

对GB636-2012总氮测定方法的研究及探讨

王国瑞¹, 周继柱², 孙松厚², 张志平², 马 凯², 岑闽露²

¹神美科技有限公司, 河北 河间

²神美科技有限公司, 北京

收稿日期: 2021年9月2日; 录用日期: 2021年10月1日; 发布日期: 2021年10月8日

摘 要

总氮的含量是我们用来衡量水体污染的一个重要指标之一, 所以总氮检测的准确值就显得尤为重要。影响准确值的内外因素也有很多, 为保证实验的精确性, 每一步操作都得按照相关规定去完成以避免误差。目前我们使用的检测方法GB636-2012适用于地下水、地表水的测定, 水中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨气及大部分有机含氮化合物中氮的总和都是可以检测出来的指标。总氮的最低检测浓度为0.02 mg/L, 最高检测浓度为7 mg/L。

关键词

总氮, 碱性过硫酸钾, 消解, 紫外分光光度法

The Method of Total Nitrogen Determination of GB636-2012 Is Studied and Discussed

Guorui Wang¹, Jizhu Zhou², Songhou Sun², Zhiping Zhang², Kai Ma², Minlu Cen²

¹Smedic Technology Co., Ltd., Hejian Hebei

²Smedic Technology Co., Ltd., Beijing

Received: Sep. 2nd, 2021; accepted: Oct. 1st, 2021; published: Oct. 8th, 2021

Abstract

The content of total nitrogen is one of the important indicators used to measure water pollution, so the accurate value of total nitrogen detection is particularly important. There are many internal and external factors that affect the accurate value. In order to ensure the accuracy of the experiment, each step of the operation must be completed in accordance with the relevant regulations to avoid errors. At present we use the detection method GB636-2012 which is suitable for the determination of groundwater and surface water, water nitrite nitrogen, nitrate nitrogen, inorganic am-

monium salt, dissolved ammonia and most of the organic nitrogen compounds in the total nitrogen can be detected indicators. The minimum detection concentration of total nitrogen was 0.02 mg/L, and the maximum detection concentration was 7 mg/L.

Keywords

Total Nitrogen, Alkaline Potassium Persulfate, Digestion, Ultraviolet Spectrophotometry

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

总氮可以理解为水中各种形态无机氮和有机氮的总量。其中有硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮等无机氮和蛋白质、氨基酸和有机胺等有机氮。目前我国常用来测定水质总氮的方法是碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法[1] [2] [3] [4]。无论从检测速度、效率、成本上来说,此方法快速、精确、简单是最佳选择。待加入碱性过硫酸钾溶液放入灭菌器中消解完成并冷却后使用紫外可见分光光度计检测,分别在波长 220 nm 和 275 nm 处,测出吸光度 A_{220} 和 A_{275} ,吸光度 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 。按照所标定的回归曲线公式计算出总氮。

碱性过硫酸钾消解法测总氮原理是在一定温度的水溶液中,过硫酸钾发生反应后产生硫酸氢钾和原子态氧,硫酸氢钾在溶液中离解而产生氢离子,所以在氢氧化钠的碱性介质中可加快分解过程趋于完全[5] [6]。分离出的原子态氧在 120°C~124°C 条件下,可使水样中含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐。并且在此过程中有机物同时被氧化分解。

在实验过程中,药剂配制时的温度、试验用水、药剂厂家、试剂储存时间、储存条件均影响实验数据。陈英等通过优化各实验条件来提高实验的准确性[7]。所以在实验中,均按照国家标准法的要求配制药剂。

徐莉等研究了实验用水,试剂纯度和器皿洁净度等对总氮测定空白值的影响,并提出相应控制方法[8]。孙亚平等从试剂浓度、消解过程、实验用水、实验室环境条件、器皿和高压蒸汽灭菌器的污染状况及波长定位准确性等方面探讨了实验过程的影响[9]。在本次实验中,药剂当场配制并使用,避免误差。比色管等玻璃仪器的清洗均使用去离子水,尽量避免由于外在因素引起的试验误差。

2. 实验仪器和试剂

2.1. 实验仪器

- 1) 紫外可见分光光度计(北京普析 T6 新世纪): 波长范围为 190 nm~1100 nm, ± 1.0 nm 仪器可以自动波长校正,波长重复性 ≤ 0.2 nm,工作电压为 220 V \pm 22 V。
- 2) 手提式压力蒸汽灭菌器(LHS-18A): 工作压力为 0.142 MPa,电源电压为 220 V,工作温度为 120°C。
- 3) 25 ml 具塞磨口玻璃比色管(天玻)。
- 4) 10 mm 石英比色皿。

