刘振超, 李志雄, 陆迁树, 等. 碱性过硫酸钾-紫外分光光度法测定水质总氮方法的改进[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 114−123. DOI: 10.15898/j.ykcs.202302280028.
LIU Zhenchao, LI Zhixiong, LU Qianshu, et al. Improvement of the Method for Determining Total Nitrogen in Water Quality Using Alkaline Potassium Persulfate Ultraviolet Spectrophotometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 114−123. DOI: 10.15898/j.ykcs.202302280028.

碱性过硫酸钾-紫外分光光度法测定水质总氮方法的改进

刘振超，李志雄，陆迁树*，王晓娜，张松，胡耀华
（中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心，云南 昆明 650111）

摘要：水质总氮是指示水体富营养化的重要标志物，因此，开发测定水体中总氮的准确方法，对研究水体中的污染物来源、污染程度及总氮的地球化学循环过程具有重要意义。测定水质样品中的总氮，通常采用碱性过硫酸钾-紫外分光光度法，但该法对空白吸光度有严苛的要求，空白吸光度一旦超过 0.030，就有可能导致测定结果严重偏低，其中，过硫酸钾的纯度和存放时间可能对测定结果影响最大；同时，采用比色管捆绑方式高温高压消解水质样品，导热较慢，消解时间偏长，捆绑时一旦比色管上的标签或记号脱落，容易导致样品混乱；样品保存条件不当也很容易造成测定结果偏低。为提高水质样品中总氮测定结果的准确性和效率，本文通过对国内外不同厂家生产的过硫酸钾进行总氮空白吸光度和存放时间对比实验，然后对两种消解方法进行消解时间对比实验，最后，对比了两种不同水质样品保存方法对测定结果的影响。对比实验结果表明：国产优级纯碱性过硫酸钾存放时间在 30 天内，其水质总氮空白吸光度均小于 0.030；在 124℃条件下，使用插置法消解样品，只用 20min 就能使样品消解完全；对酸化后的水质样品，其保质期从 1 天延长至 7 天。研究认为，选用国产优级纯过硫酸钾和改良过的插置法消解水质样品，与捆绑法相比，其水质总氮检出限更低，消解效率更高，且不容易出现互相污染和样品错位等情况，提高了水质总氮测定的准确度。

关键词：过硫酸钾；紫外分光光度法；水质总氮；方法改进

要点：

(1)选用国产优级纯过硫酸钾，可免去重结晶提纯过程，空白吸光度＜0.030，能满足试剂要求。

(2)采用改进过的不锈钢置物架进行插置，高温高压消解水质样品，热传递更快更均匀，测定结果更稳定准确。

中图分类号：O657.31 **文献标识码：**B

水质总氮指水体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、溶解态氨及大部分有机含氮化合物中的氮。随着城市化和工业化进程加速，农业中活性氮合成肥大量使用，导致大量的含氮生活污水、工业废水、农业用水排放日益增加。据 2022 年《中国生态环境状况公报》中公布的数据显示，包含黑龙江流域、黄河流域、长江流域、珠江流域的 115 个重要鱼、虾类产卵场、索饵场、洄游通道、增养殖区、重点保护水生生物栖息地和 39 个国家级水产种质资源保护区均存在总氮指标超标，其中，江河重要渔业水域和 39 个国家级水产种质资源保护区的总氮指标合格面积分别仅占所监测面积的 0.4% 和 0.9%，水体中丰富的含氮物质促进了浮游植物和微生物大量繁殖，加剧了水体的恶化，即

收稿日期：2023−02−28；**修回日期：**2023−08−05；**接受日期：**2023−09−26
基金项目：中国地质调查局地质调查项目(DD20220879)；自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室开放基金课题(SJSYS202302)
第一作者：刘振超，助理工程师，主要从事无机化学分析。E-mail：670002491@qq.com。
通信作者：陆迁树，高级工程师，化学工程与工艺专业。E-mail：973039828@qq.com。

水体的富营养化[1], 进而制约经济发展, 威胁人类健康。为控制和防范水环境污染, 对水质总氮浓度进行监控是关键。在中国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)和《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中, 已将水质总氮列为基本控制项目之一。最近 3 年, 为全力支撑服务新时代经济社会发展和生态文明建设, 在自然资源综合调查中的森林[2]、水[3-7]、湿地、海洋[8-9]、地下空间等监测和评价中, 水质总氮已成为重要的指标之一。

当前, 常用的测定水质总氮的方法有碱性过硫酸钾-紫外分光光度法、微波消解流动注射分光光度法、气相分子吸收光谱法等。近年来, 一些科研工作者对水质总氮的测定, 也引入了离子色谱法[10-13]、燃烧氧化-电化学法[14]、闭管消解-萘乙二胺分光光度法[15]、臭氧联合紫外消解-紫外分光光法[16]、智能消解/紫外分光光度法[17]、微顺序注射-镉柱还原分光光度法[18]、紫外光照还原-流动注射分光光度法[19]等, 与传统的国家标准方法作了大量的对比、研究与应用。但目前被广泛应用的方法依然是碱性过硫酸钾-紫外分光光度法, 该方法操作简单, 使用试剂量少, 设备较为普及, 能满足大多数实验室进行实验分析。但实际测定中, 往往因试剂品质、环境对检测结果带来影响。贾岳清等[20]提出了紫外分光光度法易受外界环境干扰, 导致空白偏高, 测定结果偏低, 且不能满足水质样品批量测试的观点。国产分析纯过硫酸钾的纯度不达标, 含氮量往往大于 0.005%, 提纯过程繁琐, 致使空白值偏高, 且存放时间较短, 消解时间长[21]。一些学者[21-26]也指出消解的时间和温度及消解管、冷却方式、比色时间、试样的类型(酸化、未酸化)等因素都会影响水质总氮的测定。除此之外, 实验中经常出现比色管受热不均的现象, 这导致含氮化合物转化为硝酸盐, 从而影响水质总氮结果的测定。

