

试验研究

水中总氮测定相关问题的实验探讨

章萍

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

摘要:通过对国家标准测定方法《碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》进行水样中总氮的测定,进一步理解在 220 nm、275 nm 波长处进行吸光度测定的重要性。并提出:在已经知道水样中没有氨氮、亚硝酸盐氮,只有硝酸盐氮的情况下,就能通过快速的方法—即不加氧化剂、不加压,可以进行总无机氮的测定。快速测定无机总氮对于工程应用来说很有意义。因为国标的方法需要半天时间测定。而用此方法则仅需几分钟就可完成测定。另外对于有机物对于测定结果的影响,参考吸光度比值($A_{275}/A_{220} \times 100\%$)应小于 20%,越小越好,超过时应予鉴别。

关键词:总氮;快速检测;紫外分光光度法

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2011)03-0026-04

RESEARCH ON THE METHODS OF TOTAL-NITROGEN DETECTION IN WATER

ZHANG Ping

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute, CCRI, Hangzhou 311201 China)

Abstract: The paper deals with the methods of total-nitrogen detection in water. These methods include national standard method and rapid detection method. National standard method is alkaline potassium peroxydisulfate digesting ultraviolet spectrophotometry. And absorbance ratio ($A_{275}/A_{220} \times 100\%$) should be lower than 20%. The other rapid method had been discussed for the water sample which contains only nitrate nitrogen without ammonia nitrogen, nitrite nitrogen. The rapid detection is made under the such conditions as no oxidant-adding, no heating and no high pressure. So the method is rapid.

Keywords: total nitrogen; rapid detection; ultraviolet spectrophotometry

0 前言

总氮是指水体中所有含氮化合物中的氮含量,反映水体富营养化程度的重要指标之一。目前测定水中总氮含量采用的是国家标准测定方法《碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894-89),其方法原理是在 60 °C 以上的碱性水溶液中,过硫酸钾与水反应解生成硫酸钾和原子态氧,原子态氧在 120 °C~124 °C 条件下,可使水样中含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐,用紫外分光光

度法于波长 220、275 nm 处分别测量吸光度,用两波长处吸光度测定值之差求得较准吸光度,利用标准曲线法计算总氮含量。

而在测定硝酸盐氮的过程中,经过许多方法的探索。Scheibe(1926)观察到硝酸根离子有一吸收带,在 1936 埃($\log K_{\max} \sim 4.08$)具最大吸收。

1953 年 Hoather 提出了利用硝酸根离子的紫外吸收作用,以应于水中硝酸盐测定的可能性,并于 1959 年^[1]发表了紫外法测定水中氧化氮的报告,于波长 210 nm 外测定的结果,1mg/LNO₃⁻-N 的比吸收系数为 0.55。还指出,在通常的天然水中

所存在的其他盐类组分无显著干扰。根据实践,有机物在 275 nm 波长有较大的吸收,而 NO_3^- -N 在此波长吸收极低。对百余口井水样品,以化学法与紫外法(210 nm)计算的硝酸盐量的符合程度是满意的,但亦有 50 余个其他样品的紫外法计算值比化学法为高,探究其原因是由于受降雨渗透污染地下水的缘故。某些河水亦发现化学法和紫外法计算值之间有类似的不一致情况。

Armstrong^[2]发现当测量溶液中含 50%的硫酸和 0.05 mol/L 氯离子浓度时,硝酸盐和亚硝酸盐几乎具相同的吸收光谱,其最大吸收在 227 nm,并提出了在两份含一定量氯离子的相同水样中,于其中一份加硫酸肼,然后分别加入硫酸,最后在 230 nm 波长测量吸光值,由两个读数的差值计算硝酸盐量。

浜口博^[3]提出了分别在 302 和 355 nm 波长,于 pH>5 的介质中测量紫外吸收峰,用以同时进行 NO_3^- 和 NO_2^- 的测定,0~15 mg/mL NO_3^- 和 0~4 mg/mL NO_2^- 范围遵循比尔定律。

日色和夫^[4]的实验结果发现,由相同浓度的亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的吸收曲线可知,它们在 219 和 241 nm 波长的吸光值是一致的,从而提出在紫外法测定中,以 $A_{223} \sim A_{232}$ 的差值计算水中硝酸盐和亚硝酸盐的总量。

赵振华^[5]利用等浓度的硝酸盐氮和 219 nm 波长的吸收值相同的事实,提出了用紫外法同时直接测定水中亚硝酸盐和硝酸盐的方法,并提出对于自来水、井水和地下水等水样能获得良好的结果。

