

# 检测水中总氮过程中主要影响因素的探讨与研究

蒲双红\*

(南充环境集团有限责任公司水质监测中心, 南充 637000)

**摘要:** 总氮, 作为水质监测的基础指标, 是衡量水体污染程度、自净状况和水体富营养化的重要指标, 对于评估水质量和保护生态环境具有重要意义。本文使用紫外消解分光光度法检测水中总氮对检测过程中的主要影响因素进行探讨, 通过对样品自身影响因素、消解过程控制、试剂药品提纯等方法对检测过程进行优化, 有效地解决了实验空白过高的问题, 提高了检测的可靠性和准确性。

**关键词:** 水; 总氮; 紫外可见分光光度法; 过硫酸钾纯度

## Discussion and research on the main influencing factors in the process of detecting total nitrogen in water

PU Shuang-Hong\*

(Nanchong Environmental Group Co., Ltd., Water Quality Monitoring Center, Nanchong 637000, China)

**ABSTRACT:** Total nitrogen, as a fundamental indicator for water quality monitoring, is an important indicator for measuring the degree of water pollution, self purification status, and eutrophication. It is of great significance for evaluating water quality and protecting the ecological environment. This article explores the main factors affecting the detection process of total nitrogen in water using ultraviolet digestion spectrophotometry. By optimizing the detection process through methods such as sample self influencing factors, digestion process control, and reagent and drug purification, the problem of high experimental blank has been effectively solved, and the reliability and accuracy of the detection have been improved.

**KEY WORDS:** water; total nitrogen; UV visible spectrophotometry; potassium persulfate purity

### 0 引言

随着经济的快速发展和人口的急剧增加, 大量携带着各种有机物和氮类等营养物质的工业废水、农业废水和生活污水排入江河湖海中, 使得各类水体水质日趋恶化, 危害了人类的健康。总氮是指测定的样品中溶解态氮及悬浮物中氮的总和, 包括亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氮及大部分有机含氮化合物总的氮<sup>[1]</sup>, 它是反映水体是否存在富营养化的重要

指标之一, 超标可能引发赤潮, 给环境会带来巨大的危害, 因此, 总氮监测已经成为国家环保部门大力实施控制全国主要水污染物排放总量和防治水环境污染的一个重要组成部分。总氮的测定方法通常采用过硫酸钾氧化, 使有机氮和无机氮化合物转化为硝酸盐后, 再以紫外法、偶氮比色法及离子色谱法或气相分子吸收法进行测定<sup>[2-3]</sup>。使用比较广泛的是 HJ 636-2012《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》<sup>[4]</sup>, 在对总

\* 通信作者: 蒲双红, 工程师, 研究方向为水质监测。E-mail: 597617689@qq.com

\*Corresponding author: PU Shuang-Hong, Engineer, No.6 Binjiang South Road, Jialing District, Nanchong 637000, China. E-mail: 597617689@qq.com

氮指标实际检测过程中,经常会出现空白值偏高、试剂纯度不够、消解不完全、样品本身多样性等问题。本文对标准方法 HJ 636-2012 检测水中总氮的影响进行探讨,能够有效地减少或消除影响,从而增强了检测的可靠性和准确性。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器设备

Perkin Elemer Lambda 35 紫外可见分光光度计(珀金埃尔默股份有限公司)、YM50 立式压力蒸汽灭菌器(上海三申医疗器械有限公司)、101-E 电热鼓风干燥箱(北京永光明医疗仪器厂)、KQ3200E 超声波清洗仪(昆山市超声仪器公司)、Milli-Q 纯水仪(德国默克公司)、JA5003 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、BC/BD-826HSQ 卧式冷藏冷冻转换柜(青岛海尔公司)、一般实验室常用玻璃器皿。

### 1.2 试剂

试验用水:为保证取得较低的空白试验值,避免实验室交叉污染,需重蒸馏得到无氨水<sup>[5]</sup>,根据 HJ 535-2009《水质氨氮纳氏试剂分光光度法》<sup>[6]</sup>中 4.1.2 制备,制备过程需在无氨环境中进行,此法既费时费力,成本又高,特别对于大批量样品的分析,问题更加突出<sup>[7]</sup>,可直接用纯水仪制备,可以做空白试验检测是否符合要求,实验室用水的规格、级别、制取应该参照国家标准 GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》<sup>[8]</sup>对实验室用水进行验证,总氮检测用的纯水应至少符合二级水标准。一般情况下,也没有因无氨水质量问题出现总氮值过高的现象<sup>[9]</sup>。本次试验用的无氨水均用 Milli-Q 纯水仪生产的一级纯水。

