

文章编号: 1004 - 7271(2007)02 - 0169 - 05

## 降低总氮测定中空白吸光值的研究

苗卫卫, 江敏, 吴昊, 罗春芳

(上海水产大学生命科学与技术学院, 上海 200090)

**摘要:**就碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮时空白吸光值过高的现象进行了研究, 确定蒸馏水和  $K_2S_2O_8$  纯度是影响试验结果的关键因素。选用普通蒸馏水双蒸去离子后的高纯水及纯度大于 99.0% 的进口  $K_2S_2O_8$  或国产分析纯  $K_2S_2O_8$  二次重结晶配制成的溶液, 其余步骤参照国标介绍的方法, 即可保证空白吸光值小于 0.030。当蒸馏水和  $K_2S_2O_8$  纯度不高时, 适当改进试验的操作过程, 如对所配碱性  $K_2S_2O_8$  溶液加微量 HCl(1+9)处理、延长消解时间至 50 min、消解完取出比色管后迅速冷却等方法也可适当降低空白吸光值, 但不能确保在 0.030 以下。消解仪器与分光光度计的不同对分析结果无显著影响。

**关键词:**总氮; 空白吸光值; 碱性过硫酸钾; 紫外分光光度法

中图分类号: X 830.2 文献标识码: A

## Study on methods of decreasing blank absorbency in determination of total nitrogen in water

MIAO Wei-wei, JIANG Min, WU Hao, LUO Chun-fang

(College of Aqua-life Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** The blank absorbency is always too high to obtain the exact result when we analyze the total nitrogen using alkaline potassium persulfate digestion-UV spectrophotometric method. We studied the phenomenon and the results were as follows. The purity of water and potassium persulfate was the most essential factor in the analysis. Water with high purity and imported  $K_2S_2O_8$  with the purity of more than 99.0% could insure the blank absorbency less than 0.030. Instead of using imported  $K_2S_2O_8$ , we also obtained perfect results using domestic  $K_2S_2O_8$  (AR) as long as we made the reagent secondarily crystallized. If the purity of water or the reagent of  $K_2S_2O_8$  was not high enough, we could improve the experimental operation to reduce the blank absorbency by adding HCl(1+9) solution into alkaline potassium persulfate solution, extending the digestion time to 50 minutes or cooling rapidly after digestion. But these methods could only reduce the blank absorbency to some degree but couldn't ensure an absorbency less than 0.030. Different instruments for digestion or absorbency analysis showed no significant effect on the results.

**Key words:** total nitrogen; blank absorbency; alkaline potassium persulfate; UV spectrophotometric method

总氮是重要的水质指标之一。目前, 总氮测定普遍采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(简称

收稿日期: 2006-05-16

基金项目: 上海市教委理科一般项目(04KB09); 上海水产大学校长基金项目(科04-91); 上海市重点学科建设项目(Y1101)

作者简介: 苗卫卫(1982-), 女, 河北景县人, 硕士研究生, 专业方向为渔业环境及调控。

通讯作者: 江敏, Tel: 021-65711674, E-mail: mjiang@shfu.edu.cn

GB法)<sup>[1]</sup>,此法要求空白试液吸光值( $A_b$ )不超过0.030。而实际操作中,该值往往偏高,甚至超过水样的吸光值,从而无法得出正确测定结果。近年来,众多研究者探讨了空白吸光值偏高的原因,包括 $K_2S_2O_8$ 纯度、试验用水、试验器皿、消解时间等<sup>[2-4]</sup>,但结果不一,甚至相悖。为此,笔者对可能的影响因素进行了较全面的对比试验分析,研究结果可为水样总氮的分析提供可靠、精确的技术参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器设备

试验所用仪器设备如下所示:双蒸器:Pure-Ro型双蒸器;去离子器:MILLIPORE-Q型去离子器;蒸馏器:SYZ-550型石英亚沸高纯水蒸馏器;手提式高压锅:YX 280B型手提式不锈钢蒸汽消毒器;全自动高压锅:HVE-50型全自动高压灭菌锅;紫外分光光度计:752N型紫外可见分光光度计;核酸蛋白检测仪:UITrospec2000核酸蛋白检测仪。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 测定 $K_2S_2O_8$ 对空白吸光值的影响

