

10.13358/j.issn.1008-813x.2018.0910.01

对总氮测定方法 HJ 636-2012 的探讨与改进

徐义邦, 张 吴, 龚 娴, 万 茜

(南昌市环境监测站, 江西 南昌 330038)

摘 要: 对总氮测定方法HJ 636—2012的关键细节及其影响因素作了探讨和改进: 可以用氢氧化钠水化过程放出的热来加速过硫酸钾的溶解, 该过程过硫酸钾不降解, 碱性过硫酸钾溶液室温下可保存15 d; pH值对总氮测定结果影响不大; 10.0 mg/L硝酸钾标准使用液在0~10 ℃暗处保存可以稳定30 d; 校准曲线稳定, 在关键试剂没有更换时, 可以不用每批样品分析同时绘制校准曲线; 悬浮物影响总氮测定结果准确性, 可采用一次性0.45 μm水相针式过滤头过滤消解后定容的水样, 快速有效去除悬浮物。

关键词: 总氮; 碱性过硫酸钾; 过滤; 紫外分光光度法; 改进

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1008-813X(2018)05-0003-04

Discussion and Improvement on Determination Method of Total Nitrogen HJ 636-2012

Xu Yibang, Zhang Wu, Gong Xian, Wan Qian

(Nanchang Environmental Monitoring Station, Nanchang Jiangxi 330038, China)

Abstract: The key details and influencing factors of total nitrogen determination method HJ 636-2012 were discussed and improved. The dissolved heat of sodium hydroxide can be used to accelerate the dissolution of potassium persulfate without decomposing it, and alkaline potassium persulfate solution can be stored for 15 days at room temperature. pH value has little effect on the determination of total nitrogen. 10.0 mg/L potassium nitrate standard solution can be stable for 30 days in the dark at 0~10 ℃. The calibration curve is stable, when the key reagents are not replaced, we cannot draw a new calibration curve. Suspended solids affect the accuracy of total nitrogen determination results, and can be quickly and effectively removed by using a disposable 0.45 μm aqueous phase needle filter to filter the sample after digestion.

Key words: total nitrogen, alkaline potassium persulfate, filter, ultraviolet spectrophotometry, improvement

总氮是评价水质的重要指标之一。当地表水中氮、磷物质超标时, 微生物会大量繁殖, 浮游生物生长旺盛, 出现富营养化状态。目前我国普遍采用《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636—2012)^[1]测定水体

的总氮。该方法具有操作简单、灵敏度高、对设备要求低等特点。HJ 636—2012的关键在于将空白值控制在一个合理的范围(空白校正吸光度小于0.030)^[2-7]。李秋波^[8]从实验用水选择、试剂筛选、玻璃器皿清洗、改进实验操作、改进消解

收稿日期: 2018-09-10

作者简介: 徐义邦(1984-), 男, 江西南昌县人, 毕业于华侨大学化工学院环境工程专业, 工程师, 长期从事环境监测工作。

环境等多方面对总氮测定影响因素进行了分析,并提出了改进措施。但在长期使用该方法测定总氮实践过程中发现,该方法仍然存在一些问题,如碱性过硫酸钾配制较为繁琐,且保存条件不明确,硝酸钾标准使用液临用现配、每批样品同时做校准曲线,增加了工作量而且浪费试剂,悬浮物严重影响总氮测定准确度但方法中没有提及等。本研究就这些问题进行了研究和探讨,并提出了改进措施。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

主要仪器:UV2550 紫外可见分光光度计,日本岛津;BXM-30R 立式压力蒸汽灭菌器,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司。主要试剂:过硫酸钾(分析纯),德国默克;氢氧化钠(优级纯)、浓硫酸(分析纯)、盐酸(优级纯),国药集团化学试剂有限公司;硝酸盐标准溶液(500 mg/L,批号:102117),环境保护部标准品研究所;0.45 μm 聚醚砜过滤头,天津市津腾实验设备有限公司;试验用水均为新鲜制备去离子水。

1.2 实验方法

总氮测定:参照 HJ 636—2012 进行。

2 结果与讨论

2.1 碱性过硫酸钾溶液配制及保存

HJ 636—2012 碱性过硫酸钾溶液配制方法:40.0 g 过硫酸钾溶于 600 mL 水中(过硫酸钾常温下不易完全溶解,可置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热全部溶解),另取 15.0 g 氢氧化钠溶于 300 mL 水中;为防止氢氧化钠在溶解过程中放热使过硫酸钾分解,待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后,混合两种溶液定容至 1 000 mL。配置过程需要水浴加热,较为繁琐、耗时长。通过反复测定发现,15.0 g 氢氧化钠溶于 500 mL 水中水温最高不会超过 40 $^{\circ}\text{C}$,远低于过硫酸钾分解温度 60 $^{\circ}\text{C}$ ^[9],因此可以使用氢氧化钠的溶解热来溶解过硫酸钾,且不致过硫酸钾分解。本实验碱性过硫酸钾配置方法:15.0 g 氢氧化钠溶于 500 mL 水中,趁热加入 40.0 g 过硫酸钾,搅拌至过硫酸钾全部溶解,加水定容至 1 000 mL。相比于 HJ 636—2012,整个过程无需加热,简便、快速。