过硫酸钾(优级纯 500 g,天津市科密欧化学试剂有限公司),氢氧化钠(优级纯 500 g,天津市科密欧化学试剂有限公司),盐酸(优级纯 500 mL,成都科龙化工试剂厂),500 mg/L 总氮标准溶液(GBW (E) 081019/220619,水利部水环境监测评价研究中心)。

### 1.3 测试步骤

#### 1.3.1 重结晶一次

取适量过硫酸钾溶解在盛装有 800 mL 纯水的 1000 mL 广口玻璃试剂瓶中,不断搅拌,使其溶解在纯水中,由于过硫酸钾溶解度较低 0°C 时溶解度为 1.75 g/100 mL,20°C 时溶解度 5.3 g/100 mL<sup>[1]</sup>,因此可放置在可调温的超声波清洗仪中,温度

调至 50°C,超声溶解过硫酸钾,使其刚好达到饱和溶解度,取出试剂瓶,盖上盖子后置于 0~4°C 冷藏冰柜中结晶,完全结晶后,缓慢倾倒掉上层液体,用 0~4°C 的纯水冲洗结晶,静置,缓慢倾倒掉上层液体,置于 50°C 的电热鼓风干燥箱中烘干,备用。

#### 1.3.2 重结晶两次

按重结晶一次步骤,待第一次结晶清洗一遍,缓慢地倾倒掉上层水液后,将试剂瓶置于 50°C 左右的超声波清洗仪中,加入纯水超声溶解过硫酸钾,使其刚好完全溶解在水中,放置在冷藏柜中再一次结晶,待完全结晶后,慢慢地倾倒掉液体,再一次用纯水(0~4°C)清洗结晶晶体,放置一段时间,倾倒掉液体,然后将试剂瓶置于 50°C 的电热鼓风干燥箱中烘烤至烘干。

依次用优级纯过硫酸钾、重结晶一次的过硫酸钾、重结晶两次的过硫酸钾分别和氢氧化钠(GR)配制碱性过硫酸钾溶液。取 15 支 25 mL 比色管,每组 5 支共 3 组,依次 10 mL 纯水,依次加入 5 mL 三种碱性过硫酸钾溶液,按 HJ 636-2012 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法<sup>[1]</sup>操作分析,分别做空白试验。用 10 mm 石英比色皿,在紫外分光光度计上,设置波长 220 nm 和 275 nm,以纯水作参比和调零,测定吸光度,记录并计算校正吸光度,见表 1。

表 1 空白试剂和校正试剂的吸光度  
Table 1 Reagent blank and corrected absorbance

项目		吸光度				
直接 配制	220 nm	0.134	0.135	0.133	0.134	0.135
	275 nm	0.007	0.007	0.006	0.007	0.006
	A220-2A275	0.120	0.121	0.121	0.120	0.123
重结晶 一次	220 nm	0.055	0.054	0.056	0.055	0.054
	275 nm	0.006	0.005	0.007	0.007	0.006
	A220-2A275	0.043	0.044	0.042	0.041	0.042
重结晶 两次	220 nm	0.029	0.030	0.030	0.029	0.030
	275 nm	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006
	A220-2A275	0.017	0.016	0.016	0.017	0.018

### 1.4 曲线配制

用市售有证标准物质总氮标准溶液(500 mg/L)(GBW (E) 0810195)配制总氮标准使用溶液(10.0 mg/L),按 HJ 636-2012 操作配制标准系列,加入 5.00 mL 用两次重结晶的过硫酸钾和优级纯的氢氧化钠配制的碱性过硫酸钾溶液,用纱布和棉线密封好比色管,于高压灭菌器中,升温至 120°C 开始计时,保持 120°C 至 124°C 40 分钟,停止加热,冷却后开阀放气,取出比

