

测定总氮时影响空白吸光值的因素

董纪珍^① 宋莹 李建坡 致英

(北京城市排水集团有限责任公司水质检测中心 北京市 100022)

摘要 针对 GB 11894—89 测定污水中总氮空白值偏高的情况, 分析了碱性过硫酸钾本身以及纯度的影响、消解量、消解温度和时间、去离子水纯度、玻璃器皿的洁净度、碱性过硫酸钾存储时间、环境因素等影响因素, 找出了实验出现问题的原因, 并进行了校正。

关键词 总氮, 空白, 过硫酸钾, 紫外可见分光光度法。

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2006)04-0791-06

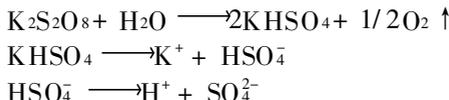
1 前言

总氮是指水体中有机氮和无机氮(NH₃-N+NO₃⁻-N+NO₂⁻-N)含量的总和, 水体中氮含量的增加会造成生物和微生物类的大量繁殖, 消耗水中的溶解氧, 使水体质量恶化。水中含氮、磷量较高时, 会使浮游生物大量繁殖, 出现富营养化状态。因此, 总氮是控制水质质量的重要指标之一。

在国家标准中建议采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(GB11894-89, 以下简称“衍法”)测定总氮^[1], 在实际操作中, 由于受到某些因素的影响, 往往会遇到实验空白值偏高, 难以控制, 致使测定准确度和精密度差, 直接影响测定结果。现对这些影响因素作一些探讨, 以供大家参考。

2 测定原理

在60℃以上水溶液中, 过硫酸钾可分解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, 故在氢氧化钠的碱性介质中可促使分解过程趋于完全。在120—124℃条件下, 原子态的氧使水样中含氮化合物的氮转化为硝酸盐。其方程式为:



分解出的原子态氧在120—124℃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。可用紫外分光光度法于波长220nm和275nm处, 分别测出吸光度A₂₂₀及A₂₇₅, 按式(1)求出校正吸光度A。

$$A = A_{220} - 2A_{275} \tag{1}$$

按A的值查校准曲线并计算总氮(以NO₃⁻-N计)含量。

3 实验部分

3.1 试剂和仪器

3.1.1 试剂

水: 去离子水;

① 联系人, 电话: (010) 87743414; E-mail: jzhdong1978@163.com; djz@bdc.cn

作者简介: 董纪珍(1978—), 女, 湖北省京山县人, 硕士, 现主要从事环境科研、环境监测和实验室管理工作。

收稿日期: 2006-03-21; 接受日期: 2006-04-14

碱性过硫酸钾溶液: 称取 40g 过硫酸钾($K_2S_2O_8$), 另称取 15g 氢氧化钠(NaOH), 溶于水中, 稀释至 1000mL, 溶液存放在聚乙烯瓶内, 最长可贮存一周。

盐酸溶液(1+ 9)。

3. 1. 2 主要仪器和设备

8500 紫外可见分光光度计(上海天美科技有限公司)及 10mm 石英比色皿。

医用蒸气灭菌器(上海市申安医疗器械厂, 压力为 1. 1—1. 4kg/cm²), 锅内温度相当于 120—124℃。

Easypureii UV/UF 超纯水器(美国Barnstead 公司)。

具塞玻璃磨口比色管, 25mL。

①所用玻璃器皿用盐酸(1+ 9)浸泡, 清洗后再用去离子水冲洗 3 次以上;

②所有试剂均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂。

3. 2 实验方法

用适量水样置于 25mL 的具塞玻璃磨口比色管, 去离子水定容至 10mL 刻度, 加入 5mL 碱性过硫酸钾溶液, 塞紧磨口塞, 摇匀, 用布及绳等扎紧瓶塞, 以防弹出。将比色管置于医用手提蒸气灭菌器中, 加热, 使压力表指针到 1. 1—1. 4kg/cm², 此时温度达 120—124℃后开始计时。保持此温度加热 45min。冷却、开阀放气, 移去外盖, 取出比色管, 冷至室温。加盐酸(1+ 9) 1mL, 用去离子水稀释至 25mL 标线, 混匀。移取部分溶液至石英比色皿中, 在紫外分光光度计上, 以去离子水作参比, 分别在波长为 220nm 与 275nm 处测定吸光度, 并按式(1)计算出校正吸光度 A 。