利用紫外法的测定水中硝酸盐的文献较多,然而由于存在的干扰因素而在实用上受到限制。

对紫外法测定硝酸盐的干扰可来自无机物,如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 等金属离子和 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Br^- 、 NO_2^- 等阴离子,亦可来自多种有机物。

对干扰的消除曾有不少探讨,可归纳为三种措施。一种是利用加入使 NO_3^- 分解的试剂,然后其读数之差求得 NO_3^- 含量^[2,5]。另一种是由不同波长(220 nm 和 275 nm)测得的吸收值,然后由 220 nm 吸收值与二倍 275 nm 吸收值之差计算 NO_3^- 含量,此一经验校准方法对于在 220 nm 波长有吸收的溶解性有机物、在 275 nm 有吸收而 220 nm 处无吸收的有机物或在 275 nm 和 220 nm 处都有吸收而不一定有两倍关系的有机物存在时就不适

用。

周珠凤^[6]提出了在水样用 Zn^{2+} 盐作絮凝沉淀处理后,再通过 CAD-40 型大孔中性树脂进行联合处理,试验了 10 ml/L 合成洗涤剂;100 mg/L15 号机油;10 mg/L 苯酚;10 mg/L 苯二甲酸氢钾和 0.2 mg/L 乙酸,结果除乙酸外,其他所试验的有机物均被树脂吸附。对六种浅层地下水和六种地面水作了与 Zn 粒还原法对照,结果具有良好的相关性,金属离子则在絮凝沉淀处理时被除去。

文章拟对水中总氮测定中相关问题进行了探索,同时提出了在一定条件下快速测定总氮的方法,这对于工程分析中具有现实意义。

1 实验方法、仪器与材料

实验方法:国家标准测定方法《碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894-89)

仪器:日本岛津公司 UV-2100 紫外可见分光光度计。

压力蒸汽消毒器(压力为 1.1~1.3 kg/cm²,相应温度为 120~124℃)。

25mL 具塞玻璃磨口比色管。

试剂:(1) 20%(m/v)氢氧化钠:称取 20 g 氢氧化钠,溶于无氨水中,稀释至 100 mL。

(2) 碱性过硫酸钾溶液:称取 408 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$),15 g 氢氧化钠,溶于无氨水中,稀释至 1000ml,溶液存放在聚乙烯瓶内,可贮存一周。

(3) 1+9 盐酸。

(4) 硝酸钾标准溶液:①标准贮备液:称取 0.7218 g 经 105℃~110℃烘干 4 h 的硝酸钾(KNO_3)溶于无氨水中,移至 1 000 mL 容量瓶中,定容。此溶液每毫升含 100μg 硝酸盐氮。加入 2 mL 三氯甲烷为保护剂,至少可稳定 6 个月。

(5) 硝酸钾标准使用液:将贮备液用无氨水稀释 10 倍而得。此溶液每毫升含 10μg 硝酸盐氮。

2 实验结果

为了在一定条件下,快速测定总氮的量。提出:(1)按国家标准条件进行:即,加过硫酸钾氧化剂、高压条件;(2)不加氧化剂、不加压条件,分别进行总氮的测定。

2.1 加氧化剂、加压条件下,总氮标准曲线的测定

(1)分别吸取 0、0.50、2.00、5.00、8.00 mL 硝酸钾标准使用溶液于 25 mL 比色管中,用无氨水稀

释至 10 mL 标线。

(2)加入 5 mL 碱性过硫酸钾溶液,塞紧磨口塞,用纱布及纱绳裹紧管塞,以防蹦出。

(3)将比色管置于压力蒸汽消毒器中,加热 0.5 h,放气使压力指针回零。然后升温至 120℃~124℃ 开始计时。使比色管在过热水蒸气中加热 0.5 h。

(4)自然冷却,开阀放气,移去外盖。取出比色管并冷至室温。

(5)加入 1+9 盐酸 1 mL,用无氨水稀释至 25 mL 标线。

(6)在紫外分光光度计上,以新鲜无氨水作参比,用 10 mm 石英比色皿分别在 220 nm 及 275 nm 波长处测定吸光度。用校正的吸光度绘制校准曲线。

实验结果如表 1。

表 1 按国家标准步骤,加氧化剂、加压条件下标准曲线的测定值

KNO ₃ 标准 使用液/mL	比色管中浓度/ (mg·L ⁻¹)	A220	A275	A220'	A275'	Ar'
0	0	0.305	-0.038			
0.5	0.2	0.361	-0.036	0.056	0.002	0.052
2	0.8	0.472	-0.036	0.111	0.002	0.107
5	2	0.771	-0.039	0.299	-0.001	0.301
8	3.2	1.307	-0.037	0.536	0.001	0.534