选用四种不同厂家的 $K_2S_2O_8$ ,其中国产分析纯 $K_2S_2O_8$ (纯度 $\geq 99.5\%$ )为A、B、C厂产品,进口 $K_2S_2O_8$ (纯度 $\geq 99.0\%$ )为德国D厂产品,以普通蒸馏水先经双蒸器双蒸再经去离子器去离子处理后制得的纯水(简称高纯水)和NaOH配成4种试验用碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液,分别称之 $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$ 、 $D_1$ 。对B厂家的 $K_2S_2O_8$ 分别进行一次和二次重结晶提纯处理,将所得 $K_2S_2O_8$ 用高纯水和NaOH配成两种溶液。另外,A厂产 $K_2S_2O_8$ 及B厂产二次重结晶 $K_2S_2O_8$ 所配成的溶液各取100 mL,分别加入2 mL HCl(1+9),得到酸处理的两种碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液。

采用GB法,将上述8种溶液作为消解液进行实际空白吸光值的测定。玻璃器皿均经HCl(1+9)浸泡后蒸馏水洗涤,高纯水润洗。试验用水为高纯水。取高纯水10 mL于25 mL比色管中,分别取上述8种溶液5 mL,用纱布包扎好管口,放入手提式高压锅内消解,以开关电源方式维持温度120~124℃达50 min,待其自然降压后取出,室温(15℃左右)下自然降温,加入1 mL HCl(1+9)溶液,加高纯水定容至刻度,以紫外分光光度计测定 $A_b$ 值。

选用进口 $K_2S_2O_8$ 配制后第2、4、6、8天的溶液作为消解液,消解时间减为30 min,按前述方法测定 $A_b$ 值。分析 $K_2S_2O_8$ 溶液保存时间对空白吸光值的影响。

#### 1.2.2 测定试验用水对空白吸光值的影响

试验用水有三种:一是普通蒸馏水(称 $W_1$ );二是GB采用的通过蒸馏器,加 $H_2SO_4$ 蒸馏法制得无氨水(称 $W_2$ );三是高纯水(称 $W_3$ )。

选用A厂家 $K_2S_2O_8$ ,分别用上述三种蒸馏水配成碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液;选用进口 $K_2S_2O_8$ ,用普通蒸馏水和高纯水配成碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液。消解时间50 min,按1.2.1所述方法测定 $A_b$ 值。

#### 1.2.3 测定试验条件对空白吸光值的影响

选用不同的 $K_2S_2O_8$ 消解液,按1.2.1所述方法,但消解时间分别为30、40、50 min,测定 $A_b$ 值,分析消解时间对空白吸光值的影响。

为分析消解温度控制方式对空白吸光值的影响,消解过程中,以提放气阀放气和开关电源两种不同方式保持温度120~124℃45 min,测定 $A_b$ 值。

消解后,其他操作相同的两组空白样,一组选择室温[(15±2)℃]自然冷却,另一组放入事先准备好的冷水[(5±1)℃]中快速冷却,分析不同冷却温度对空白吸光值的影响。

#### 1.2.4 测定试验仪器对空白吸光值的影响

为了解试验玻璃器皿不同清洁程度、不同型号试验仪器对空白吸光值的影响,试验中比色管、比色皿的洗涤分为HCl(1+9)溶液酸泡后水洗、未经酸泡水洗两种方式;消解装置选用手提式高压锅、全自动高压锅两种;吸光值测定选用紫外分光光度计、核酸蛋白检测仪两种仪器。

