

监测与评价

纳氏试剂光度法测定有机胺废水氨氮 加标回收法

刘 会

(杭州建德高新技术产业园投资有限公司,浙江杭州 311606)

摘要:废水监测中氨氮监测易受环境及监测器皿的影响,如何消除影响通过加标回收方法来判断数据的准确、可靠性。

关键词:氨氮、纳氏试剂光度法、回收率。

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)04-0060-02

THE NANOSCALE METHOD WAS USED TO DETERMINE THE METHOD OF THE ORGANIC AMINE WASTEWATER

LIU Hui

(Hangzhou jiande high-tech industrial park investment co., LTD., zhejiang hangzhou
311606, China)

Abstract: ammonia nitrogen in wastewater monitoring monitoring are susceptible to the environment and monitor the impact of the vessel, how to eliminate the influence by standard addition recovery method to judge the accuracy and reliability of the data.

Key words: ammonia nitrogen, nanoreagent photometry, recovery.

水中氨氮来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物,有些工业排放废水,以及农田排放水。此外,在无氧环境中,水中氨亦可转变为亚硝酸盐,甚或继续转变为硝酸盐。氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)以游离氨(NH_3)或铵盐形式存在于水中,两者的组成比取决于水的 PH 值,当 PH 值偏高时,游离氨的比例较高;反之,则铵盐的比例为高。

在废水监测分析中,氨氮分析是衡量水中受污染物质的重要指标之一。氨氮的测定方法,通常有纳氏比色法、苯酚-次氯酸盐(或水杨酸盐)比色法和电极法等。纳氏试剂经色法具操作简便、灵敏等特点,水中钙、镁和铁等金属离子、硫化物、醛和酮类颜色,以及混浊等均干扰测定,需作相应的预处理。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物,此颜色在较宽的波长范围内具强烈吸收。通常用可在 410~425 nm 范围内测其吸光度,计算其含量。本法最低检出浓度为 0.025 mg/L(光度法),测定上限为 2 mg/L。

1.1.2 仪器

仪器:752 分光光度计,波长 200~1 000 nm、光谱带宽:5nm、吸光测量范围 0.000~1.999A。

电光分析天平(型号 TG320A,称量最大值 200 g,分度值 0.1 mg。)

PH 计(型号:PHS-2F)。

鼓风电热恒温干燥箱(型号:S、CJ01-1A、最高温度 300℃)。

100 mL 具塞量筒或具塞比色管。

1.2 试剂

收稿日期:2017-05-14

第一作者简介:刘会(1981,10),女,大学本科,环境工程专业,工程师,主要从事化工企业废水处理及烟气脱硫除尘设施的改造工程及园区环保管理和项目推进工作。

无氨水的制备:每升水中加入 1 mL 硫酸(硫酸 P=1.84)。在全玻璃容器内进行蒸馏得到,所配试剂均为无氨水。

25 %氢氧化钠溶液:称取 25g 氢氧化钠溶于水,稀释至 100 mL,贮于聚乙烯瓶中。

10 % (m/V) 硫酸锌溶液:称取 10 g 硫酸锌溶于水。稀释至 100 mL。

纳氏试剂:称取 60 g 氢氧化钾,溶于 250 mL 水中,充分冷却至室温。另称取 20 g 碘化钾和(约 10 g)二氯化汞(HgCl_2)溶于水,然后将此溶液在搅拌下徐徐注入氢氧化钾溶液中。用水稀释至 400 mL,贮于聚乙烯瓶中,密闭保存。

酒石酸钾钠溶液:称取 50 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 水中,加热煮沸以除去氨,放冷,定容至 100 mL。

铵标准贮备溶液:称取 3.819 g 经 100 °C 干燥过的氯化铵(NH_4Cl)溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线。此溶液为 0.0714 MOL/L,即每毫升 1.00 mg 氨氮。

铵标准使用溶液:移取 5.00 mL 铵标准贮备液于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。此溶液每毫升含 0.010 mg 氨氮。

水样采用絮凝沉淀法进行预处理:取 100 mL 水样于具塞量筒或比色管中,加入 1 mL 10 % 硫酸锌溶液和 0.1~0.2 mL 125 % 氢氧化钠溶液,调节 PH 至 10.5 左右,混匀。放置使沉淀,用经无氨水充分洗涤过的中速滤纸过滤,弃去初滤液 20 mL。

1.3 加标回收率的计算方法

根据朗伯-比耳定律 $A_r = C_n c_l = C_n m L / V$ 求得加标后样品中氨氮的含量,然后计算加标回收率 a 。

设某一待测样品的显色体积为 V_1 ($V_1 = 50.0$ mL 待测样品体积 + 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液体积 + 1.5 mL 纳氏试剂体积 = 52.5 mL), V_1 与标准曲线显色的体积相等,测得吸光度为 A_1 ,氨氮含量为 m_1 ,由校准曲线方程得:

$$m_1 = (A_1 - a) / b \quad (1)$$

由朗伯-比耳定律得:

$$A_1 = C_2 m_1 L / V_1 \quad (2)$$

又设加标回收实验时的显色体积为 V_2 ,铵标准使用液深度为 C_3 ,加入体积为 V_3 ,则 $V_2 = V_1 + V_3$ 测得吸光度为 A_2 ,氨氮含量为 m_2 由朗伯-比耳定律得:

$$A_2 = C_3 m_2 L / V_2 \quad (3)$$

由(3)式 $\times \div$ (2)式得:

$$\begin{aligned} A/A_1 &= m_2 V_1 / m_1 V_2 \\ m_2 &= A_2 V_2 m_1 / A_1 V_1 \end{aligned} \quad (4)$$

根据加标回收率的计算公式得:加标回收率 (%) = $(m_2 - m_1) / C_3 V_3$ (5)