表 1 中,A220' 表示在 220 nm 波长下,该浓度样的吸光度减去空白样的吸光度的值。A275' 表示在 275 nm 波长下,该浓度样的吸光度减去空白样的吸光度的值。 $Ar' = A220' - 2 \times A275'$

2.2 不加氧化剂、不加压条件下,总氮标准曲线的测定

各实验步骤如 2.1,其中省去(2)~(5)步骤,即形成不加氧化剂、不加压的条件。

实验结果如表 2。

表 2 不加氧化剂、不加压条件下标准曲线的测定值

KNO ₃ 标准 使用液/mL	比色管中浓度/ (mg·L ⁻¹)	A220	A275	A220'	A275'	Ar'
0	0	0	-0.038			
0.5	0.2	0.062	-0.038	0.062	0	0.062
2	0.8	0.193	-0.037	0.193	0.001	0.191
5	2	0.494	-0.035	0.494	0.003	0.488
8	3.2	0.795	-0.037	0.795	0.001	0.793

表 2 中,A220' 表示在 220 nm 波长下,该浓度样的吸光度减去空白样的吸光度的值。A275' 表示在 275 nm 波长下,该浓度样的吸光度减去空白样的吸光度的值。 $Ar' = A220' - 2 \times A275'$

2.3 按国家标准进行测定

按国家标准实验步骤(如 2.1)对某水样进行总氮的测定,测定结果如下表 3。

表 3 某日水样总氮的测定值

项目	稀释 倍数	A220	A275	A220'	A275'	Ar'	比色管中浓 度/(mg·L ⁻¹)	水样浓 度/(mg·L ⁻¹)
空白样		0.303 -0.027						
进水	200	0.377	-0.023	0.074	0.004	0.066	0.63	127
出水	50	0.551	-0.022	0.248	0.005	0.238	2.288	114.4

从表 3 可以看出,进水、出水经稀释后,其比色管中浓度值×稀释倍数即为水样浓度值。

3 实验讨论

3.1 不加氧化剂、不加压进行无机总氮的快速测定

从 2.3 可以看出,该法能很好地测定水样中的总氮。但由于该法需加氧化剂、加温加压进行,实验过程比较耗时。如果想测定水样中的无机总氮,同时,已经知道水样中没有氨氮、亚硝酸盐氮,能否进行快速的总无机氮的测定。从 2.2 实验可以看出,由表 2 作图 1。从图 1 可以看出,不加氧化剂、不加压的标准曲线具有很好的线性关系。

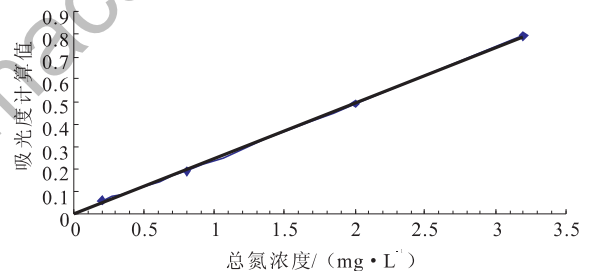


图 1 不加氧化剂、不加压无机总氮标准曲线

因此,在已经知道水样中没有氨氮、亚硝酸盐氮,就能通过快速的方法—即不加氧化剂、不加压,可以进行总无机氮的测定。这方法可以实现的话,快速测定无机总氮便可具有实有价值,对于工程应用来说很有意义。因为国标的方法需要半天时间,而用此方法则仅需几分钟就可完成测定。

3.2 有机物干扰总氮的探讨

利用硝酸根离子在 220 nm 波长处的吸收而定量测定硝酸盐氮。溶解的有机物在 220 nm 处也会有吸收,而硝酸根离子在 275 nm 处没有吸收。因此,在 275 nm 处作另一次测量,以校正硝酸盐氮值。

为了解水中受污染程度和变化情况,需对水样进行紫外吸收光谱布曲线的扫描,如无扫描装置时,可用手动在 220~280 nm、每隔 2~5 nm 测量吸光度,绘制波长-吸光度曲线。水样与近似浓度

