臭氧紫外联合-分光光度法测定水中总氮①

李 清② 杨慧中
(江南大学检测与过程控制研究所　江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号江南大学物联网学院　214122)

摘　要　采用臭氧紫外联合-分光光度法测定水中总氮含量,对国标法中传统的氧化消解方法进行了改进。建立了一套臭氧紫外联合作用的装置,可以对含氮水样进行连续消解。通过实验确定出最佳消解条件,作出校准曲线,并进行精密度检验。与标准方法相比,本法具有无需添加化学试剂,可以在线连续氧化,快速,方便,精密度高等特点,可以应用于污水在线监测系统,具有较好的推广应用价值。

关键词　臭氧; 紫外; 分光光度法; 总氮
中图分类号: X832; O657.32　　文献标识码: A　　文章编号: 1004-8138(2011)01-0251-05

1　引言

近年来,随着湖泊、水库周边地区排污量的增加,水体富营养化日趋严重,进而引起各种水生植物的异常繁殖和生长,太湖、巢湖等地都曾发生过大规模蓝藻爆发事件[1]。富营养化是一种氮、磷等植物营养物质含量过多所引起的水质污染现象,水体富营养化过程与水体中氮、磷的含量密切相关。总氮是水体中有机氮和无机氮含量的总和,是反映水质优劣的重要指标[2],因此,如何准确测定总氮含量显得尤为重要。

碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(GB11894-89)[3]是测定水中总氮的国家标准方法。该方法是在碱性介质条件下,用过硫酸钾作氧化剂,将试样中的氨氮、亚硝酸盐和有机氮氧化为硝酸盐,用紫外分光光度计分别于波长 220nm 与 275nm 处测定其吸光度值,从而计算试样中总氮的含量[4]。该方法需要添加化学氧化剂,需要高温高压条件,操作繁琐,耗时长,无法适用于连续在线检测。因此,近年来出现了对该法进行改进的实验研究,臭氧紫外联合消解法就是近年来发展起来的一种新的消解方法。臭氧紫外联合消解法的关键在于设计一套合理的联合消解装置,将紫外光和臭氧的协同作用充分发挥。本文对此进行了实验研究,建立了一套无需添加化学氧化试剂,可以实现在线连续氧化的联合消解装置,并对常见含氮水样进行对比实验,验证了该方法的准确度和精密度。

2　实验部分

2.1　实验原理

臭氧紫外联合(UV/O_3)是将臭氧和紫外相结合的一种高级氧化技术,具有氧化性强,反应条件温和,速率快,不需要催化剂等特点。臭氧和紫外结合过程可表述为: 当 O_3 被波长小于 310nm 的

① 无锡市污染防治基金(2008-1)
② 联系人,手机: (0) 15061873139; E-mail: tongxue@163.com
作者简介: 李清(1985—),男,山东省菏泽市人,硕士研究生,主要从事水质氮磷在线监测系统的研究工作。
杨慧中(1955—),女,江苏省无锡市人,博士生导师,主要从事复杂过程建模和优化控制的研究工作。
收稿日期: 2010-05-08; 接受日期: 2010-06-09
(C)1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

紫外光照射时,首先产生游离氧自由基(·O),然后·O 与水反应生成具有强氧化性的羟基自由基(·OH)[5]。反应式为:

$$O_3 \xrightarrow{UV(\lambda < 310nm)} \cdot O + O_2$$

$$\cdot O + H_2O \longrightarrow 2 \cdot OH$$

羟基自由基·OH,其氧化能力(2.80V)仅次于氟(2.87V),·OH 是反应的中间产物,可诱发后面的链反应,·OH 的电子亲合能为 569.3kJ,可将饱和烃中的 H 拉出来,形成有机物的自身氧化,从而使有机物得以降解,这是各类氧化剂单独使用都不能做到的[6]。UV 照射除了可以促进·OH产生外,还能诱发其他激发态物质和自由基,加速氧化反应,而这些激发态物质和自由基在单一的臭氧氧化过程中是不会产生的。研究表明,使用 UV/O_3 对有机物的降解能力比单独使用臭氧要增强 10 倍[7]。臭氧的氧化能力具有选择性,仅对部分物质有强氧化性,而·OH 的氧化能力无选择性,可以直接与废水中的各种有机化合物反应将其降解为二氧化碳、水和无机盐,同时并不需要添加化学氧化试剂,不会产生二次污染。由于 UV/O_3 是一种物理·化学处理过程,反应条件温和,通常对温度和压力无特别要求,容易加以控制,可以满足各种处理需要,甚至可以降解传统方法比较难降解的有机污染物。