2.2. 实验试剂

- 1) 硝酸钾: EMD Millipore, 优级纯,含量 $\geq 99.0\%$ 。硝酸钾试剂选择优级纯试剂以减少试验过程产

生的误差。

2) 氢氧化钠: 天津北辰方正试剂厂, 分析纯, 含量 $\geq 96.0\%$ 。

3) 过硫酸钾: 天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯, 含氮量 $\geq 99.5\%$ 。过硫酸钾选择优级纯药剂以避免消解过程中因消解物质产生的试验误差。

4) 盐酸: 天津北辰方正试剂厂, 分析纯, $36.0\% \sim 38.0\%$ 。

2.3. 实验用水

为避免试验过程中因无氨水的使用产生误差, 试验过程所使用的水均为同一瓶无氨水。同时总氮消解过程中, 做三组空白平行样以避免误差。

3. 试剂配制

药剂配制[10]均参考 GB636-2012 中的试剂配制。

3.1. 硝酸钾标液

称取 0.7218 g 硝酸钾固体溶解后稀释至 1000 ml 容量瓶中并定容, 此为试剂 A, 取 10 ml 试剂 A 定容至 100 ml, 此为硝酸钾标液。

3.2. 碱性过硫酸钾溶液

40 g 过硫酸钾固体溶解至 600 ml 无氨水中, 称取 15 g 氢氧化钠溶解于 300 ml 无氨水中, 待冷却后混匀, 定容至 1000 ml 容量瓶中。

4. 实验方法

按照 GB636-2012 中碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法中, 配制硝酸钾标液(10 mg/L), 取 0、0.2、0.5、1、3、7 ml 的硝酸钾标液加无氨水至 10 ml, 然后加入 5 ml 碱性过硫酸钾溶液, 放入灭菌器中, 120°C 消解 30 min。消解结束后取出冷却并加入 1 ml 的(1:9)盐酸溶液, 用无氨水定容至 25 ml, 摇匀后分别在波长 220 nm、275 nm 处用 10 mm 比色皿分别测定吸光度, 吸光度 = $A_{220} - 2A_{275}$ 。

5. 实验结果与讨论

5.1. 碱性过硫酸钾溶液加入量

过硫酸钾总氮含量 $\leq 0.0005\%$, 过硫酸钾的溶解过程中使用了两种方法, 第一种: 将配制的过硫酸钾溶液放入水浴锅中搅拌至溶化, 溶化后, 取出冷却至室温备用, 待配制好的氢氧化钠溶液溶解并冷却后倒入已经完全溶解并冷却的过硫酸钾溶液中并定容。第二种: 将无氨水提前加热至 40°C 左右时加入称好的过硫酸钾药剂并搅拌至溶化, 再将配制完成并冷却至室温的氢氧化钠溶液与冷却至室温的过硫酸钾溶液混匀并定容。配制时温度不可过高, 最好不高于 60°C , 因为温度过高会导致过硫酸钾分解失效, 使得氧化效果不明显, 测定结果不准确。

碱性过硫酸钾溶液在总氮检测的过程中做消解物质, 具有氧化性, 碱性过硫酸钾溶液在 $120^\circ\text{C} \sim 124^\circ\text{C}$ 时将含氮有机物的氮转化为硝酸盐。碱性过硫酸钾溶液的不同加入量会对实验产生不同的影响。当加入量过大时空白也同步增大, 导致这一结果的原因是由于氧化剂反应不完全, 残余的氧化剂在波长 220 nm 被吸收导致的。本试验采用在相同条件下时加入不同碱性过硫酸钾溶液的量来测定曲线。

国家标准法中要求空白 ≤ 0.03 , 由下面四个表(表 1~4)可以看出, 校准曲线均达到 0.99 以上, 由表

1 可以看出, 当加入量为 2.5 ml 时, 回归系数均为 0.999 以上、但是空白 > 0.03 , 原因是加入的碱性过硫酸钾量偏低。消解不完全导致; 由表 2、表 3 可以看出当加入量为 7.5 ml、10 ml 时, 回归系数均为 0.99 以上、且空白 > 0.03 , 碱性过硫酸钾溶液加入量过大时空白也会同步增大, 这是由于氧化剂反应不完全, 残余的氧化剂在波长 220 nm 被吸收导致的。综上, 由表 4 可以看出碱性过硫酸钾加入 5 ml 时最为合适, 曲线均为 0.999 以上且空白 ≤ 0.03 , 所以在总氮检测消解中, 加入 5 ml 碱性过硫酸钾为最佳投加量。

