响空白值因素分析[J].环境工程,2016,34(1):126-129.
(PAN Zhongcheng, LI Min. Analysis of influencing factors on the blank value of total nitrogen determination by HJ 636—2012 [J]. Environmental engineering, 2016, 34 (1): 126 - 129.)
- [14] 李慧.水质总氮测定空白值偏高影响因素分析[J].广州化工,2013,41(16):158-159.
(LI Hui. Analysis of the influence factors of high blank value in water total nitrogen determination [J]. Guangzhou chemical industry, 2013, 41(16):158-159.)
- [15] 潘本锋,鲁雪生,李莉娜,等.紫外分光光度法测定总氮空白值过高原因分析[J].环境工程,2010,28(增刊1):326-328.
(PAN Benfeng, LU Xuesheng, LI Lina, et al. Analysis of the reason for the high blank value in measuring the total nitrogen by UV spectrophotometric method [J]. Environmental engineering, 2010, 28(S1):326-328.)
- [16] 刘婷.测定水中总氮时影响空白值的因素[J].山西科技,2005(6):113.
(LIU Ting. The factor affecting the blank value when we determinate the total nitrogen in water [J]. Shanxi science and technology, 2005 (6): 113.)
- [17] 李微,曾飞,由昆,等.SBR工艺处理大蒜废水及污泥菌群结构研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2021,37:370-377.
(LI Wei, ZENG Fei, YOU Kun, et al. Study on microbial community structure of garlic wastewater and sludge treated by SBR process [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2021, 37:370-377.)
- [18] 祝旭初,周雪莲,雷迅,等.对测定总氮新标准(HJ636—2012)的探讨[J].中国给水排水,2013,29(16):94-97.
(ZHU Xuchu, ZHOU Xuelian, LEI Xun, et al. Discussion on new standard method HJ 636—2012 for determining total nitrogen [J]. China water & wastewater, 2013, 29(16):94-97.)
(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)