的标准溶液分布曲线应类似,且在220与275附近不应有肩状或折线出现。

参考吸光度比值($A_{275}/A_{220} \times 100\%$)应小于20%,越小越好。超过时应予鉴别。

3.3 加压时间

过硫酸钾在220 nm处有较大的吸收峰,在120℃~140℃时,按照标准方法规定的加压30 min,不能使碱性过硫酸钾完全分解,给测定结果带来正干扰,使空白值偏高(如上表数据显示)。因此,通过大量实验证明,有人建议加压时间一般控制在45 min以上消解,才能使过硫酸钾完全分解。

4 结束语

(1)通过对国家标准测定方法《碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》进行水样中总氮的测定。进一步理解在220 nm、275 nm波长处进行吸光度测定重要性。

(上接第22页)

- [18]刘锋,吴建华,马向华,等.上流式厌氧生物滤池处理高含盐废水的实验研究[J].苏州科技学院学报,2003,2.
- [19]张高山,站立伟,王仁卿.ABR处理变性淀粉废水的实验研究[J].环境科学,2008,11.
- [20]王志霞,王志岩,武周虎.高盐度废水生物处理现状与前景展望[J].工业水处理,2002,11.
- [21]季民,王苗苗,姜少红,等.AF-MBBR技术处理高盐垃圾渗滤液的实验研究[J].中国给水排水,2006,21.

(上接第25页)

4 结论

(1)在固液比为8.0 mg/L的锅炉煤渣投加量,反应时间50 min,静置时间60 min,出水磷浓度小于0.5 mg/L,符合城市生活污水一级排放标准。

(2)锅炉煤渣溶解出的金属离子与磷酸根生成难溶性的金属磷盐,溶出的铝、铁在水中形成的氢氧化物有良好的絮凝剂,能对废水中磷起到絮凝作用,加强其澄清沉降效果。

(3)锅炉煤渣具有很强的吸附作用。但是需要用酸作清洗预处理才能使其作用充分发挥出来,因为金属氧化物活性物质包裹了外层物质。

参考文献

(2)提出:在已经知道水样中没有氨氮、亚硝酸盐氮,只有硝酸盐氮的情况下,就能通过快速的方法—即不加氧化剂、不加压,可以进行总无机氮的测定。快速测定无机总氮对于工程应用来说很有意义。因为国标的需要需要半天时间测定。而用此方法则仅需几分钟就可完成测定。

(3)另外对于有机物对于测定结果的影响,认为参考吸光度比值($A_{275}/A_{220} \times 100\%$)应小于20%,越小越好,超过时应予鉴别。

参考文献

- [1] Roy,C.Hoather et al,Analyst,84,548(1959).
- [2] F.A.J.Armstrong Anal.Chem,35,1292(1963).
- [3] 浜口 博等,分析化学(日),7(7),409(1958).
- [4] 日色和夫等,分析化学(日),27,283(1978).
- [5] 赵振华等,环境污染分析技术资料汇编,第2集,中国建筑工业出版社(1980).
- [6] 周珠凤等,环境科学丛刊(11),47(1983).
- [22] 邹士洋,杨腊梅.难降解废水的生物强化处理技术[J].中国给水排水,2005,7.
- [23] 王卓,纪逸之.物化-生化组合工艺在含高盐量、高氨氮量有机废水处理中的应用[J].江苏环境科技,2000,2.
- [24] 王宏,周旭.一体式膜-生物活性炭法处理高盐度有机废水[J].环境污染与防治,2001,5.
- [25] 禹耀萍,周大军.含高盐量、高氨氮量有机废水处理工艺探讨[J].怀化学院学报,2005,2.

[1] 杨华明. 钢渣资源化的现状与前景[J]. 矿产综合利用. 1999(3): 35~37.

[2] Nihal Bektas, Hilal Akbulut, Hatice Inan, Anatoly Dimoglo, Removal of phosphate from aqueous solutions by eletro-coagulation[J]. Journal of Hazardous Materials 106B(2004)101~105.

[3] 邓雁希,许虹,黄玲等. 矿物材料对城市生活污水中磷的去除[J]. 有色金属,2005,57(2):136~138.

[4] Andy N. shilton, Ibrahim Elmetri, Alexandra Drizo, Phosphorus removal by an 'active' slag filter—a decade of full scale experience [J], water research.

[5] 邓聪, 邓春玲, 杨育喜等. 污水除磷技术 [J]. 云南环境科学, 2003,22(1):52~55.

[6] 中国标准出版社第二编辑室. 中国环境保护标准汇编水质分析方法[S]. 北京:中国标准出版社.

[7] 刘精今,李小明,杨麒. 炉渣的吸附性能及在废水处理中的应用[J]. 工业用水与废水,2003,34(1):12~15.