Table 1. Curve when alkaline potassium persulfate solution is added to 2.5 ml

表 1. 碱性过硫酸钾溶液加入 2.5 ml 时的曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.042	0.027	0.06	0.108	0.298	0.671	$Y = 0.0095X + 0.0088$	$R^2 = 0.9996$
2	0.04	0.015	0.047	0.102	0.292	0.66	$Y = 0.0095X + 0.0016$	$R^2 = 0.9996$
3	0.045	0.017	0.044	0.11	0.296	0.701	$Y = 0.01X - 0.0006$	$R^2 = 0.9996$

Table 2. Curve when alkaline potassium persulfate solution is added to 7.5 ml

表 2. 碱性过硫酸钾溶液加入 7.5 ml 时的曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.031	0.019	0.061	0.102	0.318	0.629	$Y = 0.009X + 0.0122$	$R^2 = 0.9942$
2	0.04	0.01	0.045	0.085	0.302	0.644	$Y = 0.0093X - 0.0011$	$R^2 = 0.9978$
3	0.044	0.022	0.047	0.092	0.287	0.722	$Y = 0.0103X - 0.0057$	$R^2 = 0.9989$

Table 3. Curve when alkaline potassium persulfate solution is added to 10 ml

表 3. 碱性过硫酸钾溶液加入 10 ml 时的曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.048	0.017	0.045	0.117	0.339	0.682	$Y = 0.0099X + 0.0079$	$R^2 = 0.9946$
2	0.036	0.019	0.045	0.112	0.312	0.688	$Y = 0.0099X + 0.0037$	$R^2 = 0.9989$
3	0.044	0.025	0.051	0.122	0.311	0.698	$Y = 0.0099X + 0.0078$	$R^2 = 0.9989$

Table 4. Curve when alkaline potassium persulfate solution is added to 5 ml

表 4. 碱性过硫酸钾溶液加入 5 ml 时的曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.028	0.023	0.053	0.104	0.306	0.696	$Y = 0.0099X + 0.0035$	$R^2 = 0.9999$
2	0.027	0.018	0.053	0.101	0.304	0.701	$Y = 0.01X + 0.0008$	$R^2 = 0.9999$
3	0.022	0.024	0.059	0.103	0.3	0.699	$Y = 0.0099X + 0.004$	$R^2 = 0.9999$

5.2. 消解时间

GB636-2012 中, 碱性过硫酸钾-紫外分光光度法测定水样中的总氮, 消解时间为 30 min, 代小华[11]在《碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮的方法优化》中指出, 适当延长至 45~50 min 可避免空白值过高的问题, 陈琼[12]的研究表明消解时间最好延长至 50 min。消解温度是 120℃~124℃, 消解原理是把所有的形式的氮转化为硝酸盐, 加入盐酸溶液后, 在酸性条件下产生反应。硝酸根离子在 220 nm 处被吸收, 溶解的有机物在 275 nm 处被吸收[13], 所以测定结果为 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 。本试验是在相同条件下通过不同消解时间测定不同曲线的回归系数来判定出最合适的消解时间。

国家标准中消解时间为 30 min。由下表 5 可以看出当消解时间为 20 min 时, 消解时间过短, 某些含氮有机物转化不完全, 所以回归曲线均在 0.99 以上但并不能完全稳定到 0.999 以上且空白 > 0.03; 由下表 6 可以看出, 当消解时间为 30 min 时, 回归曲线均在 0.999 以上、空白 ≤ 0.03, 满足回归曲线要求; 由表 7、表 8 可以看出, 当消解时间为 40 min、50 min 时, 回归曲线均达到 0.999 以上且趋近于 1, 空白均 ≤ 0.03, 考虑到消解时间过长且做对实验无任何有利影响, 所以本着不浪费时间原则, 以 40 min 消解时间为最佳。综上考虑, 消解时间为 40 min 时, 回归曲线最接近 1 且空白 ≤ 0.03, 这样既降低了空白吸光度对实验的影响, 也提升了试验的准确性。

Table 5. Regression curve at 20 min digestion

表 5. 消解 20 min 时的回归曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.031	0.025	0.045	0.103	0.33	0.711	$Y = 0.0102X + 0.0029$	$R^2 = 0.9985$
2	0.04	0.021	0.042	0.113	0.313	0.701	$Y = 0.01X + 0.0025$	$R^2 = 0.9991$
3	0.034	0.015	0.032	0.093	0.313	0.719	$Y = 0.0104X - 0.0077$	$R^2 = 0.9992$

