

The Determination of Total Nitrogen in High Cyanobacteria Water by Alkaline Persulfate Potassium Digestion Method

Xinli Song, Chunzi Cui, Yunfeng Pan, Bowen Cao, Siyang Feng, Yan Liu, Jia Wei, Fei Yang*

Xiangya School of Public Health, Central South University, Changsha Hunan
Email: *1461661756@qq.com

Received: May 8th, 2018; accepted: May 24th, 2018; published: May 31st, 2018

Abstract

The high cyanobacteria water produced by the cyanobacteria bloom in eutrophic water poses a serious threat to the ecological environment, human health, and public health security. The high cyanobacteria water treatment process and water quality detection are the research hotspots in recent years. In the study of the use of alkaline potassium persulfate oxidation-ultraviolet spectrophotometry to determine total nitrogen in high algae water, the use of colorimetric tubes, digestion time, the effects of digestion temperature and potassium persulfate purity on blank values were explored, and experimental methods were optimized. At the same time, an optimized method was used to measure high algae water and a method for accurately measuring total nitrogen content in high cyanobacteria water was proposed.

Keywords

High Cyanobacteria Water, Determination of Total Nitrogen, Blank Value, Optimization

碱性过硫酸钾消化法测定高藻水中总氮相关问题探讨

宋欣俐, 崔春子, 潘云凤, 曹博文, 冯思杨, 刘岩, 韦佳, 杨飞*

中南大学湘雅公共卫生学院, 湖南 长沙
Email: *1461661756@qq.com

收稿日期: 2018年5月8日; 录用日期: 2018年5月24日; 发布日期: 2018年5月31日

*通讯作者。

文章引用: 宋欣俐, 崔春子, 潘云凤, 曹博文, 冯思杨, 刘岩, 韦佳, 杨飞. 碱性过硫酸钾消化法测定高藻水中总氮相关问题探讨[J]. 自然科学, 2018, 6(3): 194-199. DOI: 10.12677/ojns.2018.63030

摘要

富营养化水体中藻类大量繁殖形成的高藻水,对水体生态环境、人体健康、公共卫生安全等方面均构成严重威胁。高藻水的处理工艺以及水质检测为近年来的研究热点,本文在利用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(参考国标法)测定高藻水中总氮的研究过程中,在使用比色管方法上、消化时长和消化温度、过硫酸钾纯度等方面对空白值的影响进行探究,并对实验方法进行优化。与此同时,利用优化后的方法对高藻水进行测定,提出一种准确测量高藻水中总氮含量的方法。

关键词

高藻水, 总氮测定, 空白值, 优化方法

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

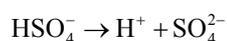
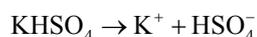
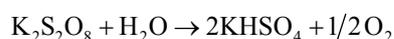
1. 引言

随着人们的生活水平提高,水体富营养化等环境问题被广泛关注。我国各地的湖泊水体存在着不同程度的水体富营养化[1],当水体严重富营养化时就会爆发蓝藻水华而形成高藻水。高藻水指的是当水域中藻类大量繁殖后其数量达到或超过某一个数值后的水体[2],它的水体表现出的主要特点为“高藻含量、高pH、低溶氧”[3],它不仅会破坏水体的生态平衡,而且会严重地干扰水处理过程,在水处理过程中原水中的大量藻类会堵塞滤床、恶化水质、堵塞或腐蚀管道等[4],并为细菌二次污染提供环境。水体富营养化已经成为现阶段我国亟需解决的环境问题之一。

高藻水的处理工艺以及对处理后水质的安全性分析已经成为国内外众多科学家们研究的热点,张荣[5]等探讨了夏季高藻水的处理方式,刘卫华[6]等探讨了用臭氧对高藻水做除藻处理后的水质安全性,王付林[7]等探讨了高锰酸钾和氯的除藻效果以及水质安全,张跃军[8]探讨了AS/PDM对高藻水的除藻效果。高藻水水质处理检测指标包括藻含量、COD、总磷、总氮等指标[9],因此在开展高藻水处理工艺相关领域的研究时,有必要准确测量高浓度藻类的总氮含量。虽然在测定不同水质的总氮方法上,张念[10]探究了碱性过硫酸钾氧化法对浸矿废水中总氮的测定中的影响因素与条件控制,陈杰[11]在测定城市污泥中总氮量过程中采用了碱性过硫酸钾氧化法,王金叶[12]探究了过硫酸钾法在测定网箱养殖沉积物总氮的应用,但是目前尚无对于高藻水总氮测定的相关研究。本实验以高藻水为研究对象,探究碱性过硫酸钾紫外分光光度法对藻水中总氮测定过程中的影响因素并进行总结、探讨、分析,为高藻水处理工艺的水质监测中总氮的测量提供参考。