## 2 结果

### 2.1 过硫酸钾对空白吸光值的影响

表1为不同 $K_2S_2O_8$ 消解液的空白吸光值。比较 $A_b$ 值可知:采用不同来源碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液进行消解,其空白吸光值有显著差异。进口 $K_2S_2O_8$ 所配消解液 $A_b$ 值仅为0.021,符合GB要求;而国产的3种 $K_2S_2O_8$ 配成的消解液之 $A_b$ 值均超过了0.030。对B厂 $K_2S_2O_8$ 进行一次重结晶后,其 $A_b$ 值大大降低,由原来的0.708降至0.059;二次重结晶的效果甚佳,降为0.024,符合GB要求。对A厂产 $K_2S_2O_8$ 配成的碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液加微量HCl(1+9)处理后的溶液, $A_b$ 值由原来的0.043降为0.034,有显著降低;而对B厂产 $K_2S_2O_8$ 二次重结晶配成的碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液进行同样处理后, $A_b$ 值却略有上升,但仍符合GB要求。可见,选用进口 $K_2S_2O_8$ 或对国产分析纯 $K_2S_2O_8$ 进行二次重结晶配成的消解液 $A_b < 0.030$ ,可达到GB要求;对纯度不符要求的 $K_2S_2O_8$ 还可通过加微量HCl(1+9)处理的方法适当降低 $A_b$ 值。

表1 不同过硫酸钾消解液对空白吸光值的影响

Tab.1 Effects of different alkaline  $K_2S_2O_8$  solution on blank absorbency with

消解液	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$D_1$	$B_2$	$B_3$	$A_2$	$B_4$
$A_b$	$0.043 \pm 0.017$	$0.708 \pm 0.006$	$0.941 \pm 0.118$	$0.021 \pm 0.000$	$0.059 \pm 0.013$	$0.024 \pm 0.005$	$0.034 \pm 0.006$	$0.027 \pm 0.006$

注: $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$ 、 $D_1$ —分别为A、B、C厂国产及D厂进口 $K_2S_2O_8$ 配成的碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液; $B_2$ 、 $B_3$ ——对B厂 $K_2S_2O_8$ 进行一次、二次重结晶后配成的溶液; $A_2$ 、 $B_4$ ——对 $A_1$ 、 $B_3$ 加微量HCl(1+9)处理后的溶液

选用进口 $K_2S_2O_8$ 配制后第2、4、6、8天的溶液作为消解液,结果发现,其空白吸光值依次为0.018、0.019、0.040和0.085,即空白吸光值随消解液存储时间的增长明显增大,自第6天起空白吸光值大于0.030。因此,碱性 $K_2S_2O_8$ 溶液配制后应尽快使用,存储时间不宜过长,以免使空白吸光值过高。

### 2.2 试验用水对空白吸光值的影响

表2为不同试验用水对空白吸光值的影响。选用A厂 $K_2S_2O_8$ 分别以不同试验用水配成的消解液,其空白吸光值由小至大依次为: $A_1 + W_3$ 、 $A_1 + W_1$ 、 $A_1 + W_2$ ,即同一 $K_2S_2O_8$ 条件下,选用高纯水的效果好于普通蒸馏水,而后者又强于无氨水。但即使选用了高纯水, $A_1 + W_3$ 的 $A_b$ 仍高于0.030,而 $D_1 + W_3$ 的 $A_b$ 则符合GB要求,为0.019。比较 $D_1 + W_1$ 、 $D_1 + W_3$ 的 $A_b$ 可知,高纯水效果明显好于普通蒸馏水和加硫酸蒸馏法制得的无氨水。可见,试验中选用优质 $K_2S_2O_8$ 及高纯水是保证空白吸光值符合要求的两个必要条件。

表2 不同试验用水对空白吸光值的影响

Tab.2 Effects of water of different purities on blank absorbency

	$A_1 + W_1$	$A_1 + W_2$	$A_1 + W_3$	$D_1 + W_1$	$D_1 + W_3$
$A_b$	$0.037 \pm 0.001$	$0.044 \pm 0.008$	$0.034 \pm 0.006$	$0.045 \pm 0.002$	$0.019 \pm 0.002$

注: $W_1$ —普通蒸馏水; $W_2$ —加硫酸蒸馏法制得的无氨水; $W_3$ —双蒸后去离子制得的高纯水; $A_1$ —A厂 $K_2S_2O_8$ ;  $D_1$ —进口 $K_2S_2O_8$

