

分析与监测

## 国产过硫酸钾不能用于水样总氮测定的原因解析和对策

罗琼<sup>1,2,3</sup>, 刘则华<sup>1,2,3</sup>, 尹华<sup>1,2,3</sup>, 党志<sup>1,2,3</sup>

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006; 3. 华南理工大学 污染控制与生态修复广东普通高等学校重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:** 碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法是测定总氮的国家标准方法,然而国产过硫酸钾试剂因纯度不够而无法满足分析要求,但具体原因尚未解明。采用各种参数对国产过硫酸钾试剂进行了详细分析,结果表明过硫酸钾的总氮含量为0.103%~0.236%,是其标注浓度的20.6~47.2倍,表明产品总氮超标严重是其不能用于分析的主要原因。在此基础上,用重结晶法对国产过硫酸钾进行了提纯,第一次重结晶后,总氮去除率高达95.6%~97.0%。随着重结晶次数的增加,国产过硫酸钾的总氮含量进一步降低。将重结晶后的过硫酸钾产品应用于水样总氮的分析表明,经重结晶1次或以上的国产过硫酸钾产品可满足水样总氮分析要求。

**关键词:** 国产过硫酸钾; 总氮; 重结晶

**中图分类号:** X832 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)04-0110-04

## Analysis and Countermeasure of Total Nitrogen Determination Failure in Water Sample with Domestic Potassium Persulfate

LUO Qiong<sup>1,2,3</sup>, LIU Ze-hua<sup>1,2,3</sup>, YIN Hua<sup>1,2,3</sup>, DANG Zhi<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Lab Pollution Control & Ecosystem Restoration in Industry Cluster, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 3. The Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The Chinese national standard method for total nitrogen is the alkaline potassium persulfate digestion plus UV spectrophotometry. However, apart from the reason that the purity of domestic potassium persulfate cannot meet the quality standard, specific reason remains unknown. Therefore, the quality of several domestic potassium persulfate products was examined with total nitrogen, ammonia and blank absorbance values. Results showed that the total actual nitrogen contents were 0.103% - 0.236%, which was 20.6 - 47.2 times of label contents in domestic potassium persulfate product. Our results clearly indicated that the excessive content of total nitrogen in domestic potassium persulfate products was the main reason which led to the failure of total nitrogen measurement. To purify the domestic

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41330639); 国家自然科学基金和广东省联合基金重点项目(U1501234); 国家自然科学基金资助项目(21577040、21107025); 广东省公益研究与能力建设项目(B2153210)

通信作者: 刘则华 E-mail: zehualiu@scut.edu.cn

potassium persulfate, recrystallization was used remove the excessive nitrogen. After once recrystallization, the total nitrogen removals were as high as 95.6% - 97%. With the increase of the recrystallization times, the total nitrogen contents in domestic potassium persulfate were further reduced. With application of recrystallization potassium persulfate for determination of nitrogen in campus lake water sample, it is indicated that recrystallization for one or more times could greatly improve product quality and the purified products were proven to be appropriate for the total nitrogen measurement in real water sample.

**Key words:** domestic potassium persulfate; total nitrogen; recrystallization

目前国内外测定总氮的主要方法是过硫酸钾消解紫外分光光度法<sup>[1,2]</sup>,我国的国家标准方法也采用该法,但在总氮测定过程中往往容易出现因国产过硫酸钾加入所引起的空白值偏高而无法获得有效的标准曲线的问题<sup>[3-6]</sup>。虽然有研究指出空白值高可能与实验室环境、用水、器皿、消解条件、盐酸的加入量等因素有关<sup>[7,8]</sup>,但造成这一问题的根本原因还是国产过硫酸钾的纯度不够<sup>[3]</sup>。针对这一实际问题,目前国内所最普遍采用的解决途径主要有两种:①直接购买和使用进口过硫酸钾产品,但其价格是国产过硫酸钾价格的十几甚至一百多倍,非常不经济。②先购买国产过硫酸钾产品,再由相关分析人员在实验室对过硫酸钾进行多次重结晶提纯。潘忠成等<sup>[8]</sup>研究表明,一般需要对国产过硫酸钾重结晶 2~3 次后才能够达到测总氮所规定的质量标准。然而,用重结晶提纯过硫酸钾的原理研究较少,大多依靠经验。再则不同厂家生产的过硫酸钾产品纯度不尽相同,所需要的重结晶次数存在一定差异。此外,重结晶所需时间较长,因而在实验室由相关分析人员提纯多有不便。若考虑人力成本等因素,和直接购买国外过硫酸钾产品相比并没有显著的经济优势,因而这种方式实际上所采用的人很少。针对以上现状,解决的最根本途径是明确国产过硫酸钾不能够满足总氮测定要求的具体原因,并在此基础上探求过硫酸钾重结晶提纯的机理,从而为生产过硫酸钾的相关国内生产企业提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与材料