2. 实验原理

过硫酸钾在室温下稳定。并且由于分解产物中有氢离子,碱性环境加速其分解,反应式如下:



在高压水蒸气 120°C~124°C 条件下大部分有机氮化合物及氨氮等被氧化成硝酸盐氮。在紫外线波长 220 nm 时硝酸根离子能够特征性的大量吸收,而在 275 nm 波长基本没有吸收。因此,可分别于 220 nm 和 275 nm 处测出吸光度: A_{220} 及 A_{275} , 如下式得到校正吸光度 A :

$$A = A_{220} - 2A_{275}$$

用 A 值减去空白值后,使用校准曲线计算总氮含量。

3. 材料与方法[13]

1) 实验仪器

超微量分光光度计; DSX-280B 型医用手提式蒸汽灭菌器; 25 mL 具塞玻璃磨口比色管, 石英比色皿 (10 × 10 mm)。

2) 实验材料与试剂

高藻水的采集来自于湖南省长沙市某富营养化水体(112°57'4"N, 28°11'6"E); 碱性过硫酸钾溶液: 先在烧杯中装 800 mL 超纯水, 加氢氧化钠 15 g, 完全溶解后, 再加入过硫酸钾 40 g, 最后加超纯水值 1000 mL; 盐酸溶液, 1 + 9; 水, 超纯水; 硝酸钾标准储备液, CN = 100 mg/L。

3) 实验过程

a) 准备样品

取 10.00 mL 总氮标准储备液于 500 mL 容量瓶中, 纯水定容至刻度线, 终浓度为 10.00 mg/L, 此为 标准使用液。取 1000 mL 天然水华藻水, 调整 pH = 2, 置于 4°C 的冰箱中。

b) 标准系列制备

取 6 支具塞比色管, 分别加入 0.00, 0.50, 1.00, 3.00, 7.00, 10.00 mL 标准使用液, 均加入超纯水至比色管 10 mL 刻度线, 然后加入 5 mL 现配的碱性过硫酸钾溶液, 比色管用带有比色管塞的医用无菌纱布管塞住, 并在高压蒸汽灭菌罐中消化一段时间。然后取出, 冷却至室温, 分别加入 1 mL 盐酸, 该盐酸用浓盐酸加超纯水按体积 1:9 稀释得到, 最后用超纯水定容, 充分混匀。

c) 藻样制备

静置藻水两个小时, 弃去上层漂浮物, 用超纯水稀释 40 倍得到待测藻样, 将藻水 pH 调至 7, 取三支比色管各加入 10.00 mL 藻样, 其他操作如上。

d) 测定吸光度

测定过程中, 我们用的测定仪器为超微量分光光度计, 在使用石英杯之前确保擦净, 用超纯水校零, 在 220 nm 和 275 nm 波长分别测得其吸光度, 每个样品测六次后取均值, 根据计算公式算出校正吸光度 A 。

e) 校准曲线的绘制

测得吸光度后, 用得到的数据分别带入下式计算, 其中, A_{a220} 和 A_{a275} 为标准溶液在 220 nm 和 275 nm 波长的吸光度; A_{b220} 和 A_{b275} 为空白溶液在 220 nm 和 275 nm 波长的吸光度, $A_a = A_{a220} - 2A_{a275}$, $A_b = A_{b220} - 2A_{b275}$, $A_c = A_a - A_b$ 最后按 A_c 值与相应的 NO₃-N 含量(ug)绘制校准曲线。

4. 结果与讨论

1) 比色管的使用

本实验针对消化后比色管塞子难以拔出的问题进行方法探讨, 我们在消化过程中分别以 pH 试纸条插入塞子与磨口、定性滤纸包裹塞子、医用无菌纱布包裹塞子, 三种方式处理九只比色管, 结果表明只有以医用无菌纱布包裹的一组消化冷却后, 比色管管塞可以完整拔出。在消化过程中, 高温高压下比色

