

水质分析中总氮测定的影响因素探析

刘丽敏 (河北省地矿局第九地质大队, 河北 邢台 054000)

摘要: 测定总氮含量是分析水质组成的一个重要环节, 也是直接反映水体污染程度和营养结构的一个关键指标。测定水中总氮含量时受到仪器、环境、试剂纯度和测定方法的影响。结合工作实践, 加强对影响总氮含量测定因素的研究与分析, 进一步提高测定水质总氮含量的技术水平。

关键词: 水质分析; 总氮含量; 测定检验; 影响因素探析

总氮是评估水体富营养化的主要指标之一, 准确测定水的总氮含量非常重要。总氮是在标准规定条件下能测定的水样中溶解态氮和悬浮物中氮的总和, 包括硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨和大多数有机含氮化合物中的氮。测定方法中, 碱性过硫酸钾紫外分光光度法由于成本低、使用简便而得到了促进。但是, 实际操作中存在一些问题, 如实验值异常高的空白和样品测量的剧烈波动, 这不利于分析结果的准确性和有效性, 使该方法无法正常实现。本文从试剂的纯度、消解过程、实验水、实验室环境条件、容器和蒸发器的污染状况以及波长定位精度等方面研究和分析了影响总氮测定的因素。在实验中引入了超声波溶解技术, 以确定过硫酸钾的最佳快速溶解条件, 并通过两个标准样品和四个水样进行了验证。提出了解决实际措施中常见问题的建议和解决办法, 并补充和改进国家标准方法, 以指导实验室业务做法。

1 试剂纯度

用于紫外分光光度法测定总氮的试剂的纯度是影响总氮测定结果的重要因素之一, 特别是过硫酸钾和氢氧化钠。总氮由碱性过硫酸钾紫外分光光度法测定, 该分光光度法通常要求过硫酸钾和氢氧化钠中的氮含量低于 0.0005%, 硝酸钾是基准试剂或优级纯。然而, 在实际实验中, 所用试剂中氮含量高往往是由于生产过程的影响, 往往导致空白的实验值较高。经验表明, 空白吸光值通常大于 2, 会导致正常的比色测量失败。但是, 国内市场上可用的过硫酸钾试剂是纯分析用的, 不能满足这一实验的需要。因此, 许多实验者只能选择进口试剂, 从而增加了测定成本。本文经过多次实验, 国产过硫酸钾经重结晶纯化后可以满足实验测定的需要。除了上述两种试剂外, 还应使用盐酸对纯试剂进行物理测定, 以减少实验系统的误差。

1.1 过硫酸钾的提纯

国内制造商生产的过硫酸钾试剂质量差异很大, 试剂中的氮量通常偏高, 导致空白实验中的光度吸收值较高, 影响测定结果的准确性。因此, 过硫酸钾需要净化。总氮水平较高, 主要原因是过硫酸钾试剂纯度不足。二次结晶纯化过硫酸物钾试剂后, 空白吸光值降至 0.030 以下。有学者讨论了过硫酸钾反复结晶对空白吸光值、运行曲线和模拟水样的影响, 表明二次结晶后的过硫酸钾完全符合测定方法的要求。不同的研究人员对过硫酸钾的净化有不同的说法。在前人研究的基础上, 我们实验室得到了改进和完善过硫酸钾的净化方法如下: 在 1000mL 的洁净玻璃容器中加入约 800mL 脱盐水, 在超声波清洗器中逐步加入过硫酸钾 (0℃时过硫酸钾溶解度为 1.75g/100mL)。30℃热

水浴加热, 60Hz 超声波功率, 全饱和溶液在室温下自然溶解冷却, 然后放进 4℃冰箱重结晶。为了防止进一步污染, 可以用干净的盖子覆盖容器的顶部, 或者用 PP 保护膜封起来, 一夜后, 倒掉上清液, 然后往容器中倒入清洁液, 用专用水在 4℃洗晶体, 重结晶三次, 将结晶转移至烧杯, 然后在干燥机 50℃柜中烘干晶体, 并重复几次。