本文基于以上问题, 通过改良灭菌器网篮放置比色管构造, 将网篮直接改造成三层的不锈钢板置物架, 孔位之间保持一定的距离, 将样品比色管依次插在改良后的置物架孔位中(本方法简称插置法), 使比色管之间保持一定的间隙均匀受热, 然后对过硫酸钾的纯度、消解方法、消解时间等因素进行了对比试验与研究, 分别选取了低、中、高三个含量段的 3 件国家标准样品 GSB 07-3168—2014《环境标准样品 水质 总氮》(批号: 203277、203278、203267)对方法进行验证。

1　实验部分

1.1　仪器和装置

紫外分光光度计: UV-1780 型(日本岛津公司), 波长范围 190 ~ 1100nm, 波长准确度±0.30nm。

10mm 石英比色皿。

电子天平: JEA502 型(上海浦春计量仪器), 精确至 0.01g。

立式压力蒸汽灭菌器: BXM-30R 型(上海博讯医疗生物仪器), 额定温度 126℃, 控温范围 109 ~ 126℃, 额定工作压力 0.14MPa。

具塞磨口玻璃比色管: 25mL。

医用纱布敷料, 规格 80cm×100cm(湖南永康医疗器械)。

pH 计: PHS-3C 型(上海仪电科学仪器), 精度 0.01pH。

电热恒温鼓风干燥箱: WGL-230T 型(天津市泰斯特仪器), 控温范围 10 ~ 300℃, 温度波动±1℃。

1.2　材料和主要试剂

氢氧化钠(优级纯, 四川西陇科学), 总氮量≤0.0005%; 过硫酸钾 1#(分析纯, 四川西陇科学), 总氮量≤0.005%; 过硫酸钾 2#(优级纯, 天津市科密欧化学试剂), 总氮量≤0.005%; 过硫酸钾 3#(分析纯, 德国默克公司), 总氮量≤0.0005%。

碱性过硫酸钾溶液: 称取优级纯、进口过硫酸钾各 40.0g, 分别溶于 600mL 水中(在 50℃ 水浴加热至全部溶解); 称取氢氧化钠 15.0g 溶于 300mL 水中, 待两种溶液均冷却至室温后混合并稀释至 1L 聚乙烯瓶中, 现配现用。

10% 盐酸(优级纯, 四川西陇科学); 5% 硫酸(优级纯, 四川西陇科学); 5mol/L 氢氧化钠溶液(分析纯); 100mg/L 硝酸钾标准储备液(优级纯, 天津市科密欧化学试剂), 现用现配; 10mg/L 硝酸钾标准使用液, 现用现配; 超纯水(电阻率 18.25MΩ•cm)。

1.3　实验样品

用于精密度和准确度实验的标准样品, 为国家标准《样品 水质 总氮(批号: 203277、203278、203267)》, 均购自生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所; 用于加标回收实验的标准物质(RM) BW20008-100-500 水中总氮(以氮计) 100mg/L, 购自坛墨质检-标准物质中心; 用于统计和对比的 1 ~ 10 号水质样品均是来自云南省富源县盘州项目组人员参照行业标准 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定进行采集的水质样品。

1.4　实验方法

1.4.1　校准曲线的绘制

分别移取 0.00、0.20、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00mL 硝酸钾标准使用液至 25mL 具塞磨口玻璃比色管中，其对应的水质总氮含量分别为 0.00、2.00、5.00、10.0、30.0、50.0、70.0μg，用水定容至 10.00mL。再加入 5.00mL 碱性过硫酸钾溶液，将比色管插置于改良过的不锈钢板置物架孔位中，并在 0.14MPa、124℃ 下加热 20min。之后取出比色管，分别加入 1.00mL 10% 盐酸，用水定容至 25mL，静置 1h，使杂质沉淀，取上清液。在紫外分光光度计上分别于波长 220nm 和 275nm 处测定吸光度。以总氮含量(μg)为横坐标，对应的标准溶液校正吸光度与零浓度空白溶液校正吸光度的差值为纵坐标，绘制标准曲线。

1.4.2　测定

捆绑法：量取 10.00mL 试样置于 25mL 比色管中，再加入 5.00mL 碱性过硫酸钾溶液，塞紧管塞，用纱布和线绳扎紧管塞，以防弹出。将比色管置于高压蒸汽灭菌器中，加热至顶压阀吹气，关阀，继续加热至 120℃ 开始计时，保持温度在 120～124℃ 之间 30min。自然冷却、开阀放气，移去外盖，取出比色管冷却至室温后混匀 2～3 次。每个比色管分别加入 1.00mL 10% 盐酸，用水定容至 25mL，静置 1h，使杂质沉淀，取上清液。在紫外分光光度计上，以水作参比，分别于波长 220nm 和 275nm 处测定吸光度。试样中的含氮量超过 100μg 时，可减少取样量并加水稀释至 10.00mL，同时用 10.00mL 水代替试样做空白试验。