Table 6. Regression curve at 30 min digestion

表 6. 消解 30 min 时的回归曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.03	0.027	0.055	0.117	0.309	0.692	$Y = 0.0098X + 0.0086$	$R^2 = 0.9993$
2	0.025	0.0026	0.053	0.117	0.319	0.712	$Y = 0.0101X + 0.0069$	$R^2 = 0.9994$
3	0.028	0.029	0.059	0.113	0.321	0.705	$Y = 0.01X + 0.0092$	$R^2 = 0.9993$

Table 7. Regression curve at 40 min digestion

表 7. 消解 40 min 时的回归曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.023	0.024	0.055	0.111	0.311	0.71	$Y = 0.0101X + 0.0048$	$R^2 = 0.9998$
2	0.02	0.019	0.05	0.01	0.31	0.712	$Y = 0.0102X - 0.0001$	$R^2 = 0.9999$
3	0.024	0.022	0.048	0.104	0.299	0.697	$Y = 0.0099X + 0.0011$	$R^2 = 0.9999$

Table 8. Regression curve at 50 min digestion

表 8. 消解 50 min 时的回归曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.028	0.027	0.052	0.099	0.309	0.703	$Y = 0.01X + 0.0028$	$R^2 = 0.9998$
2	0.031	0.017	0.059	0.102	0.304	0.714	$Y = 0.0102X + 0.0008$	$R^2 = 0.9998$
3	0.034	0.019	0.053	0.112	0.301	0.697	$Y = 0.0099X + 0.0035$	$R^2 = 0.9997$

5.3. 不同厂家的试剂

本次试验为减少因配制碱性过硫酸钾溶液的操作过程带来的误差影响, 均使用同一种配制方法, 将无氨水先加热至 40℃ 后倒入称好的过硫酸钾固体并搅拌至溶解, 再将溶解并冷却好的氢氧化钠溶液与过硫酸钾溶液混合均匀并定容。欧登龙[14]研究了过硫酸钾对总氮测定的影响, 选用高纯度的过硫酸钾并正确配置及保存, 能很好地保证结果的准确度。潘本锋等[15]发现造成总氮测定空白值过高的原因主要为过硫酸钾试剂纯度不够, 采用二次重结晶的方法对过硫酸钾试剂提纯后, 空白吸光度降至 0.030 以下。

试验所用试剂含氮量均 $\leq 0.0005\%$ 。不同厂家的药剂使用效果有一定的区别。试验过程以国标法 GB636-2012 为准, 加入碱性过硫酸钾溶液 5 ml, 消解时间 30 min, 选用药剂中既有分析纯也有优级纯。

由下表可看出无论使用哪个厂家的药剂, 回归曲线均达到 0.999 以上, 由表 9 可以看出, 当使用 A 厂家(优级纯)的过硫酸钾时, 回归曲线趋近于 1、空白均 ≤ 0.03 且曲线稳定。由表 10、表 11 可以看出, 当使用 B 和 C 厂家(分析纯)药剂时, 回归曲线均达到 0.999 以上, 但空白不稳定。综上, 为确保试验的精确性, 做实验时尽量选用优级纯药剂以减少试验偏差。

Table 9. Calibration curve when using manufacturer A (superior pure) reagent

表 9. 使用 A 厂家(优级纯)药剂时标定的曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.020	0.018	0.051	0.102	0.305	0.698	$Y = 0.01X + 0.0009$	$R^2 = 0.9999$
2	0.03	0.022	0.042	0.101	0.298	0.702	$Y = 0.01X - 0.0016$	$R^2 = 0.9998$
3	0.024	0.022	0.048	0.104	0.299	0.697	$Y = 0.0099X + 0.0011$	$R^2 = 0.9999$

Table 10. Calibration curve when using manufacturer B (analytical pure) reagent

表 10. 使用 B 厂家(分析纯)药剂时标定的曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.023	0.028	0.046	0.114	0.294	0.697	$Y = 0.0099X + 0.0041$	$R^2 = 0.9994$
2	0.029	0.024	0.056	0.104	0.287	0.701	$Y = 0.0099X + 0.0018$	$R^2 = 0.9994$
3	0.034	0.018	0.053	0.085	0.297	0.711	$Y = 0.0102X - 0.0045$	$R^2 = 0.9994$

