

纳氏试剂比色法测定高浓度有机废水中氨氮预处理方法的研究

张小明

(浙江省新昌县环境监测站, 浙江 新昌 312500)

摘要:目的:建立一种测定高浓度工业有机废水中氨氮含量的纳氏试剂比色法。方法:利用干扰纳氏试剂比色反应的有机物和三氯甲烷互溶,用三氯甲烷萃取弃去消除干扰。结果:工作曲线在0.10-2.0mg/L氨氮浓度范围内线性关系良好,线性相关系数为0.9993,平均加标回收率为93.6%-105.8%,相对标准偏差小于2.58%,方法的检出限为0.029mg/L。结论:该方法操作简便、去干扰效果好、灵敏、结果可靠。

关键词:三氯甲烷萃取;氨氮;纳氏试剂光度法;高浓有机废水;预处理

中图分类号:O652.4 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2011)05-0036-04

A Study on Pretreatment Method of High Organic Contaminants Containing Waste Water for Ammonia-nitrogen Photometric Determination by Nessler's Reagent

Zhang Xiao-ming

(Zhejiang Xinchang Environmental Monitoring Station, Xinchang, Zhejiang 312500, China)

Abstract: A photometric determination of ammonia-nitrogen in waste water containing high content of organic contaminants was established. The method utilize solubility of chloroform to organic contaminants that interfering colorimetric reaction of the determination by Nessler's reagent. The chloroform was used to extract organic interfering contaminants out of waste water's sample and was discarded. By means of the method, resulting the ammonia-nitrogen determination linearity was 0.10-2.0 mg/L with relative coefficient was 0.9993, mean recovery was 93.6%-105.8% to the addition of standard test, the method's RSD was less than 2.58%, detection limit was 0.029mg/L. Thus, we archived a sensitive and high reliable ammonia-nitrogen determination method for waste water containing high content of organic contaminants.

Keywords: chloroform extraction; ammonia-nitrogen; Nessler's reagent photometric; high organic content waste water; pretreatment

氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)以游离氨(NH_3)或铵盐(NH_4^+)形态存在于水中。水中氨氮的主要来源为生活污水、工业废水以及农田排水中含氮有机物在微生物作用下的分解产物。

在一些高浓度工业有机废水中,因含有高浓度的芳香胺、脂肪胺、醛类、丙酮、醇类和有机氯胺类等物质,按照HJ 535-2009方法进行水样预处理后,显色时仍然会产生浑浊或沉淀,影响测定。本文以三氯甲烷萃取法对国家颁布的现行标准分析方法进行改良,消除干扰因素,取得良好效果,保证了测

定结果的准确性。

1 实验部分

1.1 原理和方法

原理:碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡棕红色的胶状化合物,此溶液在较宽的波长内具有强烈吸收。通常测量用波长410~425nm的范围。

高浓度工业有机废水,由于部分低沸点有机物

收稿日期:2011-4-20

作者简介:张小明(1960-),工程师,从事环境监测工作。Email: hds0575@163.com

随水样蒸出,干扰纳氏比色反应,产生浑浊或沉淀。这些有机物和三氯甲烷互溶,所以,可用三氯甲烷萃取弃去。

1.2 主要仪器与试剂

1.2.1 所用试剂除特别说明外,均为分析纯(AR)。

1.2.2 TU—1800 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);具 20mm 比色皿。

1.2.3 带氮球的定氮蒸馏装置:500ml 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管(图 1)。

1.2.4 无氨水用摩尔实验室超纯水器(型号:细胞型 1820a 上海摩尔生物科技有限公司)制备。

1.2.5 三氯甲烷(CHCl_3)

1.2.6 纳氏试剂 二氯化汞 - 碘化钾 - 氢氧化钾溶液(HgCl_2 -KI-KOH)按 HJ 535-2009 4.4.1 方法配制。

1.2.7 氨氮标准溶液

1.2.7 1)500mg/L 氨氮标准贮备液:国家环保局标准样品研究所 GSB05-1145-2000

1.2.7 2)10mg/L 氨氮标准工作液:吸取 5.00mL 氨氮标准贮备液于 250mL 容量瓶中,稀释至刻度。临用前配制。

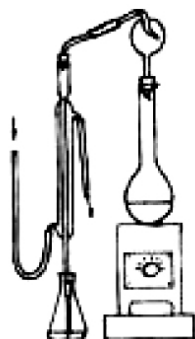


图1 带氮球的定氮蒸馏装置

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线:在 8 个 50mL 比色管中,分别加入 0.00mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL 和 10.00mL 氨氮标准工作溶液,加水至标线。加入 1.0mL 酒石酸钾钠溶液,摇匀,再加入纳氏试剂 1.5mL,摇匀。放置 10min 后,在波长 420nm 下,用 20mm 比色皿,以水作参比,测量吸光度。