对于配制好的碱性过硫酸钾溶液按 HJ 636—2012 中的方法进行保存,存放于聚乙烯瓶中,可保存一周,但未对其保存条件进行说明。当温

度较低时(低于 10 $^{\circ}\text{C}$),碱性过硫酸钾溶液会析出过硫酸钾晶体,每次使用前需用 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下水浴加热溶解。操作麻烦,同时在反复溶解析出的过程中过硫酸钾会有少量分解,造成消解能力降低。因此,碱性过硫酸钾溶液不宜冷藏,可直接室温保存,冬天室温较低时,可将消解液保存在 20 $^{\circ}\text{C}$ 生化培养箱中。通常情况最少可以保存 15 d,保存期限以空白校准吸光度不超过 0.030 为宜,否则需重新配制。

2.2 标准使用液的保存时间

HJ 636—2012 规定:100 mg/L 硝酸钾贮备液加 1~2 mL 三氯甲烷作为保护剂,在 0~10 $^{\circ}\text{C}$ 暗处保存,可稳定 6 个月;10.0 mg/L 硝酸钾标准使用液临用现配。总氮作为水质常规监测项目,基层监测站样品量大,工作任务重,10.0 mg/L 硝酸钾标准使用液临用现配无形中增加了分析人员的工作量,同时造成试剂浪费。参照贮备液的保存条件,考察了 10.0 mg/L 硝酸钾标准使用液在 0~10 $^{\circ}\text{C}$ 暗处保存下的稳定时间,结果见表 1。由表 1 可知,10.0 mg/L 硝酸钾标准使用液在 0~10 $^{\circ}\text{C}$ 暗处条件下保存 30 d 内,测定值相对误差不超过 $\pm 2.0\%$,也就是说 10.0 mg/L 硝酸钾标准使用液在 0~10 $^{\circ}\text{C}$ 暗处保存最少可以稳定 30 d。

表 1 10.0 mg/L 硝酸钾标准使用液稳定性

保存时间	测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对误差/%
2 h	10.0	0.0
24 h	10.1	1.0
3 d	9.95	-0.5
7 d	10.0	0.0
14 d	9.93	0.7
30 d	10.2	2.0

2.3 pH 值对测定结果的影响

HJ 636 规定:样品用浓硫酸调节 pH 值至 1~2,常温下可保存 7 d;样品测定前调节 pH 值至 5~9。为了采样方便,节约采样容器,现场采样一般都将化学需氧量、高锰酸盐指数、氨氮和总氮等项目放在一起,加硫酸调节 pH 值 ≤ 2 保存,如采测分离地表水样品。将样品分装出来调节 pH 值后用于总氮分析,不但增加了工作量,而且容易带来新的污染。水样一般都会测定 pH 值,如果水样 pH 值在 5~10,500 mL 水样加 1 mL 浓硫酸调节 pH 值 ≤ 2 ,取 10 mL 水样,用 15 g/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值 5~9,只需要 3~6 滴即可。测定总氮时,取 10 mL 水样,加入 5 mL 碱性过硫酸钾溶液(相当于 15 g/L 氢氧化钠

溶液),碱性过硫酸钾溶液加入是过量的,因此不调节水样 pH 值对消解体系 pH 值影响不大。笔者试验了水样加酸使 pH 值 ≤ 2 保存,不调节 pH 直接测定对总氮测定结果影响,结果见表 2。从表 2 可知,水样加酸使 pH 值 ≤ 2 保存,不调节 pH 值与调节的总氮测定结果相差不大,相对误差 $\leq \pm 3.0\%$,说明不调节 pH 值对总氮测定结果影响不大。因此,常规水样(pH 值在 5~10,如地表水、地下水、生活废水、污水处理厂出水等),加浓硫酸调节 pH 值 ≤ 2 保存,测定总氮时可以直接取样测定。如果水样较为复杂,本身酸性或者碱性非常强,则应按 HJ 636—2012 规定调节水样 pH 值至 5~9 后测定,确保总氮测定结果的准确。

表 2 pH 值对总氮测定结果的影响 (n=6)