管中反应液的氢氧化钠与玻璃成分二氧化硅发生反应、实验中比色管内总液体体积相对较大、会使高温高压环境下比色管管内气压变化较大,以上两点原因致使在消化结束后,比色管管塞与管壁粘连不能拔出。鉴于市场上的比色管质量良莠不齐,我们给出如下建议:在消化过程中为确保比色管管塞可以顺利打开,以医用无菌纱布包裹管塞,且管塞要塞至适宜程度,不宜过紧。

2) 消化温度和时间

本实验探讨在不同消化时间下(30 min, 45 min),不同的消化温度(121°C, 126°C)对空白值的影响。实验结果见表1,在消化时间为30 min时,结果显示消化温度为121°C和126°C时的空白值结果相差较大,当我们将消化时间增加到45 min时,得到的实验结果为消化温度为121°C和126°C时对应的空白样吸光度分别为0.038和0.033。由于消化开始时,过硫酸钾在220 nm的波长处有强吸收,但随着消化的进行,过硫酸钾的剩余量减少而吸收减弱。郭姿珠[14]等研究表明,最佳消化时长为45 min,任妍冰[15]等认为消化温度为126°C时最佳,和我们的实验结果相符合。基于以上探究,我们给出如下建议:当消化时间为30 min时,消化温度126°C较121°C为佳;当消化时间为45 min时,消化温度121°C和126°C均可。

3) 消化后的冷却

本实验探讨在消化后冷却方式对空白值的影响,我们用已提纯两次的过硫酸钾制成六个空白样品分成两组,在126°C消化温度下,消化30 min。实验组将比色管从高压锅拿出之后立刻混匀,对照组不混匀,放置冷却至室温。实验结果见表2,从灭菌锅中拿出后立刻混匀比色管的空白值要低于静置不混匀。我们的结果和周英杰[16]等的结果相符,因此在消化后,对样品进行充分摇晃混匀可以降低空白值。

4) 过硫酸钾的纯度

本实验探究过硫酸钾纯度对样品空白值的影响,采用的氧化剂分别为分析纯过硫酸钾、提纯一次的分析纯过硫酸钾、提纯两次的分析纯过硫酸钾,分别配成空白样进行测定并加以比较。过硫酸钾纯度的不同对总氮测定时空白值的影响,见表3。结果表明:用三种不同纯度的过硫酸钾消化后得到的样品空白值差异很大,随着提纯次数的增加空白值降低,当提纯两次时符合实验要求。

Table 1. The blank values at the temperature of 121°C and 126°C

表 1. 消化温度为 121°C 和 126°C 时的空白值

消化温度	空白样吸光度						平均值
121°C	0.083	0.084	0.083	0.082	0.082	0.082	0.082
126°C	0.037	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.036

Table 2. The blank values for different cooling methods after digestion

表 2. 消化后不同冷却方式的空白值

处理方式	空白样吸光度						平均值
立刻混匀	0.037	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.036
静置	0.052	0.051	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050

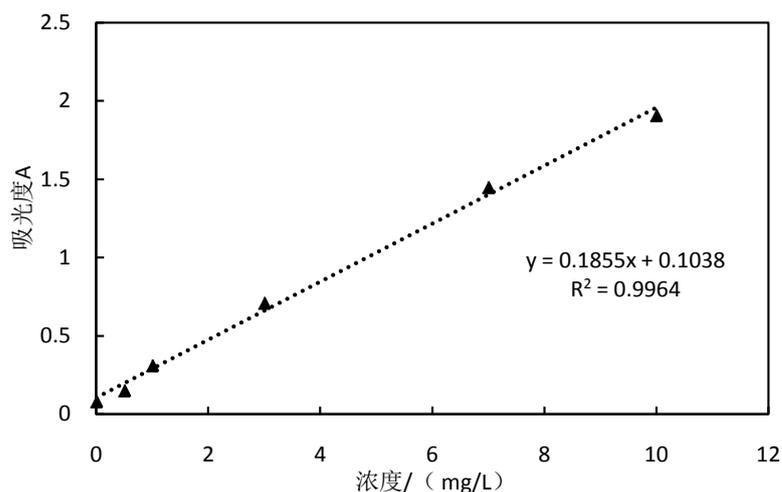
Table 3. The effect of Potassium persulfate with different purity on blank value

表 3. 不同纯度的过硫酸钾对空白值的影响

过硫酸钾纯度	空白样吸光度						平均值
未提纯	0.782	0.781	0.780	0.781	0.780	0.781	0.781
提纯一次	0.316	0.315	0.314	0.314	0.314	0.314	0.315
提纯两次	0.037	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.036