### 2.3 试验条件对空白吸光值的影响

表3为不同消解时间对空白吸光值的影响。从表3可得:试验用水为普通蒸馏水时,A厂 $K_2S_2O_8$ 及进口 $K_2S_2O_8$ 消解50 min,其 $A_b$ 值都小于消解30 min的,但仍在0.030以上,分别为0.037和0.045;试验用水为高纯水时,A厂 $K_2S_2O_8$ 消解50 min,其 $A_b$ 值为0.034,仍大于0.030;而进口 $K_2S_2O_8$ 消解30 min及50 min,其 $A_b$ 值分别为0.018和0.019,彼此几乎无差别,且均小于0.030,符合GB要求。可见,试验中选用优质 $K_2S_2O_8$ 及高纯水是保证空白吸光值符合要求的两个必要条件,而当其中任一条件不能满足时,延长消解时间可以适当降低 $A_b$ 值,但不能达到GB要求。

表3 不同消解时间对空白吸光值的影响

Tab.3 Effects of digestion time on blank absorbency

	$A_1 + W_1 + 40 \text{ min}$	$A_1 + W_1 + 50 \text{ min}$	$A_1 + W_3 + 50 \text{ min}$	$D_1 + W_1 + 30 \text{ min}$	$D_1 + W_1 + 50 \text{ min}$	$D_1 + W_3 + 30 \text{ min}$	$D_1 + W_3 + 50 \text{ min}$
$A_b$	$0.044 \pm 0.004$	$0.037 \pm 0.001$	$0.034 \pm 0.006$	$0.084 \pm 0.010$	$0.045 \pm 0.002$	$0.018 \pm 0.003$	$0.019 \pm 0.002$

注:  $A_1$ —A厂  $K_2S_2O_8$ ;  $D_1$ —进口  $K_2S_2O_8$ ;  $W_1$ —普通蒸馏水;  $W_3$ —双蒸后去离子制得的高纯水; 30 min、40 min、50 min—消解时间

图1为消解锅内温度不同保持方法及消解后不同冷却方法对空白吸光值的影响。比较  $K_1A_1$  及  $K_2A_1$  两种温度保持方法可知, GB法开关电源方式保持消解温度的空白吸光值明显低于提阀放气方式。当  $K_2S_2O_8$  纯度不高时 ( $L_1A_1$ 、 $L_2A_1$ ), 快速冷却法可适当降低空白吸光值, 但仍大于0.030; 而对于进口  $K_2S_2O_8$  ( $L_1D_1$ 、 $L_2D_1$ ), 快速冷却和室温下自然冷却无显著差异, 且均小于0.030, 符合GB要求。

#### 2.4 试验仪器对空白吸光值的影响

图2为不同试验器皿对空白吸光值的影响。分别比较  $SA_1$  和  $NSA_1$ 、 $SX_1D_1$  和  $NSX_1D_1$ 、 $SX_2D_1$  和  $NSX_2D_1$  可知, 无论A厂  $K_2S_2O_8$  还是进口  $K_2S_2O_8$ , 比色管或比色皿酸洗后水洗, 其  $A_b$  值均显著低于未经酸洗的。但  $SA_1$  的  $A_b$  值仍大于0.030, 而  $SX_1D_1$ 、 $NSX_1D_1$ 、 $SX_2D_1$ 、 $NSX_2D_1$  均低于0.030, 进一步表明  $K_2S_2O_8$  的纯度是  $A_b$  值达到GB要求的关键因素。比较  $SX_1D_1$  和  $SX_2D_1$ 、 $NSX_1D_1$  和  $NSX_2D_1$  可知, 不同灭菌锅对  $A_b$  值无显著影响。比较  $U_1A_1$  和  $U_2A_1$  可知, 不同吸光值测定仪对  $A_b$  值同样无显著影响。

### 3 讨论

#### 3.1 过硫酸钾对空白吸光值的影响

张琼等<sup>[2]</sup>研究发现, 化学纯  $K_2S_2O_8$  的空白吸光值为0.153, 分析纯为0.033。陈瑛等研究表明<sup>[3]</sup>, 不同厂家的分析纯试剂空白吸光值差别悬殊。本试验发现不同厂家的  $K_2S_2O_8$  纯度确有显著差异, 且B、C厂的分析纯试剂的空白吸光值竟接近1。经试验证明必须对其进行二次提纯后使用才能达到GB要求。张琼等<sup>[2]</sup>的研究还发现,  $K_2S_2O_8$  溶液的存储时间受天气温度影响, 5℃下易结晶, 20℃下可保存7d。本试验发现(15±2)℃下, 采用进口  $K_2S_2O_8$  新配制的碱性  $K_2S_2O_8$  溶液第6天起  $A_b$  值大于0.030。所以碱性  $K_2S_2O_8$  溶液应尽快使用, 15℃左右超过6d即不能使用。同时, 本试验过程中发现, 由存放时间较长的固体  $K_2S_2O_8$  试剂配成的消解液, 其空白吸光值增大。故固体  $K_2S_2O_8$  试剂的存储时间也会影响空白吸光值。由以上分析可知,  $K_2S_2O_8$  为一很重要的影响因素。其试剂纯度及所配消解液存放时间不同,  $A_b$  值差异极大。纯度大于99.0%的进口  $K_2S_2O_8$  或国内分析纯  $K_2S_2O_8$  经二次重结晶提纯后的试剂符合试验要求。