4 结果和讨论

4. 1 碱性过硫酸钾本身的影响

实际测定过程中, 有时空白值异常的偏高, 即使用刚制备的新鲜去离子水也会出现这种情况。通过实验发现, 这种现象的产生主要是由于总氮分析方法中所使用的碱性过硫酸钾本身在 220nm 处有强烈的吸收所致(见图 1)。这种吸收在加热过程中随着碱性过硫酸钾的不断分解而逐渐减弱。

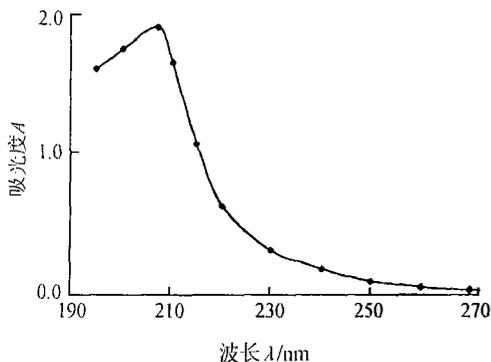


图 1 碱性过硫酸钾吸收曲线

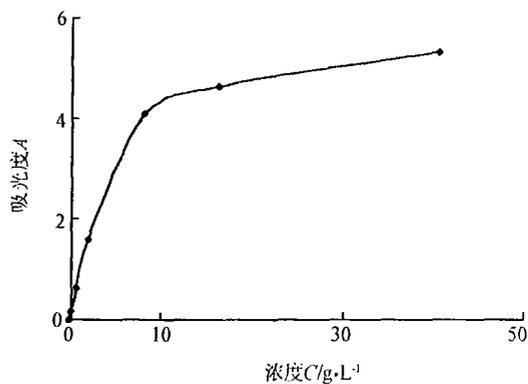


图 2 不同浓度的碱性过硫酸钾的吸光度

同时, 作者还研究了不同浓度的碱性过硫酸钾在 220nm 的吸光度(如图 2)。由图 2 可知, 随着碱性过硫酸钾浓度的降低, 其吸光度也逐渐降低, 且当碱性过硫酸钾浓度的降低至 0. 02g/L 时, 其吸光度值为 0. 0197, 浓度下降至 0. 002g/L 时, 其吸光度值为 0. 0002, 故在实验过程中必须保证过硫酸钾分解完全, 否则会引起空白值偏高, 严重干扰比色测定。因此过硫酸钾是决定试验空白值的大小主要因素之一。

4.2 消解温度和时间对空白的影响

方法[1]和文献[2]规定消解温度控制在120—124℃之间,消解时间为30min,文献[3]对温度进行了详细研究,结果与国标方法吻合。文献[4,5]对消解时间进行了探讨,结果与国标方法不吻合,本文主要对消解时间进行了研究。

为了进一步了解

表1 不同消解时间的试验空白值统计表

消解时间(min)	30	35	40	45	50	60
K ₂ S ₂ O ₈ 吸光度	0.4595	0.2679	0.1947	0.1320	0.1289	0.1274

消解时间对测定结果的影响,取碱性过硫酸钾消解后直接进行测定。作者针对消解时间对空白值的影响进行了试验。通过试验发现随着加热时间的延长,过硫酸钾在220nm处的吸收逐渐降低,其变化情况见表1。

消解过程是过硫酸钾分解产生原子态氧的过程,时间过短均造成过硫酸钾分解不完全而使试验空白值过大。由表1中可知,当消解时间为30min时,过硫酸钾的吸光度较高,为0.4595,说明过硫酸钾未分解完全,而当消解时间大于45min时,试验空白值趋于稳定,可认为其分解完全。因此实验确定消解时间为45min,由此保证空白试验值最小和试验结果稳定。