插置法：量取 10.00mL 试样置于 25mL 比色管中，再加入 5.00mL 碱性过硫酸钾溶液，将比色管插置于改良过的不锈钢板置物架孔位中，然后置于高压蒸汽灭菌器中，并在 0.14MPa、124℃ 下加热 20min。自然冷却、开阀放气，移去外盖，取出比色管冷却至室温后混匀 2～3 次，分别加入 1.00mL 10% 盐酸，用水定容至 25mL，静置 1h，使杂质沉淀，取上清液。在紫外分光光度计上，以水作参比，分别于波长 220nm 和 275nm 处测定吸光度。试样中的含氮量超过 100μg 时，可减少取样量并加水稀释至 10.00mL，同时用 10.00mL 水代替试样做空白试验。

2　结果

2.1　方法精密度和准确度

选取国家标准 GSB 07-3168—2014《环境标准样品 水质 总氮》批号 203277、203278、203267 三件标准样品，按照 1.4.2 节测定方法中的捆绑法和插置法流程分别进行消解和测定，计算水质总氮含量。方法准确度和精密度分别用相对误差(RE)和相对标准偏差(RSD)表示，结果见表 1。

2.2　方法检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A.1.1 方法检出限的一般确定方法空白实验中检测出目标物质，按照样品分析步骤，重复 7 次空白试验，计算 n 次平行测定的标准偏差和检出限。

按照 1.4.2 节中的捆绑法和插置法流程分别消解空白溶液，连续重复分析 7 次空白，当自由度 n-1，置信度为 99% 时 t 值为 3.143，测定结果列于表 2。

表 1　捆绑法和插置法的准确度和精密度试验统计结果

Table 1　Statistical results of accuracy and precision comparison experiments between binding method and insertion method.

消解方法	标准样品批号	测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	标准值 (mg/L)	准确度 RE (%)	精密度 RSD (%)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)			回收率 (%)		
捆绑法	203277	0.52	0.64	0.51	0.59	0.705±0.06	16.5	9.26	1	1.61	1.62	1.64	91	92	94
		0.67	0.62	0.58						1.60	1.63	1.67	90	93	97
	203278	2.25	2.41	2.65	2.42	2.62±0.16	7.82	8.72	2	4.44	4.48	4.46	91	93	92
		2.71	2.35	2.12						4.36	4.46	4.58	87	92	98
	203267	3.52	3.95	4.62	3.97	4.43±0.24	10.5	8.92	2	6.25	6.21	6.35	91	89	96
		3.61	3.96	4.13						6.31	6.27	6.37	94	92	97
插置法	203277	0.68	0.66	0.71	0.67	0.705±0.06	4.30	3.43	1	1.64	1.69	1.81	96	99	106
		0.69	0.64	0.68						1.72	1.76	1.60	101	103	94
	203278	2.35	2.38	2.55	2.52	2.62±0.16	3.69	7.65	2	4.57	4.48	4.62	99	97	100
		2.36	2.85	2.65						4.76	4.57	4.90	103	99	106
	203267	4.28	4.25	4.42	4.36	4.43±0.24	1.62	3.46	2	6.69	6.75	6.37	104	105	99
		4.21	4.36	4.63						6.43	6.49	6.62	100	101	103

3　讨论

本研究参照《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)消解程序, 选取五个影响因素, 并依据其对总氮测定结果影响大小依次进行对比实验并改进方法。

3.1　过硫酸钾的选择

碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定水质总氮结果准确的前提是空白吸光度小于 0.030, 由于过硫酸钾在消解过程中使用量大, 其含氮量的多少直接决定了对空白吸光度是否超标。罗琼等[27]认为国产的过硫酸钾纯度达不到要求, 不能用于水质总氮测定, 还有一些研究者[28-29]对影响空白的因素进行了研究, 认为过硫酸钾是影响空白的主要因素, 过硫酸钾的纯度、配制过程、使用量、存放时间都会影响空白吸光度。本文选取了国产分析纯的过硫酸钾 1#、国产优级纯的过硫酸钾 2#、进口分析纯的过硫酸钾 3#, 分别配制成碱性过硫酸钾溶液, 对空白的校正吸光度作了对比试验, 试验结果列于表 3。结果表明, 国产分析纯的过硫酸钾配制成的碱性过硫酸钾溶液, 由于含氮量过高, 总氮测定结果(以 N 计)会导致空白校正吸光度远远超过标准方法规范要求值 0.030, 而国产优级纯的过硫酸钾和进口分析纯的过硫酸钾配制成的碱性过硫酸钾溶液, 平行测定 6 次试验, 空白校正吸光度测定结果均符合规范要求。选用国产优级纯的过硫酸钾代替价格昂贵的进口分析纯的过硫酸钾, 能满足检测需求且具有一定的实用价值。