水样	总氮测定结果/(mg·L ⁻¹)		相对误差 /%
	调节 pH 值至 5~9	不调节 pH 值	
地表水	2.58	2.62	1.6
饮用水源水	1.89	1.81	-2.6
工业废水	10.2	10.4	2.0
污水处理厂进水	52.3	51.2	-2.1
污水处理厂出水	18.5	18.9	2.2

2.4 悬浮物对总氮测定结果的干扰及去除

通过大量的实际样品分析,笔者发现样品经碱性过硫酸钾消解后仍有不溶性物质即悬浮物,尤其是部分含悬浮物、泥沙高的样品,使吸光度值 A_{275} 偏大,常常出现吸光度 A_{275}/A_{220} 大于 20% 的现象,从而影响总氮测定结果的准确性^[10],有时是造成总氮测定结果小于氨氮测定结果的主要原因。HJ 636—2012 未对悬浮物对总氮测定结果的影响及其去除方式作出规定。本研究采用一次性 0.45 μm 水相针式过滤头过滤消解后定容的水样,快速有效地去除悬浮物的干扰,去掉初始 2~3 mL 滤液,滤液直接过滤到比色皿中进行比色分析,校准曲线、空白实验采用同样的操作。

实际样品消解定容后过滤与不过滤总氮测定结果比较见表 3。由表 3 可以看出:(1)直接测定的总氮值比经过过滤头过滤的测定值都偏低,这说明悬浮物对总氮测定的结果有很大的影响。根据总氮测定结果的计算公式: $A=A_{220}-2A_{275}$,式中 A_{275} 为可溶性有机物干扰值,2 为溶解在水中有有机物在 220 nm 和 275 nm 处吸光度的经验系数。当水样消解后仍有一定含量的悬浮物时, A_{275} 吸光度的贡献主要来自悬浮物,此时 A_{220} 和 A_{275} 之间并不存在 2:1 的关系,从而造成

总氮的测定结果偏低^[11]。(2)不过滤 A_{275} 、 A_{275}/A_{220} 值高,过滤后 A_{275} 、 A_{275}/A_{220} 值显著降低,说明采用一次性 0.45 μm 水相针式过滤头过滤消解后定容的水样可有效去除悬浮物对总氮测定结果的干扰,提高总氮测定准确度。通过长期分析大量样品发现,过滤后绝大部分地表水样品 $A_{275}/A_{220} < 5\%$,废水样品 $A_{275}/A_{220} < 10\%$,但有少数样品,如表 3 综合废水(该样品为赣江某排污口排放的综合废水水样),过滤后 A_{275}/A_{220} 值虽有下降,但仍高达 19.6%,主要原因是该水样 A_{275} 是由溶解性有机物高引起的,0.45 μm 水相针式过滤头过滤不能去除有机物的干扰,此类情况主要出现在少数受到有机污染的水样中。

表 3 样品消解定容后过滤与不过滤总氮测定结果比较

水样	不过滤直接比色		0.45 μm 过滤头过滤后 比色				测定 值 /(mg· L ⁻¹)	相对 偏差 /%	
	A_{220}	A_{275}	$A_{275}/$ A_{220} /%	A_{220}	A_{275}	$A_{275}/$ A_{220} /%			
									测定 值 /(mg· L ⁻¹)
地表水 1	0.221	0.027	12.2	1.43	0.195	0.003	1.5	1.65	7.1
地表水 2	0.330	0.025	7.6	2.56	0.311	0.003	1.0	2.81	4.7
地表水 3	0.228	0.079	34.6	0.47	0.133	0.004	3.0	1.01	36.5
工业废水	0.518	0.104	20.1	2.86	0.445	0.007	1.6	4.07	17.5
综合废水	0.327	0.097	29.7	1.10	0.271	0.053	19.6	1.42	12.7

为了验证过滤方法的精密度和准确度,取 3 份水样和 1 份质控样,分别平行测定 6 次,并进行加标回收实验,均采用过滤头过滤去除悬浮物干扰,结果见表 4。由表 4 可知,质控样(编号:203247)测定均值 0.419 mg/L,在参考值范围内(0.411 \pm 0.051 mg/L),样品测定结果相对标准偏差均 $< 5.0\%$,加标回收率在 95.0%~103.0% 之间,满足方法 HJ 636—2012 对精密度和准确度的质控要求,说明过滤去除悬浮物干扰的方法具有较好的精密度和准确度。

表 4 方法的准确度和精密度

水样	测定值 /(mg·L ⁻¹)	相对标准 偏差/%	加标量 /(mg·L ⁻¹)	加标回收 率/%
地表水 1	2.56, 2.52, 2.63, 2.49, 2.57, 2.61 平均值 2.56	2.1	2.00	97.9
地表水 2	1.38, 1.31, 1.32, 1.35, 1.36, 1.34 平均值 1.34	1.9	1.00	95.8
工业废水	3.75, 3.86, 3.91, 3.72, 3.79, 3.94 平均值 3.83	2.3	3.00	102.1
质控样	0.424, 0.414, 0.424, 0.414, 0.434 平均值 0.419	2.5	0.500	98.3