4.3 过硫酸钾纯度对空白的影响

在分析测试过程中,选用了两种不同质量的过硫酸钾试剂,均按照操作程序在温度120—124℃下消解45min,测定空白值的吸光度,试验结果见表2。

表2 不同纯度过硫酸钾空白值表

试剂	平行1	平行2	平行3
厂家1	0.0304	0.0305	0.0289
厂家2	0.2322	0.2470	0.2390

厂家1的过硫酸钾,纯度较高,空白值较低,氧化性较强;含有杂质或失效的氧化剂表现为空白值偏高,氧化性偏低。从表中可以看到,高纯度的氧化剂空白值为0.03左右,而低纯度的氧化剂空白值为0.24左右,按照操作程序测定过硫酸钾的空白值,当空白值在0.03左右时,可认为氧化剂的纯度达到要求;当空白值偏高时则认为氧化剂纯度偏低。过硫酸钾试剂的质量直接影响总氮测定的结果。实验时应选用分析纯试剂。曾发现某厂的过硫酸钾其总氮空白吸光值高达1以上,且还发现同一厂家不同批号的过硫酸钾试剂的空白值也相差较大。故对不同厂家的不同批号的过硫酸钾试剂均需进行空白检验,才可投入使用。所以,过硫酸钾试剂的质量对测定的空白影响较大,实验前需严格选择合适的厂家的过硫酸钾试剂。

4.4 消解量对空白的影响

为了进一步研究碱性过硫酸钾对测定结果的影响,作者还改变碱性过硫酸钾的量进行了空白试验,试验结果见表3。由表3可知,随着碱性过硫酸钾浓度的增高,

表3 不同消解量对空白值的影响

碱性过硫酸钾量 (mL)	空白试验值				
	平行1	平行2	平行3	平行4	平均值
3	0.0211	0.0216	0.0218	0.0240	0.0221
5	0.0298	0.0304	0.0305	0.0305	0.0303
10	0.0550	0.0567	0.0568	0.0597	0.0570

其空白值也相应增大。故在样品测定过程中,应在保证消解完全的前提下,选择尽可能少的碱性过硫酸钾。在实验过程中,如果发现样品浓度较低,可以选择较少量的碱性过硫酸钾进行消解,而对于高浓度的样品应先稀释后再消解,尽量避免选择大量碱性过硫酸钾消解,以免引入较大误差。

4.5 消解过程对空白的影响

不仅如此,消解过程也会对K₂S₂O₈的分解产生影响。两组空白样一组按常规方法放入医用灭

菌锅,在室温下加热,至 120—124℃处消化 45min 后,冷却测定, $A_{220\text{nm}}$ 为 0.0302, $A_{275\text{nm}}$ 为 0.0007; 另一组先把灭菌锅水煮沸后,再放样品,在 120—124℃处消化 45min 后,迅速放气取出测定,其 $A_{220\text{nm}}$ 为 0.0931, $A_{275\text{nm}}$ 为 0.0028。而后一组样在继续消解一段时间后, $A_{220\text{nm}}$ 降为 0.0310, $A_{275\text{nm}}$ 为 0.0005。两种方法在 120—124℃的消解时间相同,但后一种方法升降温时间短,总消化时间也缩短,结果导致了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的分解不完全而影响比色测定,因此不宜采用。

4.6 碱性过硫酸钾存储时间对空白的影响

总氮测定的关键在于用碱性过硫酸钾将水样中的非硝酸盐氮氧化生成硝酸盐(NO_3^-),测定其吸光度,来推算出总氮含量。碱性过硫酸钾起着最关键的作用,如果存放时间过长,也会影响到测定结果(见表 4)。

表 4 碱性过硫酸钾存放时间对空白吸光度的影响

存放时间	d1	d3	d5	d7	d9	d11
空白吸光度	0.0277	0.0282	0.0294	0.0307	0.0412	0.0465

由表 4 看出,碱性过硫酸钾存放 3 天对结果基本无影响,存放 7 天以上就会有较大偏差,故碱性过硫酸钾配置好后不能放置超过 7 天,最好不超过 3 天。

4.7 试验用玻璃器皿的洁净度对空白的影响

按照分析操作程序,分别使用普通清洗的玻璃器皿、盐酸(1+9)溶液浸泡 24h 的玻璃器皿进行空白试验值的测定,测定结果列入表 5 中。

表 5 不同玻璃器皿洁净度的空白试验值统计表

器皿处理方法	空白试验值					
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平均值	RSD
普通清洗	0.0353	0.0366	0.0347	0.0360	0.0356	0.0353
盐酸(1+9)浸泡	0.0298	0.0304	0.0305	0.0305	0.0303	0.0298