1.2 碱性过硫酸钾溶液的配制和存储

碱性过硫酸钾溶液通常有两种制备方法。其一, 过硫酸钾和氢氧化钠分别制备。过硫酸钾加热至在低于 60℃的水浴缸中完全溶解。在室温下冷却氢氧化钠溶液后, 将这两种溶液混合。其二, 先制备氢氧化钠溶液, 温度降至室温后加入过硫酸钾溶解水浴加热至 60℃以下。但是, 由于过硫酸钾在这些条件下慢慢溶解, 混合起来需要时间和人力。经过多次实验, 采用超声波清洗器的超声波溶解原理, 在 30℃和 60Hz 条件下制备了碱性过硫酸钾溶液, 有效地避免了过硫酸钾溶解的复杂问题, 产生了较好的溶解效果。根据 HJ636-2012 国家标准, 制备的碱性过硫酸钾溶液可存放在聚乙烯瓶中保存一周。但实际经验表明碱性过硫酸钾溶液不适宜长期贮存, 容易导致试剂污染恶化。碱性过硫酸钾溶液的正常贮存对三天内测定结果影响不大。因此, 本文建议根据要测试的水样数量估算碱性过硫酸钾溶液的用量, 以便不浪费试剂和药品。

2 消解过程

2.1 容器和高压蒸汽灭菌器的污染状况

容器和灭菌器的污染状况也是导致空白实验中高光度吸收值的一个重要因素。实验中使用的容器和高压容器应无氮污染。每次实验前, 所有玻璃贮器必须用盐酸溶液 (1+9) 或硫酸溶液 (1+35) 浸泡一个晚上, 用自来水多次冲洗, 然后用去离子水或无氨水多次冲洗, 洗净后立即使用。高压蒸汽灭菌器使用前应使用去离子水或无氨水清洗。

2.2 波长定位精度

测得的总氮波长为 220nm 和 275nm。当使用双向紫外分光仪和单向紫外分光仪分别测量同一浓度的标准溶液时, 两个光路的相对误差和相对标准偏差小于两个光路。因此, 建议使用 2 插槽 uv 光度计。我们实验室采用双向紫外光谱仪 (UV-2102)。在批量测量水样时, 建议先测量同一组水样的波长 220nm, 然后将其调整为 275nm。不能在下一个样本之前测量一个样本的吸收率, 以避免由于波长反复变化而导致的测量误差。

2.3 消解温度和压力

消解过程对于确定总氮含量非常重要。碱性过硫酸钾

的分解程度影响测量结果的准确性。高压蒸汽灭菌器的最大工作压力不得小于 $1.1\sim 1.4\text{kg/cm}^2$ ，最高工作温度不低于 $120\sim 124^\circ\text{C}$ 。在实际范围内，应严格控制实验温度和压力，定期检查高压蒸汽灭菌器压力表，检查橡胶密封圈的密封性，避免因漏风而减压。消解时间的影响。根据大量的实验研究表明，当碱性过硫酸钾处于 123°C 消解控制在一个小时，消解比较完全，具有较强的特征吸收能力；另外，随着碱性过硫酸钾不断分解，它的特征吸收能力逐渐降低。

2.4 实验水

实验水也是影响空白吸光值的关键因素。一般而言，实验需要无氨水或新配制的除湿水。无氨制备工艺是在每升水中添加浓度为 0.10mL 的浓硫酸蒸馏，将除湿水收集到玻璃瓶中，并在开始时排出 100mL 的除湿水。

2.5 实验室环境条件

应在无氨的实验室环境中进行总氮测定，以避免环境的交叉污染影响测定结果。所有可注入氮的水和试剂均不得用于总氮实验室，也不得与氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、总硬度、挥发酚等使用氨试剂的分析项目放在同一实验室，否则，总氮量将受到交叉污染的影响，结果会更高。

3 其余注意事项

在测定时，所有酸性试剂应在接收后立即保护，以避免吸入氨气。样品消解前，比色管首先要放在室温加热，如果在抽样前先把锅里的水烧开，测定会有很大偏差。用

来连接比色管的纱布要及时清洗，高压蒸汽灭菌器中的水必须及时更换，保持清洁。应定期检查导向器和密封件，以确保导向器的温度和使用压力符合仪表的显示，从而确保分析过程符合标准方法。先测定同一波长的一组样品，然后进行调整以测量另一波长，以避免重复调整波长，导致测定误差。