3.2　碱性过硫酸钾溶液的存放时间试验

碱性过硫酸钾在消解过程中起氧化作用, 随着存放时间加长, 过硫酸钾会慢慢分解, 氧化能力会逐渐减弱, 可能会导致无法将水质样品中还原态氮氧化成硝酸盐氮, 220nm 处的吸光度偏低, 最终造成测定结果偏低。潘忠成等[30]认为配制好的碱性过硫酸钾溶液, 当室温超过 27℃ 时, 存放时间最好不超过 3d, 本文选取了 2#和 3#样品配制成的碱性过硫酸钾溶液, 放置于恒温干燥箱 25℃ 保存, 存放时间分别选取 0、1、2、4、7、15、20、30d, 对空白试验进行了测定, 测定结果见图 1。国产优级纯和进口分析纯的过硫酸钾配制成的碱性过硫酸钾溶液, 空白值均低于 0.020, 放置 30d 后, 空白值会有不同程度地漂移, 均未超过 0.030, 依然符合规范要求。过硫酸钾溶液在配制时, 需严格控制好温度, 水浴温度约 45℃ 较为适宜, 直至其全部溶解。若水浴温度在 60℃ 以上, 在加热溶解过程中, 过硫酸钾会开始分解原子态氧, 导致过硫酸钾的氧化性能减弱, 分解失效。实验表明, 虽然随着存放时间的延长, 过硫酸钾的氧化性能有所减弱, 但是配制好的过硫酸钾溶液盛于聚乙烯瓶中, 在常温下贮存不会失效。

3.3　两种消解方法对水质总氮测定结果的影响

薛程等[31]用聚四氟乙烯材质的新型双圆状的消解杯代替了具塞磨口的玻璃材质比色管, 陈松等[32]通过改良使用采用化学需氧量(COD)分析用的消解管, 用恒温消解器加热消解改进碱性硫酸钾测定水质总氮方法, 提出了比色管需要粘贴标签与排序, 过程繁琐, 汽蒸时, 比色管易出现管塞脱落、标签脱落、试管倒伏、试液泄漏等现象。通过表 1 两种消解方法的准确度和精密度试验表明, 对于两种消解方法(如图 2 所示), 捆绑法由于受热不均匀, 部分

表 2　捆绑法和插置法的方法检出限对比试验统计结果

Table 2　Comparative experimental statistical results of detection limits between binding method and insertion method.

分析方法	水质总氮空白测定结果 (mg/L)							标准偏差 s(mg/L)	检出限 (mg/L)	方法检出限规范要求 (mg/L)
捆绑法	0.048	0.026	0.048	0.048	0.044	0.018	0.029	0.013	0.040	0.050
插置法	0.028	0.036	0.019	0.024	0.026	0.025	0.035	0.006	0.020	

表 3　不同厂家生产的不同纯度过硫酸钾与空白吸光度的关系试验统计结果

Table 3　Experimental statistical results on the relationship between potassium persulfate of different purities produced by different manufacturers and blank absorbance.

样品编号	公司名称及规格	总氮量 (%)	空白吸光度 (n=6)
1#	四川西陇科学有限公司(AR)	≤0.005	0.096
2#	天津市科密欧化学试剂有限公司(GR)	≤0.005	0.010
3#	德国默克公司(AR)	≤0.0005	0.0095

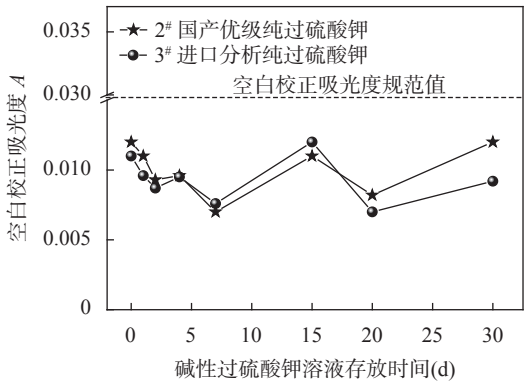


图1　不同存放时间的碱性过硫酸钾溶液与空白吸光度的关系试验统计结果

Fig. 1　Statistical results of the relationship between alkaline potassium persulfate solution and blank absorbance at different storage times.

样品消解温度达不到所需温度要求，往往会导致碱性过硫酸钾溶液消解不完全，空白偏高，标准样品偏低，样品重现性差；而插置法在比色管之间保留了一定的间隙，从而使比色管受热均匀，达到了消解温度的要求，消除了碱性过硫酸钾对空白值的影响，使得样品消解更完全。本文认为使用比色管插置法，省去了每次消解在比色管上粘贴标签或记号笔编号排序，有效地避免了因汽蒸导致标签脱落、记号笔印记汽化消失、试管倒伏、试液泄漏等现象导致的样品错号、乱号，有效地降低了人为误差，缩短了消解时间，提高了测定结果的准确度。

3.4　消解时间的选择

消解程序的优化目标是在保证样品消解完全的基础上，尽可能地缩短消解时间，提高消解效率。文献［2, 29, 32］认为适当延长消解时间，选择 124℃ 加热 45min，既消解充分又节约时间，文献［28, 30］认为选择 124℃ 消解 30min，碱性过硫酸钾溶液已经完全分解。为探讨最佳的消解时间，本方法分别选择消解时间 0、10、20、30、40、50、60、70min 进行标准样品消解，水质总氮测定结果如图 3 所示。0min 时，水质总氮测定值就已经接近标准值，说明了碱性过硫酸钾溶液在升温过程和压力归零及降温过程中就已经被氧化分解，实验表明，碱性过硫酸钾溶液，分解出的原子态氧在 124℃ 时，在碱性介质中可以完全将样品中的含氮化合物氧化为硝酸盐。