色管摇匀，冷却后加入 1.00 mL 盐酸溶液 (1+9)，混匀后，用纯水稀释至 25 mL 刻度线，混匀后于波长 220 nm、275 nm 处，用纯水作为参比并调零，分别记录吸光度，见表 2。

1.5 样品检测

以地表水为例作为样品，取 10.00 mL 样品于 25 mL 具塞

比色管中，按照曲线配制步骤进行测定，分别记录 220 nm 和 275 nm 吸光度，见表 2。

1.6 空白

用纯水代替样品按照曲线配制的步骤进行吸光度测定，记录在波长 220 nm 和 275 nm 处的吸光度，见表 2。

表 2 吸光度及计算  
Table 2 Absorbance and calculation

-	0.00 µg	2.00 µg	5.00 µg	10.0 µg	30.0 µg	70.0 µg	空白试验	样品 1	样品 1	标曲中间点	加标样
220 nm	0.033	0.048	0.083	0.142	0.332	0.729	0.033	0.119	0.121	0.132	0.234
275 nm	0.004	0.003	0.004	0.004	0.006	0.007	0.007	0.010	0.010	0.006	0.007
$A_s$	0.025( $A_b$ )	0.042	0.075	0.134	0.320	0.715	0.019( $A_b$ )	0.099	0.101	0.120	0.220
$A_r$	0.000	0.017	0.050	0.109	0.295	0.690	-	0.080	0.082	0.101	0.201
浓度(mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	0.799	0.819	1.013	2.034

2 结果与分析

2.1 空白试验

综合表 1 中三组试验数据可知：直接用优级纯和重结晶一次的过硫酸钾配制的碱性过硫酸钾溶液，做空白试验的校正吸光度  $A_b$  均大于 0.030，不符合 HJ 636-2012 中的“质量保证和质量控制”要求；重结晶两次后的过硫酸钾配制碱性过硫酸钾溶液做的空白试验的校正吸光度  $A_b$  符合 HJ 636-2012 中的“质量保证和质量控制”中 12.2 的要求：空白试验的校正吸光度  $A_b$  应小于 0.030。

在国内市面上购买的优级纯过硫酸钾的纯度难以达到总氮检测的要求（含氮量小于 0.0005%），使得空白试验的校准空白

难以达到小于 0.030 的要求，因此，降低空白值关键是提纯过硫酸钾，保证制备好的溶液空白值在正常范围内<sup>[6]</sup>。标准中附录 A 中讲述了过硫酸钾和氢氧化钠含氮量的测定，此方法要用到的试剂较多，操作繁琐，不利于每次试验的开展，含氮量的检测是为了空白试验的校正吸光度小于 0.030，将过硫酸钾重结晶两次后按标准方法做空白试验，来代替操作繁琐的附录 A。因此，使用重结晶两次后的过硫酸钾配制碱性过硫酸钾溶液能够满足有效地解决空白试验的校正吸光度过高的问题，满足方法标准的检测要求。

2.2 曲线绘制

以标准系列质量含量为横坐标，以  $A_r$  为纵坐标绘制曲线如图 1。

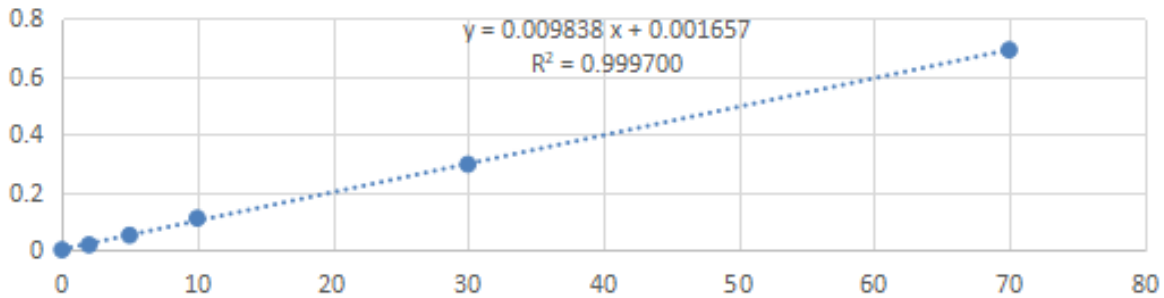


图 1 总氮标准曲线

Fig.1 Total nitrogen standard curve

计算空白试验校正吸光度： $A_b = A_{b220} - 2A_{b275}$   
 标准溶液的校正吸光度： $A_s = A_{s220} - 2A_{s275}$   
 标准溶液校正吸光度与零浓度（空白）溶液校正吸光度的差： $A_r = A_s - A_b$ ，见表 2。  
 在标准曲线上读出总氮含量，再根据取样量 (10.00 mL)