紫外分光光度计(UV-5100,上海精密仪器仪表有限公司);COD 加热消解器(CR-3200,WTW);耐高温消解管。

硝酸钾(天津市福晨化学试剂厂,分析纯,  $\text{KNO}_3 \geq 99.0\%$ );氯化铵(天津市百世化工有限公司,分析纯,  $\text{NH}_4\text{Cl} \geq 99.5\%$ ),实验用水均为纯水;硝酸钾

标准贮备液、硝酸钾标准使用液和碱性过硫酸钾溶液按照 HJ 636—2012 配制;氨氮标准贮备溶液和氨氮标准工作溶液按 HJ 535—2009 配制。

实验选用四种国产过硫酸钾产品(见表 1)。用作标准的过硫酸钾产品采用进口产品。

表 1 主要国产过硫酸钾化学试剂生产厂家及重要标注参数

Tab.1 Main domestic potassium persulfates and their label qualities %

编号	厂家名称	纯度	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 含量	总氮标注量
1#	天津市福晨试剂厂	分析纯	$\geq 99.5$	$\leq 0.005$
2#	天津市大茂试剂厂	分析纯	$\geq 99.5$	$\leq 0.005$
3#	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	分析纯	$\geq 99.5$	$\leq 0.005$
4#	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	$\geq 99.5$	$\leq 0.005$

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 测定方法

氨氮测定参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)。

总氮测定参照《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)。

### 1.2.2 重结晶法提纯

在 1 000 mL 烧杯中加入约 800 mL 纯水,于 50 °C 水浴锅中加热保温,再向烧杯中逐渐加入过硫酸钾并不断搅拌,当过硫酸钾不再溶解时取出。用 PP 膜对烧杯口进行密封后,迅速放入 4 °C 冰箱进行结晶,当晶体不再析出时取出,弃去上清液,用 4 °C 纯水清洗晶体 3 次。然后将晶体放入 50 °C 烘箱中烘干,烘干后称质量,并测定相关质量参数。若进行多次重结晶,每一次重结晶操作步骤和第一次相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 国产过硫酸钾不能用于总氮分析的原因探究

为了探明国产过硫酸钾试剂不能用于水样总氮分析的原因,实验分析了总氮、氨氮以及空白吸光值

等参数,结果见表2。可见四种国产过硫酸钾中总氮实际含量分别是其产品标注含量的47.2、44.6、27.6和20.6倍。早在2008年任妍冰等人便发现碱性过硫酸钾本身在220 nm处有强烈的吸收峰,而这种吸收随着过硫酸钾浓度的增加而增加,但该作者认为是由于消解过程中过硫酸钾没有完全分解所致的空白值偏高<sup>[9]</sup>。本研究的结果清晰地表明国产过硫酸钾之所以不能够满足总氮的分析要求、容易造成国标法中空白值过高的最主要原因是产品中的实际总氮含量远远超过其产品所标注的含量。

表2 不同国产过硫酸钾中总氮和氨氮含量以及超标情况

Tab.2 Total nitrogen and ammonia contents in different domestic potassium persulfate products and their exceeding ratios to the label values

过硫酸钾编号	总氮背景吸光值*	总氮含量/%	氨氮含量/%	氨氮占总氮比例/%	产品总氮标注量/%	超标程度/倍
1#	1.441	0.236	0.175	74.2	0.005	47.2
2#	1.520	0.223	0.164	73.5	0.005	44.6
3#	0.793	0.138	0.085	61.6	0.005	27.6
4#	0.956	0.103	0.061	59.2	0.005	20.6