有的未知样品水质总氮含量高至 7mg/L，为了保证碱性过硫酸钾溶液分解更加完全，同时又要提升效率，本研究通过改良后的比色管插置法，有效地提高了受热均匀程度，选取 20min 消解时间即可将样品完全分解。

3.5　水样保存条件对水质总氮测定结果的影响

由于野外采样工从采样环节到将样品寄送至分析测试实验室，已超过一天时限，因此，水质总氮测定结果是否符合规范要求，测定数据是否准确，能否及时反映水质的真实总氮含量，取决于水样保存条件是否控制到位。钟金鸣等［33］探究了水样保存条

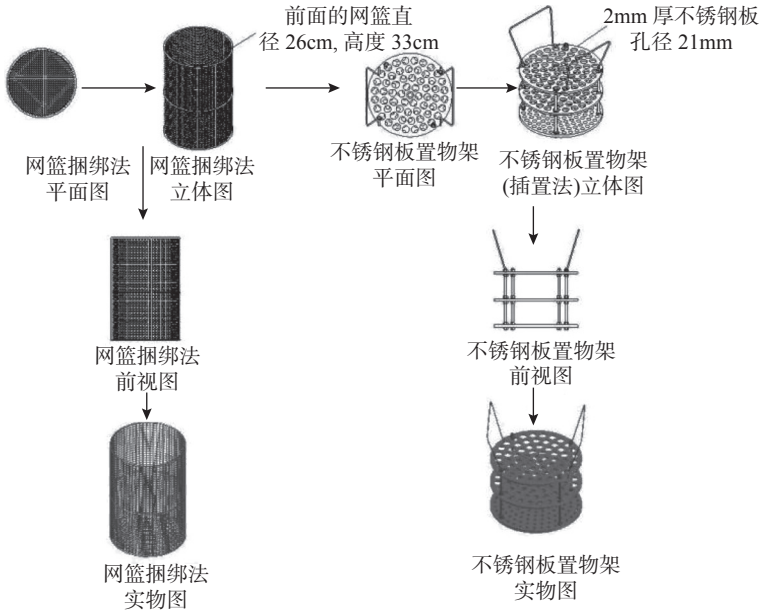


图2　捆绑法和插置法的消解固定设备结构对比示意图

Fig. 2　Comparative schematic diagram of the structure of digestion fixed equipment using binding method and insertion method.

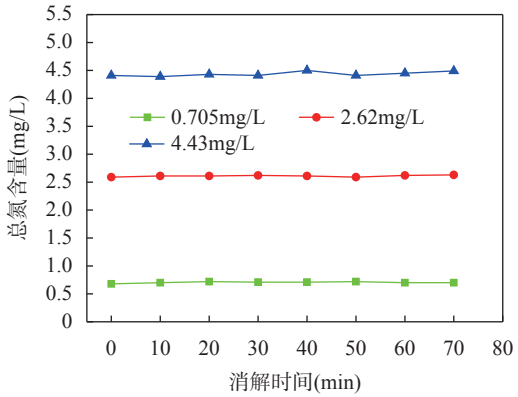


图3　不同消解时间三件典型含量段水质样品总氮测定结果统计

Fig. 3　Statistics of total nitrogen content determination results for three typical water quality samples at different digestion times.

件, 发现水样的适合保存方法为硫酸化(pH＜2)并 4℃冷藏保存。本文分别量取当天送检到实验室同一批次试样, 将未添加保存剂的原水和酸化水各 10 件样品分别进行总氮含量测定。该地下水为云南富源盘州项目组人员参照 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定进行采集的水质样品, 酸化水 pH≤2, 原水 pH 值 6 ~ 8, 放置于 4℃ 冰箱冷藏, 7d 后再对原水与酸化水进行测定, 结果(图 4)显示, 水样在未添加保存剂的情况下, 测定结果呈下降趋势, 由于含氮化合物在水体中会逐渐生成无机氨氮(游离态氨和离子氨), 在无氧条件下被反硝化菌还原转化成氮气, 释放到大气中, 因此, 随着时间的延长, 水中氮含量会逐渐降低; 添加保存剂的酸化水, 测定结果无明显变化, 因为含有氨氮的化合物会逐渐分解生成氨气, 而硫酸是较好的 pH 值稳定剂, pH 值越低, 铵盐的比例就越高, 硫酸铵稳定且不会挥发, 一般不会有变化。因此, 选择测定添加保存剂的酸化水, 确保了数据的真实可靠性。

4　结论

本文选择国产优级纯过硫酸钾和改良灭菌器网篮插置消解水质样品, 建立了一种新的测定水质总氮方法。该方法检出限低于现行水中总氮标准检测方法(HJ 636—2012)检出限, 水质样品消解时间比现行标准更短。通过过硫酸钾存放时间实验发现, 在常温条件下, 只要过硫酸钾纯度足够, 其存放时间在 30 天以内对水质总氮测定结果影响可以忽略不计, 与前人[30]建议的存放时间不超过 3 天的结论有一定的不同。