Table 4. Standard curve data sheet**表 4.** 标准曲线数据表

浓度(mg/L)	A_3
0.0	0.031
0.5	0.157
1.0	0.313
3.0	0.698
7.0	1.493
10.0	1.952

**Figure 1.** Standard curve**图 1.** 标准曲线

5) 高藻水的测定

由标样测得的标准曲线如下图和表 4，测得三个待测藻样的吸光度分别为，1.108，1.082，1.121，取平均值为 1.104，对应藻液的浓度为 5.26 mg/L，最终测得的天然水体中的总氮浓度为 210.50 mg/L，所得标准差为 0.23。消化之前的藻样肉眼可见色绿，有悬浊，高压消化冷却之后，藻样澄清无浑浊。结果表明，藻样中的颜色干扰以及不可溶性悬浊物在高温高压消化后，不会影响到样品最终总氮的测定，无需做特殊处理在以上探讨的最佳处理条件下处理，结果平行性较好(图 1)。

5. 结论

通过实验探究为准确测定高藻水中总氮，本文总结了以下几点应该注意的事项：在实验时，1) 在高温高压时，以医用无菌纱布包裹比色管管塞，并塞至适宜程度不宜过紧。2) 当消化时间为 30 min 时，消化温度 126°C 较 121°C 为佳；当消化时间为 45 min 时，消化温度 121°C 和 126°C 均可。3) 从高压锅中拿出比色管自然冷却的过程中，要摇晃混匀反应液以降低空白值。4) 实验过程中用到的过硫酸钾如为分析纯应至少提纯两次。5) 藻样中的颜色干扰以及不可溶性悬浊物在高温高压消化后，不会影响到样品最终总氮的测定，无需做特殊处理。

基金项目

大学生自由探索计划支持项目(201610533523, 201710533329, ZY20170939)；湖南省自然科学基金

金(2016JJ3166); 中国博士后科学基金特别资助(2016T90766); 博士后科学基金面上项目(2015M572273)。

参考文献

- [1] Fei, Y., Yan, W.H., Qin, L.X., *et al.* (2013) Isolation and Characterization of an Algicidal Bacterium Indigenous to Lake Taihu with a Red Pigment Able to Lyse *Microcystis Aeruginosa*. *Biomedical and Environmental Sciences*, **26**, 148-154.
- [2] 张荣, 姜建伟, 董佩森. 夏季高藻水的处理工艺[J]. 中国给水排水, 2002, 18(4): 78-79.
- [3] 董秉直, 盛云鸽. 膜组合工艺处理高藻水的试验研究[J]. 中国给水排水 2014, 40(3): 115-121.
- [4] 马经安, 李红清. 浅谈国内外江河湖库水体富营养化状况[J]. 长江流域资源与环境, 2002, 11(6): 575-578.
- [5] 张荣, 姜建伟, 董佩森. 夏季高藻水的处理工艺[J]. 中国给水排水, 2002, 18(4): 78-79.
- [6] 刘卫华, 季民, 杨洁, 等. 高藻水预氧化除藻效能与水质安全性分析[J]. 中国公共卫生, 2005, 21(11): 1323-1325.
- [7] 王付林, 王晓昌, 黄廷林, 等. 高锰酸钾和氯对高藻水的氧化助凝作用[J]. 中国给水排水, 2004, 20(3): 9-11.
- [8] 张跃军, 赵晓蕾, 李潇潇, 等. AS/PDM 对夏季太湖预氯化高藻水的除藻效果[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 331-336.
- [9] 张声, 谢曙光, 刘洋, 等. 活性炭过滤组合工艺处理高藻水[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 40-42.
- [10] 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.
- [11] 陈杰, 吴亦红. 碱性过硫酸钾消化测定城市污泥中总氮[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(1): 35-36.
- [12] 王金叶, 秦志华, 毛玉泽. 过硫酸钾法在测定网箱养殖沉积物总氮的应用[J]. 中国农学通报, 2011, 27(26): 110-113.
- [13] 国家环保总局. GB11894-89 水质 - 总氮的测定——碱性过硫酸钾消化紫外分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [14] 郭姿珠, 邓飞跃, 雍伏曾. 水中总氮测定方法的改进[J]. 中国给水排水, 2007(22): 82-84.
- [15] 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]. 环境科技, 2008, 21(s1): 48-50.
- [16] 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.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-1724, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ojs@hanspub.org