1.3.2 样品前处理:按 HJ 535-2009 方法处理水样中的余氯、悬浮物及沉淀等。

1.3.3 蒸馏后萃取:将 50mL 2% 硼酸(H_3BO_3)溶液移入接收瓶内,确保冷凝管出口在硼酸(H_3BO_3)溶液液面之下。分取 250mL 样品,移入图 1 所示装置的烧瓶中,加几滴溴百里酚蓝指示剂,用 4% 氢氧化

钠(NaOH)或 1mol/L 盐酸(HCL)溶液调 PH 至 6.5 左右,加入 0.25g 轻质氧化镁(MgO)及几粒沸石,马上接好装置。加热蒸馏,调节加热电压,防止爆沸,待馏出液达 200mL,加水定容至 250mL。

取蒸馏后的水样 80mL 于分液漏斗中,加入 10mL 三氯甲烷,加塞,剧烈振摇 1min,静置分层,弃去三氯甲烷层,同法再萃取二次,取萃取后的适量水样比色。

1.3.4 直接萃取:取 200mL 水样,用 1mol/L 盐酸(HCL)溶液调 PH 至 5.0,定容 250mL。取定容后的水样 80mL,置于分液漏斗中,加入 10mL 三氯甲烷,加塞,剧烈振荡 1min,静置分层,同法再萃取二次,取萃取后的适量水样比色。

1.4 实验结果的表述

$$P_N = \frac{A_s - A_b - a}{b \times V}$$

P_N —水样中氨氮的质量浓度,mg/L,以氮计;

A_s —水样的吸光度;

A_b —空白试验的吸光度;

a —校准曲线的截距;

b —校准曲线的斜率;

V —实际水样的体积,mL。

2 结果与应用

2.1 方法的线性及检出限

1) 在 (1.3.3) 实验条件下,氨氮标准浓度在 0.10mg/L—2.0mg/L 范围内线性关系良好, $r \geq 0.9993$ 。重复测定零浓度样品 7 次,求得空白平行测定标准平均偏差,根据美国环境保护协会规定检出限 (MDL)=3.143 δ , 得出氨氮的检出限为 0.029mg/L。

2) 在 (1.3.4) 实验条件下,氨氮标准浓度在 0.10mg/L—2.0mg/L 范围内线性关系良好, $r \geq 0.9995$ 。重复测定零浓度样品 7 次,求得空白平行测定标准平均偏差,根据美国环境保护协会规定检出限 (MDL)=3.143 δ , 得出氨氮的检出限为 0.028mg/L。

2.2 方法的精密度和准确度

1)按(1.3.3)法,选取低、中、高三种质量浓度的氨氮标准溶液,分别平行测定 6 次,相对标准偏差 (RSD)为 0.84%—2.58%。

表1 蒸馏后萃取(1.3.3)法的精密度和准确度

| 标准溶液浓度(mg/L) | 测定值(mg/L) | | | | | | \bar{x} (mg/L) | RSD(%) |
|--------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|--------|
| 0.15 | 0.144 | 0.153 | 0.145 | 0.147 | 0.151 | 0.152 | 0.149 | 2.58 |
| 0.85 | 0.859 | 0.861 | 0.854 | 0.841 | 0.868 | 0.840 | 0.854 | 1.32 |
| 1.80 | 1.792 | 1.825 | 1.820 | 1.807 | 1.824 | 1.793 | 1.810 | 0.84 |

表2 直接萃取(1.3.4)法的精密度和准确度

| 标准溶液浓度(mg/L) | 测定值(mg/L) | | | | | | \bar{x} (mg/L) | RSD(%) |
|--------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|--------|
| 0.15 | 0.152 | 0.146 | 0.148 | 0.149 | 0.151 | 0.147 | 0.149 | 1.80 |
| 0.85 | 0.849 | 0.843 | 0.867 | 0.859 | 0.862 | 0.858 | 0.856 | 1.03 |
| 1.80 | 1.798 | 1.824 | 1.821 | 1.811 | 1.825 | 1.792 | 1.812 | 0.78 |