Table 11. Calibration curve when using manufacturer C (analytical pure) reagent

表 11. 使用 C 厂家(分析纯)药剂时标定的曲线

序号	空白	0.2 ml	0.5 ml	1 ml	3 ml	7 ml	曲线方程	回归系数
1	0.030	0.014	0.043	0.095	0.287	0.721	$Y = 0.0103X - 0.008$	$R^2 = 0.9992$
2	0.031	0.029	0.041	0.091	0.307	0.711	$Y = 0.0102X - 0.0022$	$R^2 = 0.9993$
3	0.029	0.023	0.05	0.121	0.316	0.711	$Y = 0.0101X + 0.006$	$R^2 = 0.9991$

6. 试验总结

经过不断的试验与验证, 影响测定总氮准确值的因素确实有很多, 为了避免因外界因素造成的试验误差, 试验中我们尽可能选用最合适的方法和药剂。尽量排除外界的干扰以保证试验过程的精准性, 根据本次试验的结果分析。

1) 碱性过硫酸钾溶液在消解反应中, 用做消解物质, 具有氧化性, 碱性过硫酸钾溶液在 $120^{\circ}\text{C}\sim 124^{\circ}\text{C}$ 时将含氮有机物的氮转化为硝酸盐。通过试验结果得出, 碱性过硫酸钾加入量为 5 ml 时为最佳, 当加入量为 2.5 ml 时, 因加入量过低时导致含氮有机物并不能完全转化为硝酸盐; 当加入量为 7.5 ml、10 ml 时, 因为消解物质反应不完全, 残留的氧化剂在波长 220 nm 处被吸收, 会导致空白偏高, 且影响检测的 PH 值。综上, 碱性过硫酸钾溶液的加入量在 5 ml 最为合适。

2) 国标法中, 总氮消解时间为 30 min。经过试验得出, 消解时间控制在 40 min 为最佳。当消解 20 min 时消解过程反应不完全, 回归系数在 0.99 以上且空白偏高; 当消解 30 min 与消解 40 min 相比, 消解 40 min 时回归系数更趋近于 1, 且消解 40 min 时的空白低于消解 30 min 时的空白, 所以相比之下, 消解 40 min 时最佳, 消解 50 min 时的曲线与消解 40 min 时的曲线近似, 但 50 min 时间过长且意义不大。综上 40 min

的消解时间为最佳。

3) 过硫酸钾选用总氮含量 $\leq 0.0005\%$ 的药剂, 对比试验测定结果分析, 优级纯药剂的回归系数更趋近 1 且试验结果比较稳定, 空白 ≤ 0.03 ; 分析纯药剂的回归系数均到 0.999 以上, 但空白不能稳定在 0.03 以下。所以综上, 在试验过程中, 为保证试验的准确性, 减少试验药剂的误差, 建议优先选用优级纯药剂。

参考文献

- [1] 环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] HJ636-2012. 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: 环境科学出版社, 2012.
- [3] 郭立军, 李世荣, 文新宇. 水质分析中总氮测定的不确定度评定[J]. 湖南工业大学学报, 2010, 24(3): 86-88.
- [4] 吴雅琴. 紫外分光光度法测定水质总氮影响因素分析[J]. 贵州化工, 2009, 34(5): 45-49.
- [5] 郑京平. 关于过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水中总氮方法改进探讨[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 210-217.
- [6] 胡潇涵, 杨蕾, 李燕, 张琳, 菲尔汗. 水中总氮测定方法研究进展[J]. 新疆环境保护, 2015, 37(2): 35-37+44.
- [7] 陈英. 分光光度法测定总氮的准确度研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(2): 153-156.
- [8] 徐莉, 牟太荣, 陈茂兰. 影响总氮空白测定因素的实验探讨[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(4): 140-141+146.
- [9] 孙亚平, 张莹莹, 邢宗娜, 张成. 水质分析中总氮测定的影响因素探讨[J]. 环境科技, 2013, 26(6): 60-63.
- [10] 环境保护部. HJ636-2012 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.
- [11] 代小华, 曾庆娟. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮的方法优化[J]. 环境与发展, 2018, 30(7): 139-140.
- [12] 陈琼. 紫外分光光度法测定水质总氮的影响因素分析[J]. 云南化工, 2018, 45(6): 92-93.
- [13] 贾岳清, 周昊, 殷惠民, 张炆, 杨勇杰. 水中总氮测定方法的研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 1-5.
- [14] 欧登龙. 过硫酸钾对总氮测定的影响与优化[J]. 广东化工, 2016, 43(11): 266-267.
- [15] 潘本锋, 鲁雪生, 李莉娜, 丁聪隽, 王晓燕. 紫外分光光度法测定总氮空白值过高原因分析[J]. 环境科技, 2010, 23(1): 64-66.