注: \*4%过硫酸钾的溶液背景吸光值。

## 2.2 国产过硫酸钾残留总氮的有效去除

已有少量研究者建议使用重结晶法来提纯国产过硫酸钾,但对其原理尚不明确<sup>[9]</sup>。通过中国专利网检索,共找到四条有关过硫酸钾提纯的专利,其中有专利明确提到提纯过硫酸钾的主要目的是去除氨氮。综合以上考虑,试验重点探讨了重结晶法对总氮和氨氮的去除效果,其中对总氮的去除效果见图1。四种不同国产过硫酸钾第一次重结晶对总氮和

氨氮去除率分别可达95.6%~97.0%和99.8%~99.9%,显示重结晶法对过硫酸钾中微量的总氮和氨氮有极好的去除效果。在所去除的总氮中,氨氮的比例达61.6%~75.3%,说明重结晶对氨氮的去除效果要比其他类型氮的去除效果好。第一次重结晶后,国药和阿拉丁两种产品的总氮含量已经达到产品规格要求(<0.005%),但另两种产品的含氮量仍然高于此标准。经过第二次重结晶后,四种国产过硫酸钾的总氮含量均满足<0.005%的产品标注要求,第三次重结晶后,总氮含量进一步降低,但降低幅度进一步减缓。

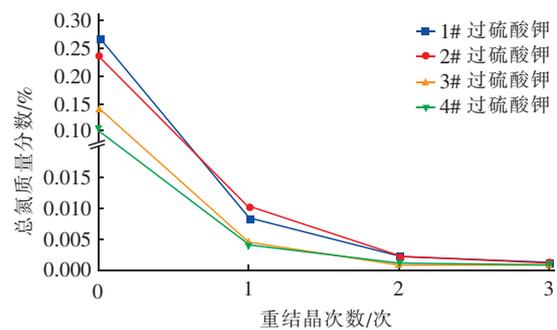


图1 过硫酸钾重结晶次数与总氮含量关系

Fig.1 Relationship between potassium persulfate recrystallization time and nitrogen removal

## 2.3 提纯后的过硫酸钾产品效果评价

### 2.3.1 标准曲线和线性

为了确认不同过硫酸钾对总氮测定的影响,按照国标法对不同过硫酸钾产品绘制了总氮的标准曲线(见表3),结果显示用不同重结晶次数下的过硫酸钾产品均有很好的线性, $r$ 均大于0.999。

表3 不同处理条件下总氮分析的线性曲线方程及其他参数

Tab.3 The linear curve equations and some other parameters with different potassium persulfate products

重结晶次数	产品	吸光度空白值	总氮含量/%	测定溶液背景值/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	浓度线性范围/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	吸光值范围	标准曲线方程	相关系数 $r$
1	1#	0.160	0.008 5	7.56	0~40	0~0.828	$Y=47.934X-0.110 9$	0.999 7
1	2#	0.186	0.010 5	9.24	0~40	0~0.777	$Y=51.126X-0.264 6$	0.999 2
1	3#	0.098	0.004 5	4.35	0~40	0~0.841	$Y=47.162X-0.266 5$	0.999 3
1	4#	0.087	0.003 8	3.93	0~40	0~0.849	$Y=46.729X-0.130 1$	0.999 6
2	1#	0.046	0.002 3	2.17	0~40	0~0.814	$Y=49.166X-0.088 2$	0.999 8
2	2#	0.045	0.002 0	1.75	0~40	0~0.814	$Y=49.419X-0.477 3$	0.999 5
2	3#	0.029	0.000 9	1.40	0~40	0~0.804	$Y=49.215X-0.023 3$	0.999 6
2	4#	0.023	0.000 8	0.81	0~40	0~0.814	$Y=49.279X-0.335 1$	0.999 7
3	1#	0.030	0.001 2	1.45	0~40	0~0.786	$Y=50.266X-0.058 8$	0.999 4
3	2#	0.027	0.000 7	1.24	0~40	0~0.793	$Y=50.115X-0.114 4$	0.999 7
3	3#	0.026	0.000 5	1.04	0~40	0~0.796	$Y=50.177X-0.259 0$	0.999 7
3	4#	0.021	0.000 5	1.05	0~40	0~0.807	$Y=49.052X+0.017 8$	0.999 6