2.2 主要仪器及试剂

TU-1810 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);DT-PEM800 型电解式臭氧发生器(建德市大唐科技有限公司);BT100-2J 蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司);ZW14D15Y-Z287 紫外灯(广东雪莱特光电科技股份有限公司);XMTG-3001 型温控仪(上海三龙仪表有限公司);LX3050 型石英螺旋管(东海县久通石英制品有限公司)。

硝酸钠(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);尿素(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为去离子水。

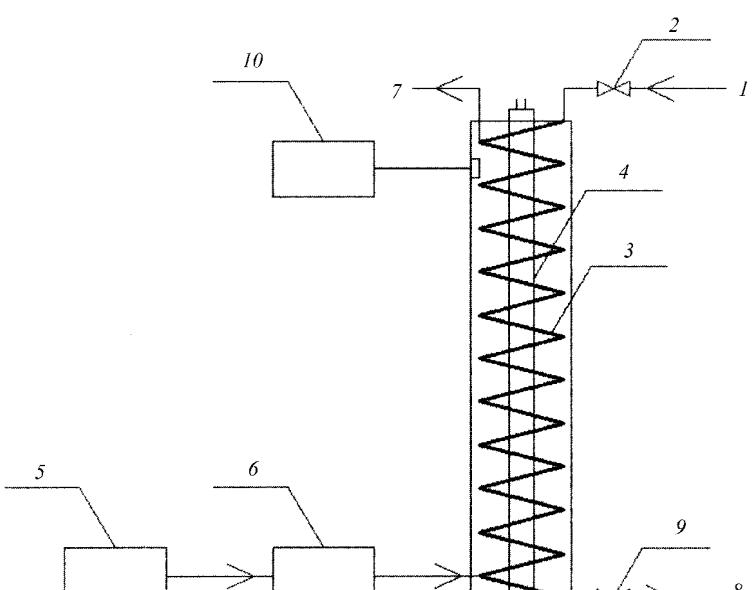

图 1 UV/O_3 氧化消解装置结构图

1——进水样;*2*——进样蠕动泵;*3*——石英螺旋管;*4*——紫外灯;*5*——电解式臭氧发生器;*6*——流量计;*7*——尾气;*8*——出水样;*9*——出样蠕动泵;*10*——温控仪。

2.3 实验方法

UV/O_3 方法的应用有 2 个需要解决的关键问题。一是由于臭氧在水中溶解度较低,需要设法提高臭氧的利用效率;二是由于传统的臭氧产生方法效率低、耗能大,需要采用高效低能耗的臭氧发生装置。现有的臭氧发生器往往采用空气或工业氧气为原料,通过高压放电生成臭氧,装置复杂,生成的臭氧浓度较低。

本人针对以上 2 方面问题进行了实验研究,建立了一套能够有效提高臭氧利用率的氧化消解装置,如图 1。

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

为解决臭氧在水中溶解度低的问题,需要延长臭氧在水中停留时间,以保证臭氧尽可能多的溶

于水中,参与氧化反应。因此采用石英螺旋管作为反应室,在有限的空间尽量延长气液对流路径,增加气液接触时间。使用全透射紫外光石英玻璃材料,将内径 8mm,长 2m 的直管盘绕为 300mm 长的螺旋管。将直管型紫外灯置于螺旋中央,以保证螺旋管内液体受到均匀充分的紫外光照。这种螺旋结构的反应器具有较高的 O_3 利用率和紫外线吸收效率。

针对臭氧的生成问题,采用电解式臭氧发生器,以去离子水为原料,在特制膜电极上经过低压直流电解,生成浓度为 20% 的臭氧。该臭氧发生器仅仅需要纯水和电能即可工作,装置简单,使用方便。并且,采用这种电解纯水的方式,在生成的臭氧气体中不会掺入氮和氮化合物,避免了对总氮测定的干扰。