#### 3.2 试验用水对空白吸光值的影响

张琼等<sup>[2]</sup>认为试验用水产生误差的根本原因是水质不纯。本试验发现, 与普通蒸馏水和加硫酸蒸馏法制得的无氨水相比, 高纯水与高纯度  $K_2S_2O_8$  试剂配合, 使空白吸光值降至0.030以下, 这与张琼等的研究结果一致。且高纯度  $K_2S_2O_8$  和普通蒸馏水配合所得  $A_b$  值大于0.030, 表明试验用水纯度同样是使  $A_b$  值达到要求的关键因素。

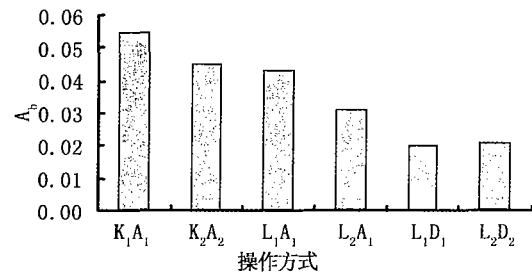


图1 不同保持温度及冷却方法对空白吸光度的影响  
Fig.1 Effects of different ways of keeping temperature and cooling on blank absorbency

注:  $K_1$ ——提阀方式保持温度45 min;  $K_2$ ——开关电源方式保持温度45 min;  $A_1$ ——A厂  $K_2S_2O_8$ ;  $D_1$ ——进口  $K_2S_2O_8$ ;  $L_1$ ——室温自然冷却;  $L_2$ ——快速冷却

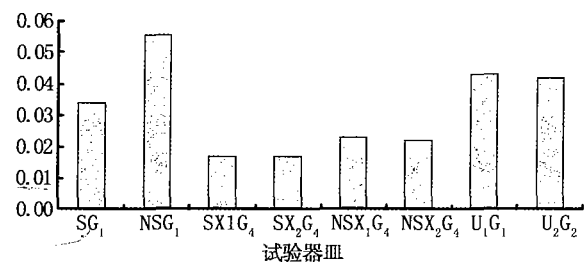


图2 不同试验器皿对空白吸光度的影响

Fig.2 Effects of different instruments on blank absorbency  
注:  $A_1$ ——A厂  $K_2S_2O_8$ ;  $D_1$ ——进口  $K_2S_2O_8$ ; S——酸洗; NS——未酸洗;  $X_1$ ——手提式高压锅消解;  $X_2$ ——全自动高压锅消解;  $U_1$ ——紫外分光光度计测定仪;  $U_2$ ——核酸蛋白检测仪

### 3.3 试验条件对空白吸光值的影响

张琼等<sup>[2]</sup>认为,标准方法规定的 30 min 加热时间不能使碱性过硫酸钾完全分解,建议消解时间控制在 45 min。陈瑛等<sup>[3]</sup>同样提出标准法中规定的 30 min 常不足以使过硫酸钾消化完全,应采用更长的消化时间,至少在 40 min 以上。但本试验证明只要  $K_2S_2O_8$  试剂和试验用水纯度符合要求,标准法规定的 30 min 足以保证  $K_2S_2O_8$  消化完全,而在  $K_2S_2O_8$  或试验用水纯度不高时,延长消解时间可适当降低空白吸光值,但不能使之降到 0.030 以下。另外,本试验中开关电源方式保持消解温度及消解完取出后快速冷却法也有利于降低空白吸光值。