表3 按(1.3.3)法 样品加入不同浓度的加标回收率(n=6)

| 样品 | 本底值(mg/L) | 加入量(mg/L) | 平均测定值(mg/L) | 回收率范围(%) | 平均回收率(%) |
|-------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------------|----------|
| 制药废水 0906161-1 | 1.740× 10 ⁴ | 1.75× 10 ⁴ | 3.457× 10 ⁴ | 95.2- 103.1 | 98.1 |
| | | 8.75× 10 ³ | 2.627× 10 ⁴ | 94.2- 105.3 | 101.4 |
| | | 1.75× 10 ³ | 1.908× 10 ⁴ | 93.6- 105.6 | 96.1 |
| 化工废水 0906162-1 | 3.086× 10 ² | 3.00× 10 ² | 6.038× 10 ² | 95.1- 103.0 | 98.4 |
| | | 1.50× 10 ² | 4.618× 10 ² | 94.7- 105.8 | 102.1 |
| | | 30.0 | 3.394× 10 ² | 94.1- 105.7 | 102.8 |
| 印染废水 0906163-1 | 0.514 | 0.50 | 1.007 | 95.5- 104.3 | 98.6 |
| | | 0.25 | 0.767 | 95.6- 104.2 | 101.2 |
| | | 0.05 | 0.563 | 94.2- 103.5 | 97.2 |

2)按(1.3.4)法,选取低、中、高三种质量浓度的氨氮标准溶液,分别平行测定6次,相对标准偏差(RSD)为0.78%-1.80%。

2.3 加标回收率试验

取制药废水、化工废水、印染废水各四份,其中三份分别加入低中高3种质量浓度的氨氮标准使

用液,平行测定6次,计算加标回收率。

取不含钙、镁等金属离子干扰物的制药废水、化工废水、印染废水各四份,其中三份分别加入低中高3种质量浓度的氨氮标准使用液,平行测定6次,计算加标回收率。

表4 按(1.3.4)法样品加入不同浓度的加标回收率(n=6)

| 样品 | 本底值(mg/L) | 加入量(mg/L) | 平均测定值(mg/L) | 回收率范围(%) | 平均回收率(%) |
|-------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------------|----------|
| 制药废水 0907174-1 | 1.985× 10 ³ | 2.00× 10 ³ | 4.015× 10 ³ | 95.6- 105.1 | 101.5 |
| | | 1.00× 10 ³ | 2.967× 10 ³ | 95.1- 104.2 | 98.2 |
| | | 2.00× 10 ² | 2.177× 10 ³ | 94.1- 104.1 | 96.2 |
| 化工废水 0907175-1 | 1.226× 10 ³ | 1.00× 10 ³ | 2.212× 10 ³ | 94.1- 103.8 | 98.6 |
| | | 5.00× 10 ² | 1.732× 10 ³ | 94.0- 104.1 | 101.1 |
| | | 1.00× 10 ² | 1.324× 10 ³ | 94.1- 103.7 | 97.6 |
| 印染废水 0907176-1 | 1.563 | 1.50 | 3.045 | 95.3- 103.6 | 98.8 |
| | | 0.80 | 2.373 | 95.0- 103.8 | 101.2 |
| | | 0.15 | 1.716 | 94.1- 104.9 | 102.3 |

* 水样浓度超出测定上限时 稀释后加标。

2.4 方法的应用

应用(1.3.3)法对某制药废水、某化工废水、某印染废水各3份平行测定,样品测定结果的RSD(%)均<2.03。

应用(1.3.4)法对某制药废水、某化工废水、某印染废水各3份平行测定,样品测定结果的RSD(%)均<1.75。

3 小结

1)(1.3.4)法分析高浓度有机废水氨氮时,不用预蒸馏处理,减少操作步骤和时间,提高了方法的准确度,有效的提高了分析效率。

2)(1.3.3)法可分析含无机干扰物的高浓度有机废水氨氮,方法准确度、精密度高,特别适用于复杂的制药、化工及印染废水。

3)(1.3.3)法,步骤较繁复,有待进一步改进。

4)(1.3.4)法只适用于不含相关无机干扰离子的废水,有一定局限性。

参考文献

- [1]国家环境保护总局水和《水和废水检测分析方法》编委会. 废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 276-281.
- [2] HJ 535—2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

《福建分析测试》启用科技期刊学术不端文献检测系统(AMLC)

为进一步提高期刊的审稿效率、确保稿件质量,避免抄袭、一稿多投、伪造等学术不端行为,《福建分析测试》编辑部从即日起对所有来稿采用中国知网(www.cnki.net)的“科技期刊学术不端文献检测系统”(简称“AMLC”)进行自动检测,检测结果作为稿件录用的参考依据。该系统以《中国学术文献网络出版总库》为全文比对数据库,可检测抄袭与剽窃、伪造、篡改、不当署名、一稿多投等学术不端行为。

《福建分析测试》编辑部

2011.1