由表 6 可知,试验用玻璃器皿的洁净程度对空白值的也有一定程度的影响。由于含氮化合物转化为硝酸盐氮是在长时间、高温下的消解过程,因此在消解过程中,玻璃壁上难以清洗的有机物及其他物质混入介质中而使空白试验值偏大。而使用酸浸泡过的玻璃器皿,其空白值低于普通清洗过的玻璃器皿的空白值,且精密比普通清洗好,因此用酸浸泡玻璃器皿是降低空白试验值的手段之一。同时在实验过程中,也发现玻璃器皿清洗干净后,控干后使用可以进一步降低其空白值,可使空白吸光度值低于 0.02。

4.8 蒸馏水的纯度对空白的影响

4.8.1 去离子水纯度

国家标准测定方法要求整个总氮分析过程要使用无氨水,其制备方法可采用酸化蒸馏。现用经过阴阳离子交换树脂处理的去离子

表 6 用改进方法检测去离子水的纯度

方法	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平均值
标准方法	0.0304	0.0305	0.0298	0.0304	0.0303
改进方法	0.0280	0.0304	0.0272	0.0293	0.0302

水进行空白试验和标样测定,空白吸光值在均在 0.03 附近,测得标样结果与真值相同,表明去离子水已符合实验用水要求,不必另行制备二次蒸馏水。再者,经过阴、阳离子交换树脂制备的去离子水其中的 NO_3^- 、 NO_2^- 离子也已去除,故此去离子水符合要求。

为了进一步验证去离子水的纯度,可采用以下方法:不加 10mL 去离子水,而直接取 5mL 碱性过硫酸钾,消解后加 1mL 盐酸,再用去离子水定容至 25mL,测吸光度值与标准方法测得的空白值

相比较即可验证实验室内去离子水的纯度(如表6所示)。标准方法中总氮空白用10mL去离子水代替水样测定,碱性过硫酸钾可将其中的非硝酸盐氮氧化生成硝酸盐(NO_3^-)使空白值偏高。由文献[5]可知,铵在220nm处并无吸收,只有参加氧化反应生成硝酸盐(NO_3^-)才会影响空白的测定结果。由表7数据可知,标准方法测得的空白值与改进的方法测得的空白值基本保持一致,说明此去离子水基本不含有氮类化合物(硝酸盐氮除外),满足实验的要求。如果两种方法测得的空白值相差较大,那就说明此去离子水不符合标准,需重新制备或使用无氨水。

4.8.2 去离子水存取时间

为了进一步研究去离子水对总氮测定结果的影响,作者分别用隔夜的去离子水和刚制备的去离子水进行空白试验值的测定,试验结果见表7。由表7可知,刚制备的去离子水的吸光度均比隔夜的去离子水低,实验过程中尽量使用刚制备的去离子水。原因可能由于实验室中氨水、硝酸和其他氨盐等试剂易挥发出氨气,重新溶解到去离子水中,经加热氧化后生成硝酸盐(NO_3^-)使空白值偏高,因此在实验中应选择刚制备的去离子水。

表 7 隔夜的去离子水对总氮空白值的影响

去离子水	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平均值
隔夜的去离子水	0.0325	0.0342	0.0328	0.0334	0.0332
刚制备的去离子水	0.0303	0.0306	0.0307	0.0301	0.0304