### 2.3.2 实际水样分析

为再次验证方法的可靠性,从华工校园湖区采集水样,抽滤3次,用不同重结晶条件下的过硫酸钾进行总氮测定,结果如表4所示。可见用不同重结晶次数的过硫酸钾所测定的结果与进口过硫酸钾所测定的总氮结果并无明显差异。因此,当水样的吸光度在标准曲线的工作范围内时,重结晶处理后的过硫酸钾可以用于实际水样的测定。

表4 实际水样中总氮含量的测定结果

Tab.4 Total nitrogen concentration in real water sample

产品	重结晶次数	水样总氮含量/ (mg · L <sup>-1</sup> )				变异系数/%	偏差*/%
		n=1	n=2	n=3	平均值		
1#	1	1.97	2.01	2.09	2.02	3.0	-5.6
	2	2.23	2.23	2.25	2.24	0.6	4.7
	3	2.34	2.44	2.42	2.40	2.3	12.1
2#	1	2.15	2.08	2.09	2.11	1.6	-1.4
	2	2.01	1.99	2.01	2.00	0.4	-6.5
	3	2.10	2.13	2.10	2.11	0.7	-1.4
3#	1	2.07	2.06	2.08	2.07	0.6	-3.3
	2	2.06	2.10	2.11	2.09	1.2	-2.3
	3	2.09	2.09	2.12	2.10	0.7	-1.9
4#	1	2.14	2.09	2.09	2.11	1.3	-1.4
	2	2.15	2.13	2.17	2.15	0.9	0.5
	3	2.13	2.15	2.19	2.16	1.4	0.9
标准值	0	2.13	2.15	2.15	2.14	0.3	0.0

注: \* 偏差(%)计算中,以进口过硫酸钾产品所测定的水体总氮含量作为标准值。

### 3 结论

①国产过硫酸钾试剂产品中的总氮含量很高,是其标注含量的20.6~47.2倍,这是国产过硫酸钾不能用于总氮分析的主要原因。在总氮构成中,氨氮占总氮含量的59.2%~74.2%,为最重要的组成成分;②重结晶法对过硫酸钾中的总氮和氨氮有很好的去除效果;③重结晶法可有效提高国产过硫酸钾产品的纯度,国产过硫酸钾产品经一次或多次重结晶法处理后,均可用于水样中总氮的测定。

#### 参考文献:

- [1] Liu Z H,Pruden A,Ogejo J A,*et al.* Polyphosphate- and glycogen-accumulating organism in one EBPR system for

liquid dairy manure [J]. *Water Environ Res*,2014,86 (7):663-671.

- [2] Du R,Cao S,Li B,*et al.* Performance and microbial community and analysis of a novel DEAMOX based on partial-denitrification and anammox treating ammonia and nitrate wastewaters[J]. *Water Res*,2017,108:46-56.
- [3] 王毛兰,胡春华,周文斌. 碱性过硫酸钾法测定水质总氮的影响因素[J]. *光谱实验室*,2006,23(5):1046-1049.
- [4] 周英杰,王淑梅,陈少华. 影响总氮测定的关键影响因素研究[J]. *环境工程*,2012,30(1):106-110.
- [5] 杨绒,赵满兴,周建斌. 过硫酸钾氧化法测定溶液中全氮含量的影响条件研究[J]. *西北农林科技大学学报:自然科学版*,2005,33(12):107-111.
- [6] 潘本锋,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]. *环境工程*,2010,28(S1):326-328.
- [7] 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.
- [8] 潘忠成,李敏. HJ 636—2012 测定总氮时影响空白值因素分析[J]. *环境工程*,2016,34(1):126-129,167.
- [9] 任妍冰,曹雷,杨慧林,等. 碱性过硫酸钾紫外光度法测定水中总氮时影响空白值的因素[J]. *江苏环境科技*,2008,21(S1):48-50.



作者简介:罗琼(1994-),女,湖南邵阳人,硕士研究生,主要研究方向为水体中微污染物质的分析和评价。

E-mail: zehualiu@scut.edu.cn

收稿日期:2017-05-02