具体实施方法:水样 1 经过进样蠕动泵 2,进入石英螺旋管 3 顶端,沿着螺旋向下缓慢流动,接受紫外灯 4 的光照。电解式臭氧发生器 5 生成的臭氧通过流量计 6,以微孔方式进入石英螺旋管底端,小气泡沿着螺旋缓慢上升,与液体充分接触后从螺旋管顶端开口排出尾气 7。水样在螺旋管内进行了 UV/O_3 联合消解反应后,水样 8 经出样蠕动泵 9 由底端开口引出。同时在反应室内使用温度传感器和加热器,由温控仪 10 控制温度恒定。将反应后水样 8 送入紫外分光光度计进行光谱检测,以纯水吸光度为基线,分别于波长 220nm 与 275nm 处测定其吸光度值,按照以下公式计算得到校正吸光度 A。

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

式中:A_{220nm} —— 水样在 220nm 波长下的吸光度;A_{275nm} —— 水样在 275nm 波长下的吸光度;A —— 校正吸光度。

3　结果与讨论

3.1　最佳消解条件的确定

理论上,该氧化消解装置的氧化效果由液体在螺旋管内反应时间、反应室内温度、臭氧进气量以及紫外光功率等因素决定,因此,实验设计在对同组试样进行氧化消解时,保持其余参数不变,变动单个参数,对消解效果进行对比分析,从而得到最佳氧化效果时的各项参数。

3.1.1　反应时间的确定

在石英螺旋管容积和路径总长度固定的情况下,液体在螺旋管内反应时间由液体流速决定。实验选定恒定控温 20℃,臭氧通气量 0.1m^3/h,单根 14W 紫外灯,对 2mg/L 标准含氮溶液在不同液体流速条件下进行消解,并对吸光度比较,如表 1。

表 1　流速对比实验结果

流速(mL/min)	吸光度A
0.5	0.502
1	0.499
2	0.424

流速 0.5mL/min 和 1mL/min 反应效果差别不大,但 0.5mL/min 流速过慢,水样处理时间过长,影响连续氧化消解的效率;流速为 2mL/min 时吸光度较低,显然反应还不完全,故选用 1mL/min流速比较恰当。

3.1.2　温度的确定

实验选定 1mL/min 流速,臭氧通气量 0.1m^3/h,单根 14W 紫外灯,对 2mg/L 标准含氮溶液在不同温度条件下进行消解,并对吸光度比较,如表 2。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

表 2 温度对比实验结果

反应室温度(℃)	吸光度 A
20	0.499
40	0.513
60	0.529

温度升高可以提高消解效果,但是随着温度的升高,臭氧分解速度加快,高于 60℃时会很快分解,难以发挥氧化消解作用。过高的温度也会增加系统耗能,影响系统稳定,因此选定反应室内温度为 60℃。

3.1.3 通气量的确定

实验选定恒定控温 60℃,1mL/min 流速,单根 14W 紫外灯,对 2mg/L 标准含氮溶液在不同臭氧通气量条件下进行消解,并对吸光度值比较。单个 DT-PEM 800 型电解式臭氧发生模块产臭氧量为 700mg/h,气体量 0.1m^3/h。实验发现,增加臭氧量会提高氧化消解效果,但是如果气体量超过 0.2m^3/h,螺旋管顶端会有液体溢出,故选用 2 个电解式臭氧发生模块,通气量 0.2m^3/h。

3.1.4 紫外光功率的确定

单根 ZW14D15Y-Z287 型紫外灯功率为 14W。实验发现,在反应器内增加紫外灯数量并不能提高氧化效果,因此为了减小能耗,并保证系统的稳定性,选用单根 14W 紫外灯。

以上确定出最佳氧化效果的参数:1mL/min 流速,臭氧通气量 0.2m^3/h,单根 14W 紫外灯光照,恒定控温 60℃。

3.2 测定结果

3.2.1 校准曲线

配制总氮含量分别为 0.5、0.7、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mg/L 的标准含氮溶液,按照上述 UV/O^3 方法消解,冷却至室温后测定吸光度并计算校正吸光度 A,建立吸光度 A 与含氮量的函数关系,如图 2 所示。

由测定结果可以得出:UV/O_3 方法校准曲线的回归直线方程为 $y = 0.2663x + 0.0082$,$r^2 = 0.9994$。线性相关系数 r 为 0.9997,总氮含量在 0.5—5mg/L 范围内与吸光度呈良好的线性关系。

