

• 研究报告 •

水和废水中总氮的现场快速分析方法研究

曹杰山, 王晓慧, 李国刚

(中国环境监测总站, 北京 100029)

摘要: 在现行水中总氮分析方法的基础上, 利用便携式分光光度计和密封消解管, 实验了过硫酸钾氧化、硫酸联氨还原、重氮-偶联反应的最佳条件, 讨论了碱性过硫酸钾溶液用量及硫酸联氨溶液用量对分析结果的影响, 从而建立了水体总氮的碱性过硫酸盐消解-分光光度分析方法, 该方法可在现场简便快速地测定水和废水中的总氮。

关键词: 水; 废水; 总氮; 分析方法; 现场监测

中图分类号: X 832 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2000)03-0020-03

Method Study of Fast Field Analysis of Total Nitrogen in Water and Waste Water

CAO Jie shan WANG Xiao hui LI Guo gang

(China National Environmental Monitoring Station, Beijing 100029, China)

Abstract: On the present analytical method of total nitrogen, with the use of portable spectrophotometer and closed digestion tube, experiments were carried out on oxidation by $K_2S_2O_7$ and reduction by $(NH_3)_2H_2SO_4$, and double-nitrogen-azo reaction for the best conditions, it was also discussed on the amount of basic $K_2S_2O_7$ concentration and the amount of $(NH_3)_2H_2SO_4$ concentration, and the analytical method of digestion by basic $K_2S_2O_7$ -spectrophotometry for total nitrogen in water. The method can detect total nitrogen in water and waste water fast and simply on spot.

Key words: Water; Waster water; Total nitrogen; Analytical method; Field monitoring

氮是生物生长的必需元素之一, 但水体含氮量过高, 会使生物和微生物大量繁殖, 造成水体, 尤其是湖泊、水库的富营养化, 因而总氮是衡量水质的重要指标之一。水中总氮的常用测定方法有过硫酸钾氧化-紫外法, 还原-偶氮比色法, 以及离子色谱法^[1-3]等。这些方法操作繁琐, 仅适用于实验室分析, 难于满足暗查、抽测等环境管理的需要。在现行水中总氮测定方法的基础上, 利用便携式分光光度计和密封消解管, 实验了过硫酸钾氧化、硫酸联氨还原、重氮-偶联反应的最佳条件, 建立了水体总氮快速分析方法。实际样品分析表明, 该方法不仅简便快速, 而且具有良好的精密度和准确度。

1 方法原理

在 120 °C~140 °C 的条件下, 利用碱性过硫酸钾将氨氮、亚硝酸盐氮及大部分有机氮化物氧化为硝酸盐, 再以铜为催化剂, 用硫酸联氨将生成的硝酸根离子还原为亚硝酸根离子后, 与对氨基苯磺酰

胺反应生成重氮盐, 再与 N-(1-萘基)乙二胺偶联生成红色染料。于 540 nm 波长处测定吸光度, 即可定量测定总氮含量。

2 仪器设备

DR-2000 型便携式分光光度计、COD 加热器和 COD 加热管(10 mL)(美国 HACH 公司)。

3 主要试剂

3.1 3 mg/L 碱性过硫酸钾溶液: 称取 20 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中, 再加 1.5 g 过硫酸钾溶在其中, 使用时配置。

3.2 硫酸铜溶液: 称取 0.08 g 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于水, 并稀释至 200 mL。

3.3 硫酸锌溶液: 称取 1.76 g 硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)

收稿日期: 2000-02-22

作者简介: 曹杰山(1948-), 男, 北京人, 高级工程师, 大学专科, 曾获国家环保总局科技进步三等奖, 发表论文 43 篇。

溶于水,并稀释至200 mL。

3.4 铜-锌混合溶液:取上述硫酸铜溶液和硫酸锌溶液各5 mL于250 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.5 7 mg/L 硫酸联氨溶液:称取3.5 g 硫酸联氨($\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)溶于水中,加水稀释至500 mL。