尽管本文实验结果证明了国产优级纯过硫酸钾能满足方法要求, 但在实际分析测试中, 有时候还是会发现同一厂家不同批次的国产优级纯过硫酸钾总氮空白吸光度存在差异的情况, 不同厂家生产的国产优级纯过硫酸钾因生产工艺和质量控制水平不一样, 总氮空白吸光度可能差异更大, 甚至超过 0.03, 因此, 使用新批次的国产优级纯过硫酸钾前, 必须先进行空白实验, 确认空白吸光度满足要求后, 才可在分析测试中使用; 本文在实验中发现, 部分水质样品经国产碱性过硫酸钾溶液消解后, 测定时发现 275nm 处吸光度为负值, 下一步本项目组将继续探索此现象出现的原因, 进一步提升方法的准确性。

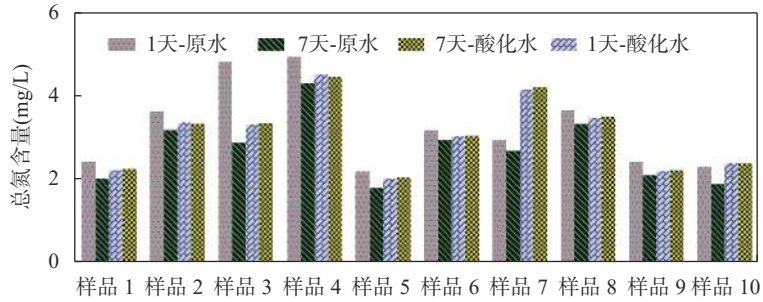


图4　水质样品在酸化和未酸化条件下不同保存时间对比试验的总氮测定结果统计

Fig. 4　Statistics of total nitrogen determination results in comparative experiments of water quality samples under acidified and non acidified conditions for different storage times.

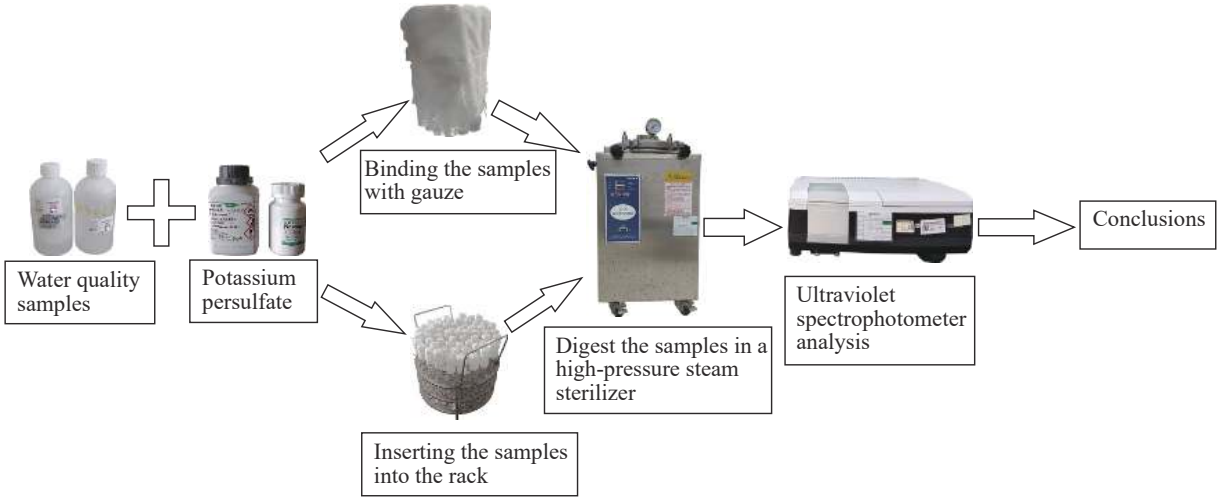
Improvement of the Method for Determining Total Nitrogen in Water Quality Using Alkaline Potassium Persulfate Ultraviolet Spectrophotometry

LIU Zhenchao, *LI Zhixiong*, *LU Qianshu**, *WANG Xiaona*, *ZHANG Song*, *HU Yaohua*
(Kunming General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Kunming 650111, China)

HIGHLIGHTS

(1) Selecting domestic high-quality pure potassium persulfate can avoid the recrystallization purification process, and the blank absorbance is less than 0.030, which meet the reagent requirements.

(2) Using an improved stainless steel shelf for inserting high-temperature and high-pressure digestion water quality samples, the heat transfer is faster and more uniform, and the measurement results are more stable and accurate than the routine method.



ABSTRACT: Alkaline potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) ultraviolet (UV) spectrophotometry is the routine method to analyze total nitrogen (TN) in water and is important for studying pollutants in water and the geochemical cycling of TN. However, several analytical conditions can influence the accuracy of the results. (1) The blank, purity, and storage time of $K_2S_2O_8$. For example, a blank UV of $K_2S_2O_8$ exceeding 0.030 can lead to a significant underestimation of results. (2) The digestion method of bundling colorimetric tubes in high temperature and high pressure is time-consuming. (3) Improper sample storage conditions can lower measurement results. To improve the accuracy and efficiency of TN measurement in water samples, this study compared the storage times of different $K_2S_2O_8$, different digestion methods, and sample storage methods. The results show that the domestic premium-grade alkaline $K_2S_2O_8$ should be stored for <30 days (blank UV<0.03). The insertion digestion method is much more efficient (124°C, 20min). Acidification extends samples' shelf life from 1 day to 7 days. Therefore, choosing domestic premium-grade $K_2S_2O_8$ and using the modified insertion method for sample digestion results in lower detection limits, higher digestion efficiency, minimal risk of contamination and misplacement, and improved accuracy of TN measurement in water quality analysis.