4 结束语

总之，影响水质总氮含量测定的主要因素是溶解试剂的纯度和制备方法、消解过程和水质检测。在对总氮含量分析影响因素进行全面控制的基础上，对含氮水质进行充分消解是提升总氮含量测定准确度的主要方式。

参考文献：

- [1] 潘木锋, 鲁雪生, 李莉娜, 等. 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, 2016, 23(1): 64-66.
- [2] 周惜时, 秦迎丰, 刘丽, 等. 总氮测定中过硫酸钾的影响 [J]. 污染防治技术, 2015, 23(4): 110-112.
- [3] 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, 2015, 34(5): 45-49.
- [4] 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, 03: 86-88.
- [5] 古昕玲. 水质分析中测定总氮影响因素的探讨 [J]. 水利技术监督, 2007, 02: 20-23.

(上接第 247 页)

经计算 8404 工作面开采厚度平均为 18.6m ，带入公式可得，冒落带高度最大在 74.4m 处，导水裂隙带高度最高在 267m 处。如果开采时，将煤层的最大厚度调至 27.4m ，则其冒落带高度最高点在 109.6m 处，导水裂隙带高度的最高点为 39 。在此时开采全煤层的厚度，会对地表松散层产生破坏性影响，地表水下泄成为必然。因此，合理控制开采的煤层高度十分重要。

综合上述的有关松散层的勘察与研究结果，可以得出，地区区域内松散层的厚度最高值约为 45m ，如若要保证安全生产、地表层塌陷在 4.5m 的范围内，同时不破坏白垩系泥岩隔水层，则必需把倒水裂隙带的高度控制在 $0\sim 240\text{m}$ 之内。但由于理论数值与实际数值有差距，结合两者，决定导水裂隙带要控制在 $0\sim 200\text{m}$ 的范围内。

在 8404 工作面回采时，对地面做沉降观测时必须之举，布设 K3、K8、K9 钻孔，通过三个勘察钻孔观测水位变化，频率次数约为 24h 。如若在勘测过程中，产生了地面的沉降、涌水量剧增以及水位下降的情况，则应该立刻启动紧急措施。

根据回采时间内的涌水量及相关的地表水水位观测结果，无论时在开采前或是后，都没有出现显然的改变，其改变的规律与前期勘察结果基本符合，不存在明显的地表下陷状况，同时工作面也没有出现涌水情况。虽然工作面回采之后，地表仍然出现了塌陷的情况，但是其松散层的地表水并未发生下降，综合可以判断出此隔水层的可塑性相对较强，其地表在塌陷时并没有产生巨大的断裂损

坏，只产生了弯曲变形，同时也能够维持较好的隔水能力，所以能够为厚煤层的安全开采做出有效地保证。

5 结论

①通过对地表松散层勘探，掌握了元子河区域地表含水层情况，进一步明确了水文地质条件，确定了工作面开采地表水威胁程度，有效指导下一步防治水工作；②结合松散层勘探成果，留设水文长观孔，建立了动态水文观测系统，对区域水文观测提供强大技术支持；③切实有效指导工作面安全开采防治水技术方案，在保证不受地表水威胁情况下，提高工作面回采率，为矿井安全、高效、科学开采特厚煤层产生巨大经济效益；④工作面不受地表水影响，且地表塌陷程度大幅减小，大大降低了工作面输排水费用及地表塌陷环境治理恢复费用。

参考文献：

- [1] 范立民, 孙魁, 李成, 宁奎斌, 冀瑞君. 榆神矿区煤矿防治水的几点思考 [J]. 煤田地质与勘探, 2020(01): 1-7.
- [2] 鲍楠楠. 地质勘探工作对煤矿防治水的重要性 [J]. 能源与节能, 2020(02): 55-56.
- [3] 李高鹏. 微震技术在煤矿注浆防治水过程中的检测分析研究 [J]. 同煤科技, 2020(01): 25-28.
- [4] 马鑫. 煤矿防治水工作分析及建议 [J]. 矿业装备, 2020(01): 74-75.

作者简介：

缪小成 (1986-) 男，河北遵化人，2010 年 6 月毕业于石家庄经济学院，大学本科，工程师，研究方向：矿山地质、防治水。