3.6 0.7 mg/L 硫酸联氨溶液:取7 mg/L 硫酸联氨溶液10 mL于100 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

3.7 10 mg/L 4-氨基苯磺酰胺溶液:称取2.0 g 4-氨基苯磺酰胺溶解在60 mL盐酸和80 mL水的混合溶液中,加水稀释至200 mL。

3.8 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐溶液:称取0.2 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐溶于水,加水稀释至200 mL,置于棕色瓶中,保存期一周。

3.9 氮标准贮备液:称取0.3609 g于烘箱中烘干3 h,并在干燥器中冷至室温的硝酸钾溶于水,转移至500 mL容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。此溶液氮浓度100.0 mg/L。

3.10 氮标准中间液:移取10.00 mL氮标准贮备液于100 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液氮浓度10.00 mg/L。

3.11 氮标准使用液:移取10.00 mL氮标准中间液于100 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液氮浓度1.00 mg/L。

4 实验方法

4.1 校准曲线的绘制

取0.00 mL、0.30 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL和3.00 mL的氮标准使用液于10 mL具塞密封消解管中,加水至5.00 mL,加0.3 mL碱性过硫酸钾溶液,密塞拧紧后,在加热器上加热30 min。取出冷至室温,加入0.4 mL铜-锌混合液并摇匀后,再加0.7 mg/L的硫酸联氨溶液0.4 mL,于 $30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行还原反应1 h后,加入0.25 mL 4-氨基苯磺酰胺溶液,混匀,放置5 min,加入0.25 mL N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐溶液,混匀。放置20 min,以水为参比,在540 nm处测量吸光度,并作空白校正。

4.2 水样的测定

取5.00 mL水样,按制作校准曲线的步骤操作,并以水代替试样,按相同操作步骤进行空白试验,作空白校正后,从校准曲线上查得含氮量(μg),

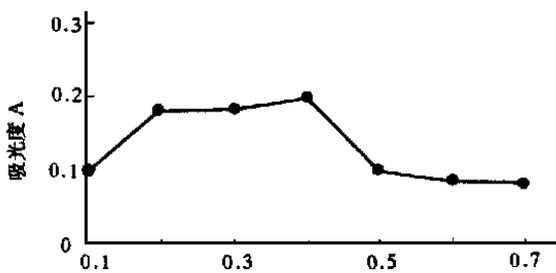
为此水样中的总氮含量。

当水样混浊时,先进行过滤;水样为酸性,要用1 mol/L NaOH中和后再行测定。

5 结果与讨论

5.1 碱性过硫酸钾溶液用量的影响

该方法涉及的过硫酸钾氧化、硫酸联氨还原、重氮-偶联三步反应先后在同一反应管中进行,因此碱性过硫酸钾溶液的用量至关重要。选择最佳碱性过硫酸钾溶液用量,既可使各种氮化物完全氧化,又不致因其加入量过大引起4-氨基苯磺酰胺、N-(1-萘基)乙二胺等的氧化副反应而干扰显色反应,还可保证氧化反应后的pH在12.5~12.8之间,使下一步的硫酸联氨还原反应收到良好效果。实验结果(图1)表明,碱性过硫酸钾溶液用量为0.2 mL~0.4 mL时,吸光度最大且恒定,故分析水样时,选择加入0.3 mL的碱性过硫酸钾溶液。

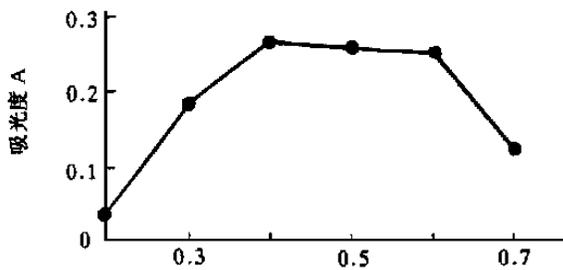


碱性过硫酸钾用量 V/mL

图1 碱性过硫酸钾溶液用量的影响

5.2 硫酸联氨溶液用量的影响

硝酸根离子还原为亚硝酸根离子的效率随硫酸联氨加入量而变化。实验结果(图2)表明,0.7 mg/L硫酸联氨溶液用量为0.4 mL~0.6 mL时,吸光度最大且恒定,故分析水样时,加入0.7 mg/L硫酸联氨溶液0.4 mL。