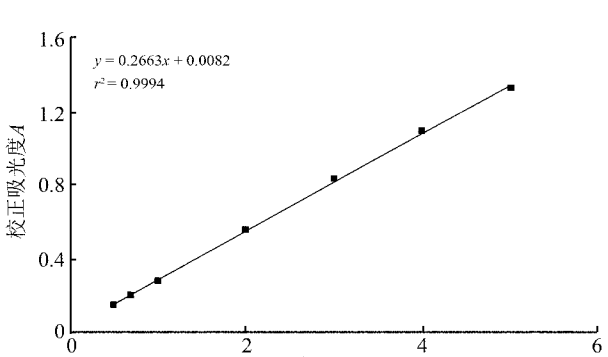

图 2 UV/O_3 方法消解校准曲线

3.2.2 精密度检验

分别对 1.0、2.0、3.0、5.0mg/L 标准含氮溶液 UV/O_3 消解,每个浓度溶液做 3 个平行样,对测定的浓度计算平均值与相对标准偏差,检验精密度,如表 3 所示。

表 3 标准溶液精密度检验

含氮量 (mg/L)	测定值 1 (mg/L)	测定值 2 (mg/L)	测定值 3 (mg/L)	平均值 (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
1.0	0.97	0.96	0.97	0.967	1.58
2.0	1.89	1.96	1.91	1.920	1.88
3.0	2.87	3.01	2.95	2.943	2.39
5.0	4.96	4.73	4.92	4.870	2.52

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

3.2.3 回收率检验

在 3 组水样中分别加入总氮 1mg/L, 进行 UV/O_3 消解, 并通过吸光度测定浓度, 计算加标回收率, 如表 4 所示。

表 4　加标回收率

样品编号	含氮量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	0.5	1.0	1.46	96.0
2	1.0	1.0	1.95	95.0
3	2.0	1.0	2.92	92.0

由表 3 和表 4 可以看出, UV/O_3-分光光度法测定水中总氮, 总氮含量在 0.5—5mg/L 范围内, 相对标准偏差小于 3%, 加标回收率在 92.0%—96.0%之间, 满足分析测试要求。

4 结论

采用臭氧紫外联合-分光光度法测定水中总氮, 使用石英螺旋管氧化消解装置, 实现了连续氧化消解。该方法在连续运行的情况下, 节省了时间和人工, 也保证了消解效果, 在无需添加化学氧化剂的条件下, 使水样在短时间内氧化消解彻底, 而且具有较高的精密度和准确度, 结果符合分析方法的要求。这种仅需消耗纯水和电能就可以连续进行氧化消解和总氮测定的方法简便易行, 有望应用于环境废水在线监测系统, 值得推广。

参考文献

[1] 毛新伟, 徐枫, 徐彬等. 太湖水质及富营养化变化趋势分析[J]. 水资源保护, 2009, **25**(1): 48—50.
[2] 王伯光, 吴嘉, 刘慧璇等. 水质总磷总氮在线自动监测技术的研究[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(3): 61—63.
[3] 国家环境保护总局. 水质 总氮的测定——碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S]. GB11894-1989. 北京: 中国标准出版社, 2002.
[4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 255—257.
[5] 李金英, 杨春维. 水处理中的高级氧化技术[J]. 科技导报, 2008, **26**(16): 88—92.
[6] 张旋, 王启山. 高级氧化技术在废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2009, **35**(3): 18—22.
[7] 赵苏, 杨合, 孙晓巍. 高级氧化技术机理及在水处理中的应用进展[J]. 能源环境保护, 2004, **18**(3): 5—8.

Determination of Total Nitrogen in Water by UV/O_3-UV Spectrophotometry

LI Qing　YANG Hui-Zhong
(*Institute of Measurement and Process Control, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu* 214122, *P. R. China*)

Abstract　UV/O_3-UV spectrophotometry was used to determine the total nitrogen content of waste water by means of improvement of the traditional method for oxidation and digestion in the national standard. A device combining O_3 with UV was established to continuously digest water samples containing nitrogen. Under the optimal digestion conditions, a calibration curve was obtained. Compared with standard methods, this approach has characteristics as follows: no need to add chemical reagent, being able to conduct on-line continuous oxidation, rapidness, convenience and high precision. This method can be applied in the online monitoring system of wastewater and meet the a great amounts of applications.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

Key words　Ozone; UV; Spectrophotometry; Total Nitrogen