### 3.4 试验仪器对空白吸光值的影响

试验证明,不同灭菌锅及紫外分光光度计对空白吸光值无显著影响。而曹蕾等<sup>[4]</sup>的研究排除了试剂和试验用水的影响,得出紫外分光光度计是主要因素。他们试验了两厂家的试剂,空白吸光值分别为 0.260 和 0.261;两种不同品牌的纯水结果也无明显差别;用不同实验室的紫外分光光度计测定同一消解后的溶液分别为 0.260、0.044 和 0.299,并认为是由于只对 275 nm 波长调零时,仪器本身的基线发生漂移,使得 220 nm 的吸光值漂移,从而产生很大的误差。但他的试验中并未提及具体的  $K_2S_2O_8$  及水的纯度,因此不能完全排除试剂和试验用水对结果的影响;而对于不同波长下基线漂移产生的误差可通过 220 nm 和 275 nm 下分别调零测定吸光值来简便消除。同时本试验还发现,利用盐酸浸洗比色管、比色皿可适当降低空白吸光值。

### 3.5 其他因素对空白吸光值的影响

有文献提到,要用优级纯 NaOH 试剂<sup>[5]</sup>;灭菌锅里最好是去离子水<sup>[6]</sup>;消解前不加水定容,消解完后再加水定容<sup>[7]</sup>;  $K_2S_2O_8$  加入量由 5 mL 减至 1 mL<sup>[8]</sup>等降低空白吸光值的方法。本试验用的两种 NaOH 均为国产分析纯试剂,灭菌锅里加的是自来水,同样可达到符合要求的效果。而后加水定容试验结果表明,试验用水为普通蒸馏水,后定容可以适当降低空白吸光值;而试验用水为高纯水,后定容对空白吸光值无影响。试验对  $K_2S_2O_8$  加入量也进行了研究。结果显示,减少其加入量确能适当降低空白吸光值,但需保证 1 mL 碱性  $K_2S_2O_8$  溶液能使水样中不同形态氮消解完全。试验还对消解结束后,立即提阀放气降压和关掉电源自然冷却降压两种不同降压方式,以及不加酸、加 1 mL、5 mL HCl(1+9)三种不同盐酸加入量进行了试验研究,结果表明,GB 法采用的自然降压方式的空白吸光值远低于立即提阀方式,加 5 mL HCl(1+9)的空白吸光值与 GB 法采用的加 1 mL 的相同,并远低于不加酸所得吸光值。

## 4 结论

高纯度  $K_2S_2O_8$  及试验用水是保证总氮测定空白吸光值小于 0.030 的关键因素。纯度大于 99.0% 的进口  $K_2S_2O_8$  或国内分析纯  $K_2S_2O_8$  经二次重结晶提纯后的试剂和高纯水是试验成功的必要条件。

当蒸馏水和  $K_2S_2O_8$  纯度不高时,对所配碱性  $K_2S_2O_8$  溶液加微量 HCl(1+9)处理、酸洗玻璃器皿、延长消解时间至 50 min、消解完取出比色管后迅速冷却等方法也可适当降低空白吸光值,但不能完全保证其在 0.030 以下。

### 参考文献:

- [1] 国家环境保护局. 中国环境保护标准汇编(GB 11894-89)[S]. 北京:中国标准出版社,2001:6.
- [2] 张琼,余子华,宋延博. 水质总氮空白试验分析及改进措施[J]. 安全与环境学报,2005,5(1):37-40.
- [3] 陈瑛,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,2003,23(8):16-18.
- [4] 曹蕾,何云飞. 测定水中总氮时空空白吸光值的原因查找[J]. 工业水处理,2005,25(1):54-55.
- [5] 施建兵,陈贤. 总氮测定中空白值的控制[J]. 环境监测管理与技术,2005,17(1):43.
- [6] 赵庆娟. 紫外分光光度法测定总氮的精密度偏性试验分析[J]. 云南冶金,2004,33(3):51-55.
- [7] 夏羽兰,张海荣,徐晓春,等. 降低总氮测定空白的改进[J]. 贵州环保科技,2003,9(4):42-43.
- [8] 李继红,王允飞. 紫外法测定水中总氮校准曲线的改进[J]. 化学工程师,2004,(12):21-22.