4.9 实验室环境

实验环境对总氮的测定影响很大。环境对样品的污染,主要是由空气中的污染气体和沉降粒子引起的。普通实验室中每立方米空气中含有数百微克的微粒。这些微粒中含有多种化学元素,可引起多种痕量化学元素的污染。在总氮空白测定中,首先要避免项目的交叉污染。凡是能带入氮的水和试剂都不能在实验室使用,不能与用氨水、硝酸以及其他氨盐类试剂的分析项目安排在一个实验室内,因为它们容易挥发进入空气,可能重新溶解在试样中,使测定结果偏高。其次,实验操作时,所用的器皿如蒸汽锅或压力锅、比色管、纱布等均应清洗干净。特别是做完高浓度样品后,影响更大。压力锅和纱布可用去离子水预先多蒸几次,以降低空白值。要选用磨合性好的管子,加热时用纱布扎紧塞子,以防蹦出,加热完后,检查试液的体积是否正常,否则样品报废。

5 结论

由以上讨论可知,为了降低总氮的空白,应采取如下的措施:

- (1) 严格按照操作规程的消解方法,保证消解温度在120—124℃之间;为了确保过硫酸钾能分解完全,消解时间由《方法》中的30min改为45min;同时要严格控制消解过程;
- (2) 使用分析纯以上的过硫酸钾试剂,且使用新的过硫酸钾试剂前必须进行空白检验;碱性过硫酸钾配置好后不能放置超过7天,最好不超过3天;
- (3) 使用盐酸(1+9)浸泡的玻璃器皿,使用刚制备的去离子水或者无氨水清洗,使用前控干;
- (4) 确保能完全消解的前提下,选择较少量的过硫酸钾试剂;
- (5) 确保实验室环境的干净、整洁;不能与用氨水、硝酸以及其他氨盐类试剂的分析项目安排在一个实验室内;

此外,实验用的器皿、消解时所用的高压灭菌锅、高压灭菌锅的密封性、紫外可见分光光度计的稳定性,比色时所用的石英比色皿的差异都可能影响总氮的测定值。因此,在实际做实验时要注意以上这些影响因素,避免测定值出现偏差,从而影响到总氮空白值,进而影响最终测定结果。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. 水质-总氮的测定-碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[J]. GB11894-89. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [2] 国家环境保护总局、水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 254—257.
- [3] 祁娟娟, 梁晓. 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水中总氮方法的探讨[J]. 内蒙古环境保护, 2000, 12(3): 30—32.
- [4] 徐晓春, 黄小红, 夏羽兰, 张海荣. 降低总氮测定空白的方法改进[J]. 甘肃环境研究与监测, 2003, 16(1): 44, 51.
- [5] 张维东, 林峰. 对提高水质总氮测定结果准确度的探讨[J]. 山东环境监测, 1998, (4): 15—16.

Effective Factors upon the Adsorbance of Blank Tests in the Determination of the Total Nitrogen

DONG Ji-Zhen SONG Ying LI Jian-Po DING Zhi-Ying

(Water Quality Analysis Center, Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100022, P. R. China)

Abstract Due to the higher adsorbance of blank solution in the determination of the total nitrogen in the sewage by GB11894-1989, the factors, such as purity of oxidant, the quantity of the digestion, the purity of distilled water, the time and temperature of the digestion, the deposited time of oxidation solution, experimental environment, etc, were analyzed and improved.

Key words Total Nitrogen, Blank Test, Potassium Persulfate, Ultraviolet Spectrophotometry.

封四：“保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件3

不当挂名院士

1922年2月23日,苏联社会主义社会科学院主席团给列宁发来了一个通知书,说1922年2月5日列宁被选为研究院院士。列宁看了这个通知书,并在下面写了复函,还注明:“警在公文纸上,交我签字。”

列宁复函写道:“非常感谢,遗憾的是,我因病根本无法履行社会主义研究院院士的哪怕最微小的职责。挂名的院士,我不想当。因此,请把我从院士名单中勾掉或不要列入名单。”

列宁的复函,言简意赅,发人深思。列宁具有渊博的知识,授予院士头衔是当之无愧的,可是,列宁不这样看。他考虑到自己无法履行院士的职责,便毅然拒绝当挂名院士。

不当挂名院士,只是一件小事,但是,列宁这种革命责任心和谦虚谨慎的科学态度,实在令人敬佩。

(原载1981年1月17日《北京晚报》,作者:郭熙)