KEY WORDS: potassium persulfate; ultraviolet spectrophotometry; total nitrogen in water quality; method improvement

参考文献

[1] 左航, 徐晋, 王雪娇, 等. 水质总氮在线分析仪器研究与应用现状[J]. 电子测量技术, 2021, 44(14): 173−176.
Zuo H, Xu J, Wang X J, et al. Research and application of instruments for on-line monitoring water quality of total nitrogen[J]. Electronic Measurement Technology, 2021, 44(14): 173−176.

[2] 王玉功, 王华, 刘建军, 等. 沙棘树干茎流液中总氮总磷联合消解的测定方法[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 665−669.
Wang Y G, Wang H, Liu J J, et al. Determination method on total nitrogen and total phosphorus in seabuckthorn stem flow liquid with combined digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 665−669.

[3] 任坤, 潘晓东, 彭聪, 等. 氮氧同位素和水化学解析昭通盆地地下水硝酸盐来源及对环境的影响[J]. 中国地质, 2022, 49(2): 409−419.
Ren K, Pan X D, Peng C, et al. Identification of nitrate sources of groundwaters in the Zhaotong Basin using hydrochemistry, nitrogen and oxygen isotopes and its impact on the environment[J]. Geology in China, 2022, 49(2): 409−419.

[4] 张华, 王宽, 宋箭, 等. 不同溶解氧水平上覆水中 DOM 荧光特性及总氮含量评估[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(3): 890−895.
Zhang H, Wang K, Song J, et al. The fluorescent properties of dissolved organic matter and assessment of total nitrogen in overlying water with different dissolved oxygen conditions[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(3): 890−895.

[5] 刘斯文, 黄园英, 赵文博, 等. 赣南北部黄陂河流域离子型稀土矿地区水质与健康风险评价[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 120−132.
Liu S W, Huang Y Y, Zhao W B, et al. Water quality and health risk assessment of an ion-adsorption type REE mining area of the Huangpi River Basin, Northern Ganzhou of China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 120−132.

[6] 郭子宁, 王旭升, 向师正, 等. 再生水入渗区典型抗生素分布特征与地下水微生物群落 影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 451−462.
Guo Z N, Wang X S, Xiang S Z, et al. Distribution characteristics of typical antibiotics in reclaimed water infiltration area and influencing factors of groundwater microbial community[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 451−462.

[7] 李谨丞, 曹文庚, 潘登, 等. 黄河冲积扇平原浅层地下水中氮循环对砷迁移富集的影响[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 488−498.
Li J C, Cao W G, Pan D, et al. Influences of nitrogen cycle on arsenic enrichment in shallow groundwater from the Yellow River alluvial fan plain[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 488−498.

[8] 韩斌, 林法祥, 丁宇, 等. 海州湾近岸海域水质状况调查与风险评价[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 429−437.
Han B, Lin F X, Ding Y, et al. Quality survey and risk assessment of the coastal waters of Haizhou Bay[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 429−437.

[9] 王燕, 王艳洁, 赵仕兰, 等. 海水中溶解态总氮测定方法比对及影响因素分析[J]. 海洋环境科学, 2019, 38(4): 644−648.
Wang Y, Wang Y J, Zhao S L, et al. Method comparison and analysis of influence factors for determination of dissolved total nitrogen in seawater[J]. Marine Environmental Science, 2019, 38(4): 644−648.

[10] 丁明军, 杨慧中. 水中总磷和总氮含量的离子色谱测定法[J]. 分析化学, 2012, 40(3): 381−385.
Ding M J, Yang H Z. Determination of total phosphorus and nitrogen in water by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(3): 381−385.

[11] 欧阳钧. 离子色谱法测定水中总氮[J]. 理化检验 (化学分册), 2014, 50(7): 906−907.
Ouyang J. Determination of total nitrogen in water by ion chromatography[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(7): 906−907.

[12] 张国郁. 离子色谱法测定生活饮用水中总氮和总磷[J]. 理化检验 (化学分册), 2014, 50(12): 1577−1578.
Zhang G Y. Determination of total nitrogen and total phosphorus in drinking water by ion chromatography[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(12): 1577−1578.

[13] 杨雪. 离子色谱法测定地表水中总氮和总磷[J]. 理化检验 (化学分册), 2015, 51(11): 1619−1620.
Yang X. Determination of total nitrogen and total phosphorus in surface water by ion chromatography[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(11): 1619−1620.

[14] 唐景静, 黎丽萍, 区一杭. 燃烧氧化-电化学法测定地表水和废水中的总氮[J]. 中国环境监测, 2016, 32(1): 108−111.
Tang J J, Li L P, Qu Y H. The determination of total nitrogen in surface water and waste water samplers by burning oxidation-electrochemical method[J].

Environmental Monitoring in China, 2016, 32(1): 108−111.

[15] 赵洋甫, 赵建平, 黄绍荣, 等. 闭管消解-萘乙二胺分光光度法测定水中总氮[J]. 中国环境监测, 2012, 28(1): 57−59.
Zhao Y Y, Zhao J P, Huang S R, et al. Determination of total nitrogen in water by closed digestion N-(1-naphthyl) ethyle chromogenic reaction[J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(1): 57−59.

[16] 梁康甫, 杨慧中. 水质总氮在线检测的光谱数据校正方法[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7396−7400.
Liang K F, Yang H Z. Calibration method for spectral data of on-line total-nitrogen detection in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12): 7396−7400.