2.5 校准曲线的稳定性

为了考察校准曲线的稳定性,在关键试剂过硫酸钾、氢氧化钠和硝酸钾标液没有更换的前提下,2018年1月—6月每月1号绘制一条校准曲线并进行比较,见表5。由表5可知,总氮校准曲线较稳定,斜率在 $0.010\ 0\pm 0.000\ 2$ 范围内,因此在关键试剂过硫酸钾、氢氧化钠和硝酸钾标液没有更换的前提下,可以不用每批样品分析同时绘制校准曲线,可以测定各校准曲线中间点浓度标准溶液和质控样,中间点测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 5\%$ (HJ 636—2012规定 $\leq 10\%$,误差较大),同时质控样测定值应在参考值范围内。否则,需重新绘制校准曲线。如过硫酸钾、氢氧化钠和硝酸钾标液等关键试剂更换,也需要重新绘制校准曲线。

表5 校准曲线的稳定性

绘制时间	校准曲线
2018年1月	$Y=0.010\ 0x+0.001, r=0.999\ 9$
2018年2月	$Y=0.009\ 9x+0.002, r=0.999\ 9$
2018年3月	$Y=0.010\ 1x+0.002, r=0.999\ 9$
2018年4月	$Y=0.010\ 2x+0.001, r=0.999\ 9$
2018年5月	$Y=0.010\ 1x+0.000, r=0.999\ 9$
2018年6月	$Y=0.010\ 2x+0.002, r=0.999\ 9$

2.6 比较实验

采取有代表性的3个实际样品(地表水、工业废水和生活废水各1个),分别采用改进方法和严格按照HJ 636方法测定其中的总氮含量,平行测定6次,取平均值,结果见表6。由表6可知,2种方法的测定结果相对偏差 $<2\%$,无显著性差异,说明改进方法测定结果可靠。

表6 两种方法测定结果比较 ($n=6$)

水样	改进方法 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	HJ 636—2012 方法($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对偏差 /%
地表水	1.85	1.78	1.9
工业废水	8.65	8.88	1.3
生活废水	25.3	24.7	1.2

3 结语

(1) 配制碱性过硫酸钾溶液时,可以使用氢氧化钠的溶解热来溶解过硫酸钾且不致其分解,整个过程无需加热、简便、快速。配制好的碱性

过硫酸钾溶液室温保存,保存期限以空白校准吸光度不超过0.030为宜,通常情况最少可以保存15 d。

(2) pH值对总氮测定结果影响不大,常规水样(pH值在5~10)加酸保存可以直接取样测定。

(3) 10.0 mg/L硝酸钾标准使用液在0~10℃暗处保存最少可以稳定30 d;总氮校准曲线较稳定,在关键试剂过硫酸钾、氢氧化钠和硝酸钾标液没有更换的前提下,可以不用每批样品分析同时绘制校准曲线,只需带校准曲线中间点浓度标准溶液和质控样验证即可,减少工作量。

(4) 悬浮物对总氮测定的结果有很大的影响,采用一次性0.45 μm水相针式过滤头过滤消解后定容的水样可快速有效去除悬浮物对总氮测定结果的干扰,方法精密度和准确度高。

参考文献

- [1] 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法HJ 636—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [2] 罗芳,伍国荣,徐慧,等.基于不同因素对地表水中总氮测定空白值影响的探讨[J].环境与可持续发展,2017,42(4):87-89.
- [3] 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):140-146.
- [4] 宋大英.水质总氮测定中影响空白的因素研究[J].江西化工,2017(3):91-92.
- [5] 李坤.总氮测定中空白吸光度值偏高问题的实验探讨[J].环境科学导刊,2017,36(5):84-86.
- [6] 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.
- [7] 薛程,吕晓杰,王允.水中总氮测定方法存在问题的研究及改进[J].中国环境监测,2018,34(3):123-127.
- [8] 李秋波.紫外法测定水质中总氮的影响因素研究[J].中国环境管理干部学院学报,2013,23(3):65-68.
- [9] 张宪伟.国标法测定总氮过程中若干常见问题的探讨[J].天津科技,2012,39(3):64-65.
- [10] 国家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(第四版增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:254-257.
- [11] 潘小敏,马建腾,陈洁,等.吸光度计算公式 $A=A_{230}-2A_{275}$ 对结果影响及使用范围的探讨[J].轻工科技,2013,29(5):128-129.

(编辑:程俊)