1.4 校准曲线的绘制

1.4.1 标准曲线的绘制:

吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00 mL 铵标准使用液于 50 mL 比色管中,加水到标线,加 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液,混匀。加 1.5 mL 纳氏试剂,混匀。放置 10 min 后,在波长 420 nm 处,用光程 10 mm 比色皿,以水为参比,测定吸光度。由测得的吸光度,减去零浓度空白管的吸光度后,得到校正吸光度,绘制以氨氮含量(mg)对校正吸光度的标准曲线。

表 1 标准曲线绘制

名称	序号	1	2	3	4	5	6	7
氨标准 (0.01mg/mL) (mL)		0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00
铵含量 (mg)		0	0.005	0.01	0.03	0.05	0.07	0.10
吸光度 (A)		0.01	0.029	0.036	0.112	0.185	0.257	0.341

故该方法实验效准曲线为: $Y = 7.1098X + 0.0233X$
 $r = 0.9993$

1.4.2 水样的测定

水样采用絮凝沉淀法进行预处理:取 100 mL 水样于具塞量筒或比色管中,加入 1 mL 10 % 硫酸锌溶液和 0.1~0.2 mL 125 % 氢氧化钠溶液,调节 PH 至 10.5 左右,混匀。放置使沉淀,用经无氨水充分洗涤过的中速滤纸过滤,弃去初滤液 20 mL。

分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样(使氨氮含量不超过 0.1mg),加入 50 mL 比色管中,稀释至标线,加 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液,加 1.5 mL 纳氏试剂,混匀。放置 10 分钟后,同校准曲线步骤测量吸光度。

1.4.3 空白实验

以无氨水代替水样,作全程序空白测定。

计算:由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后,从校准曲线上查得氨氮含量(mg)。

氨氮(N, mg/L) = $m / V \times 1000$

式中, m - 由校准曲线查得的氨氮量(mg);
 V - 水样体积(mL)。

表6 检测期间各指标去除率

检测日期	检测点位	污染物浓度(mg/L)					
		COD _{Cr}	BOD ₅	氨氮	总氮	总磷	粪大肠菌群(个/L)
D1	进水泵房	69	17.4	19.9	21.0	1.58	2.60×10 ⁷
	污水排放口	15	<0.5	0.037	10.9	0.47	<20
	去除率(%)	78.3	>97.1	99.8	48.1	70.3	>99
D2	进水泵房	72	14.7	20.1	20.8	1.79	6.22×10 ⁷
	污水排放口	15	<0.5	0.039	10.5	0.29	<20
	去除率(%)	79.2	>96.6	99.8	49.5	83.8	>99
D3	进水泵房	70	16.1	30.0	30.7	1.51	3.22×10 ⁷
	污水排放口	16	<0.5	0.035	9.35	0.29	<20
	去除率(%)	77.1	>96.9	99.9	69.5	80.8	>99

该污水处理厂 COD_{Cr}、BOD₅、氨氮、总磷、粪大肠菌群等指标,都有较高的处理效率。在日常运行过程中,由于目前进水 BOD₅ 浓度较低,为了提高污水处理厂脱氮及生化效果,投加了一定的碳源,保证其处理出水水质能满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级 B 标准排放要求。

6 结论

该污水处理厂采用 A/O 生物脱氮结合化学除磷工艺进行处理,在碳源不足的情况,通过投加一定的碳源,提高脱氮效果且污水有较高的去除率,出水水质浓度排放达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级 B 标准。

通过投加碳源,增加日常运行成本。

7 参考文献

- [1]孙体昌,娄金生.水污染控制工程[M],北京:机械工业出版社,2009.402-417.
- [2]吴凡松,彭永臻,王维斌.生物选择器与除磷脱氮[J].给水排水,2003(12):32-34.
- [3]龚云华.污水生物脱氮除磷技术的现状与发展[J].环境保护,2000,(7):23-25.
- [4]李金诗.不同碳源 C/N 比对系统反硝化影响研究[D].武汉理工大学,2011.

(上接第 61 页)

1.5 加标回收实验结果方法

模拟水样配制按 2.6、2.7 配制后所得即为模拟水样。实验时,吸取预模拟水样适量于 50 mL 具

塞量管中,定容至标线,即为模拟水样。

质控样标准值:(15.02±0.031)mg/L,测定值 15.00 mg/L。实验结果详见表 2

表2 实验结果

项目	预模拟水样	标准物加入	显色体积 (mL)	吸光度 $A_2=A_1-A_0$	测定值(mg)	平均值(mg)	加标回收率 (%)
	加入体积 (mL)	定容体积(mL)					
模拟水样	2.0	50.0	52.5	0.065	0.0097	0.0099	--
	2.0	50.0	52.5	0.068	0.0101		
	2.0	50.0	52.5	0.067	0.0099		
加标回收率	2.0	2.0	50.0	52.5	0.170	0.0127	102.6
	2.0	2.0	50.0	52.5	0.172	0.0128	
	2.0	2.0	50.0	52.5	0.170	0.0127	
对照实验	2.0	先定容 50 mL	54.5	0.163	0.0122	0.0123	97.3
	2.0	再加入 2.0 mL	54.5	0.164	0.0123		
	2.0	标准物	54.5	0.164	0.0123		

2 讨论与结果

由表 2 中可看出,对于加标量 2 mL 的 2 个加标回收对照实验,其加标回收率分别为 102.6% 和 97.3%,该组数据吻合均较好,且在“纳氏试剂光度法”所要求的加标回收率范围(95%~104%)

内,均能满足分析质量控制要求。

参考文献

- 1.水和废水监测分析方法,(第三版)国家环保局编写,中国环境科学出版社。
- 2.环境水质监测质量保证手册,中国环境监测总站编,化学工业出版社。