计算水样中的总氮浓度为 0.799、0.819 mg/L，相对偏差为 -1.3%，小于 10%；标曲中间点溶液浓度 1.013 mg/L，相对误差为 1.3%，小于 10%；加标样浓度为 2.034 mg/L，加标回收率为 101.7%，在 90%~110% 之间；均满足方法标准 HJ 636-2012 的质控要求。

### 3 讨论与结论

在实际工作中,由于水样自身状况的差异及复杂性,总氮测定过程中会存在一些需要解决的问题<sup>[10]</sup>,有的样品可能会在高温消解后出现沉淀,加入盐酸溶液(1+9)仍然不能溶解,此时可以采取静置待上层液体澄清后,取上层液体上机进行检测;有的样品可能会出现絮凝物,加入盐酸溶液(1+9)不溶解,静置后上层液体也不能澄清,此时在275 nm波长处检测的吸光度会很高,有机物的影响会严重干扰实验结果的准确性,可以用离心机对水样进行离心处理,取上层清液上机测定275 nm的吸光度,会明显降低,减少了有机物对实验结果的影响;有的样品有可能出现消解后呈红色或微红色,此时应该是水样中含有较高浓度的金属离子铁、铬或锰离子,被氧化成其他价态的离子,对检测结果产生影响,此时可以采取稀释水样的方法来解决有颜色的问题,也可以加入掩蔽剂5%盐酸羟胺溶液1~2 mL来消除金属离子的影响。

将比色管放入高压锅中消解,必须用纱布和棉线密封好塞子,如果比色管漏气,消解过程中无法保证其他形态的氮完全转化成硝酸盐从而造成检测结果偏低,也有可能高压锅中的蒸汽进入比色管中,污染样品,造成结果不准确,因此,在放入高压锅前必须保证比色管密封性好;在高压锅中120~124℃,样品中加入的碱性过硫酸钾溶液能够将其他形态的含氮物质氧化成硝酸盐,碱性过硫酸钾溶液在吸光度220 nm处有较强的吸收,随着在持续高温120℃至124℃中消解,过硫酸钾分解使吸收变弱,保持持续消解在30~45 min,能够使空白试验的校正吸光度有效地降低。

通过详细的试验对检测总氮过程中的影响因素及其解决办法进行验证,通过优化后的样品处理、消解过程等可以显著地提高工作效率,有效地消除各种影响,使用重结晶两次后的过硫酸钾配制的碱性过硫酸钾溶液做的空白试验能有效地解决国内市场上过硫酸钾纯度(含氮)问题,并且通过验证标准曲线,

满足本标准“12 质量控制与质量保证”的要求,提高了水中总氮检测的效率和结果的准确性。

### 参考文献

- [1] 师培.地表水中总氮测定方法的改进[J].环境研究与监测,2014,27(02):51-53.
- [2] HJ 636-2012 水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [3] HJ 199-2023,水质总氮的测定气相分子吸收光谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2023.
- [4] 孙震.气相分子吸收光谱法测定水中总氮存在的问题及改良[J].科技与创新,2021,(13):149-150.
- [5] 骆佳慧,王海宏,屠伟斌,等.水中总氮测定的干扰影响和消除分析研究[J].资源节约与环保,2019,(04):58-59.
- [6] HJ 539-2009 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [7] 林建国,陈波.以去离子水代替无氨水用于废水中氨氮的测定[J].理化检验(化学分册),2010,(46):1218-1219.
- [8] 方淑琴,姜晓波,易卫东,等.用去离子水代替无氨水测定氨氮[J].工业水处理,2003,(23):48-49.
- [9] GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法[S].中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会:2008.
- [10] 邱艳,钱宇红.过硫酸钾重结晶降低总氮空白值的方法讨论[J].环境研究与监测,2007,(20):26-27.

### 作者简介



蒲双红,工程师,研究方向为水质监测。