[17] 凌琪, 李组成, 罗梦洋, 等. 智能消解/紫外分光光度法测定高氨氮污水中总氮[J]. 中国给水排水, 2014, 30(16): 117−119.
Ling Q, Li Z C, Luo M Y, et al. Measuring TN in high ammonia nitrogen domestics sewage by smart digester and ultraviolet spectrophotometry[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(16): 117−119.

[18] 王中荣, 魏福祥, 王盼盼, 等. 微顺序注射-镉柱还原分光光度法测定海水中总氮[J]. 分析化学, 2016, 44(9): 1328−1334.
Wang Z R, Wei F X, Wang P P, et al. Determination of total nitrogen in seawater by micro sequential injection-cadmium column reduction spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(9): 1328−1334.

[19] 杨颖, 程祥圣, 刘鹏霞. 紫外光照还原-流动注射分光光度法测定海水中硝酸盐[J]. 理化检验 (化学分册), 2011, 47(5): 514−516.
Yang Y, Cheng X S, Liu P X. FI-spectrophotometric determination of nitrate in seawater by UV irradiation reduction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(5): 514−516.

[20] 贾岳清, 周昊, 殷惠民, 等. 水中总氮测定方法的研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 1−5.
Jia Y Q, Zhou H, Yin H M, et al. Progress in determination of total nitrogen in water[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(2): 1−5.

[21] 周英杰, 王淑梅, 陈少华. 影响总氮测定的关键因素研究[J]. 环境工程, 2012, 30(1): 106−110.
Zhou Y J, Wang S M, Chen S H. Key factors on the accuracy of total nitrogen analysis[J]. Environmental Engineering, 2012, 30(1): 106−110.

[22] 祝旭初, 周雪莲, 雷迅, 等. 对测定总氮新标准 (HJ636—2012) 的探讨[J]. 中国给水排水, 2013, 29(16): 94−97.
Zhu X C, Zhou X L, Lei X, et al. Discussion on new standard method HJ636—2012 for determining total nitrogen[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(16): 94−97.

[23] 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.
Hao D L. Influence factors of alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometry for determination of total nitrogen[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(12): 148−150.

[24] 张念, 刘祖文, 郭云, 等. 浸矿废水中总氮测量的影响因素及相关对策[J]. 工业水处理, 2016, 36(5): 102−105.
Zhang N, Liu Z W, Guo Y, et al. Influential factors and related countermeasures of the determination of TN in mine leaching wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(5): 102−105.

[25] 林莉莉, 钟旋, 包思聪, 等. 影响水中总氮检测准确度的关键因素探析[J]. 环境工程, 2017, 35(Supplement): 119−122.
Lin L L, Zhong X, Bao S C, et al. Research on the key factors influencing on detection of total nitrogen in water[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(Supplement): 119−122.

[26] 蒋然, 柴欣生, 张翠. 影响总氮准确定量的光谱检测因素[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 45−47.
Jiang R, Chai X S, Zhang C. Effects of spectroscopic uncertainties on total nitrogen quantification[J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(4): 45−47.

[27] 罗琼, 刘则华, 尹华, 等. 国产过硫酸钾不能用于水样总氮测定的原因解析和对策[J]. 中国给水排水, 2018, 34(4): 110−113.
Luo Q, Liu Z H, Yin H, et al. Analysis and countermeasure of total nitrogen determination failure in water sample with domestic potassium persulfate[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(4): 110−113.

[28] 王小剑, 张海霞, 蔡昂祖, 等. 总氮测定过程中空白吸光值偏高的原因分析[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(4): 741−748.
Wang X J, Zhang H X, Cai A Z, et al. Cause analysis of high blank absorbance in determination of total nitrogen[J]. Chemical Research and Application, 2021, 33(4): 741−748.

[29] 晁雷, 曹雨, 李亚峰. 水质总氮测定时空白值的影响因素[J]. 沈阳建筑大学学报 (自然科学版), 2021, 37(5): 949−954.

Chao L, Cao Y, Li Y F. Influencing factors of blank value in the determination of total nitrogen in water[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2021, 37(5): 949−954.

[30] 潘忠成, 李敏. HJ636—2012 测定总氮时影响空白值因素分析[J]. 环境工程, 2016, 34(1): 126−129.
Pan Z C, Li M. Analysis of influencing factors on the blank value of total nitrogen determination by HJ636—2012[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(1): 126−129.

[31] 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.
Xue C, Lyu X J, Wang Y. Research on the problems and improvement of total nitrogen determination method in water[J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(3): 123−127.

[32] 陈松, 梁娟, 蒲宗耀, 等. 碱性过硫酸钾测定总氮的改进[J]. 印染, 2018(1): 54−56.
Chen S, Liang J, Pu Z Y, et al. Improvement for determination of total nitrogen in water with alkaline potassium persulfate[J]. China Dyeing & Finishing, 2018(1): 54−56.

[33] 钟金鸣, 王树谦. 滏阳河总氮测定中水样保存条件的探究[J]. 水电能源科学, 2018, 36(7): 43−46.
Zhong J M, Wang S Q. Prediction model of total nitrogen concentration in Qinghe Reservoir based on grey relational grade and BP neural network[J]. Water Resources and Power, 2018, 36(7): 43−46.