硫酸联氨用量 V/mL

图2 硫酸联氨溶液用量的影响

5.3 酸度对显色反应的影响

实验结果表明,随着4-氨基苯磺酰胺用量增大,溶液的pH值降低,吸光度增大。当加入0.25 mL~0.30 mL时(pH值为1左右),吸光度最大。故在水样显色反应时,宜分别加入0.25 mL的4-氨基苯磺酰胺和N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐溶液。

5.4 方法的测定范围

按制作校准曲线的操作步骤绘制校准曲线,经线性回归后,相关系数 $r=0.9991$,总氮浓度介于

0.05 mg/L~0.06 mg/L之间,有良好的线性关系。

5.5 方法的最低检出浓度

按IUPAC公布的检出限 $X_1 = X_b + 3S_b$ 的定义,平行作6个全程序空白样,求得该方法总氮的最低检出浓度为0.016 mg/L。

5.6 方法的精密度

按实验方法平行分析同一样品的精密度,结果见表1。实际样品分析的相对标准偏差(RSD)在8.0%以下。

表1 精密度实验结果

样品名称	测定值						平均值	标准偏差	RSD d/ %
	mg/L								
地表水	0.35	0.30	0.30	0.35	0.32	0.30	0.32	0.023	7.1
制药厂废水	0.41	0.33	0.37	0.33	0.35	0.36	0.36	0.029	8.0
化肥厂废水	0.40	0.36	0.39	0.41	0.36	0.42	0.39	0.026	6.7

5.7 方法加标回收率

按实验方法对不同水样进行加标回收实验,结果见表2。表2表明,3种水样的加标回收率在90.0%~110.0%之间。

表2 加标回收实验

样品名称	原浓度	加标浓度	测得浓度	回收率
				/ %
地表水	0.25	0.10	0.34	90.0
制药厂废水	0.23	0.10	0.34	110.0
化肥厂废水	0.34	0.10	0.45	110.0

[参考文献]

- [1] 国家环保局. 水和废水监测分析[M]. 第3版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 326.
- [2] 美国公共卫生协会, 宋仁元译. 水和废水标准检验法[M]. 第15版, 北京: 中国建筑工业出版社, 1985. 408.
- [3] 日本工业用水协会. 水质试验法[M]. 修订版, 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 459.

• 简讯 •

全国各有关环境监测站密切关注沙尘暴情况

近一段时期,由于干旱少雨,加之大风天气的影响,我国西北和华北地区已多次发生浮沙扬尘和沙尘暴天气,其中3月27日和4月4日发生在内蒙古西部的沙尘暴尤其严重,影响范围波及华东和华中地区,给人们的正常生产、生活带来了影响。为及时掌握沙尘暴的具体情况,中国环境监测总站于4月6日下发了《关于加强浮尘和沙尘暴天气空气质量监测的紧急通知》(总站综字[2000]019号),要求各省、自治区、直辖市环境监测(中心)站积极组织所辖城市或地区环境监测站,密切关注空气中颗粒物浓度变化,出现异常值时及时将浓度数据和照片传真报总站。随后,总站收到北京、天津、上海、河南、河北、山东、辽宁、江苏、内蒙古、山西、陕西、湖南、湖北、甘肃、宁夏、大连、青岛、银川、石家庄、包头、兰州、汉中、甘南州、集宁、阿拉善荒漠生态环境监测站等监测站报送的相关数据和信息,及时分析整理后报送到中央、国务院及总局有关部门,为领导决策提供了及时的数据。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2000年第4期