

氨氮污水中总氮浓度检测方法改进

弓鹏飞

西安市城市排水监测站

[摘要]污水中总氮的测定主要采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。用国标法测定高氨氮废水中的总氮时,会出现空白值过大、结果重现性差、测试结果不准确等问题。需要反复确定合适的稀释倍数。文献报道总氮的检测方法是在国标方法的基础上改进的。有的是针对高浓度钙镁离子,有的采用离子色谱法或气相分子吸收光谱法,有的采用高压反应釜或微波消解技术,但这些都适合高氨氮废水。因此,有必要寻找一种准确度更高、检测范围更广、方便快捷、适用于高氨氮废水的总氮测定方法。

[关键词]高氨氮污水;总氮;检测方法;样品加标回收率

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2020.02.136

一、检测工作中的注意事项

1. 实验室保持无氨环境。氨具有易挥发的特性,并且在实验室比较常见,所氨氮检测工作环境要保证是无氨环境。

也就是说该实验室避免交叉污染,不能进行有关于氨以及氮化合物的实验,防止空气中的氨对氨氮检测结果产生影响,试验用水必须符合H J 535-2009规范要求的无氨水。

2. 保证实验器材洁净度。实验器材的洁净度会对氨氮检测的结果造成直接的影响,器材必须清理干净。所有要使用到的器材需要使用一定浓度的盐酸进行浸泡,浸泡时间为10 h~12 h,之后分别使用自来水和无氨水冲洗数次,干燥后备用。用于氨氮检测的实验器材尽量单独放置,避免因为与另外检测项目器材混合使用,对检测结果造成影响。因为氨氮和纳氏试剂反应后生成的是淡红棕色络合物,会有少量的化合物附着在实验器材上,所以使用完毕后用盐酸冲洗。

3. 配制纳氏试剂。目前纳氏试剂主要有两种配置方式,一种是使用二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾(HgCl₂-KI-KOH)溶液进行调配,另一种方法是使用碘化汞-碘化钾-氢氧化钠(HgI₂-KI-NaOH)溶液进行调配。可以发现,两种配置方法中使用到了汞,所以在调配和使用的过程中要注意防护措施,避免汞中毒。

4. 水样酸碱度影响检测结果。水样的酸碱度会严重影响显色情况。纳氏试剂需要在碱性环境中进行反应,通常的污水酸碱度在6~9之间,由于纳氏试剂是碱性的,所以不用对酸碱度调节就可以进行检测。如果水样不能马上进行检测,需要在水样中加入硫酸进行固定,到需要检测的时候就要对水平的酸碱度进行调节,调整到6~9内,再进行检测工作,如果不调节酸碱值就直接进行检测,纳氏试剂在酸性环境中会直接产生红色的沉淀物,直接导致检测实验失败。

5. 余氯影响检测结果。一般污水排出前会有消毒环节,主要的消毒方法有:臭氧消毒、二氧化氯消毒、紫外线消毒以及液氯消毒等等。其中液氯的成本比较低,并且消毒技术

成熟,工作效率高,在污水消毒工作中被广泛应用。该消毒方式是向污水中添加液氯,所以污水消毒后会含有一定的余氯,余氯会与氨反应生成二氯胺或氯胺,对氨氮检测结果会造成影响。

二、实验

1. 仪器与试剂。UV2600紫外-可见分光光度计。过硫酸钾(AR,德国默克),轻质MgO,NaOH,KN₃,NH₄Cl,硼酸,甘氨酸(AR,国药公司)。实验方法。在国标法基础上经改进后测定养猪废水中的总氮,先采用蒸馏-中和滴定法(HJ537-2009)测得氨氮浓度ρ_{N1},再采用国标法(GB11894-89)测定蒸馏残余液中除氨氮外其他形态氮浓度ρ_{N2},最后求和,则总氮浓度ρ_N=ρ_{N1}+ρ_{N2}。样品来源与保存。水样取自青岛某养猪场污水处理站内循环厌氧反应器出水口,取样后将水样装入聚乙烯瓶于冰箱内低温保存待测定。

结果与讨论。(1)国标法加标回收率的测定。将水样分别稀释100,200,500,1000,2000倍得5个稀释水样,国标法先测定其总氮浓度,再往每个稀释水样中分别加入10 mg/L的KN₃,NH₄Cl,甘氨酸(C₂H₅N₂O)标准溶液0.1 mL,每个处理平行3次求均值。KN₃,NH₄Cl,C₂H₅N₂O加标回收率分别为99%~101%,92%~102%,99%~102%。比较可知国标法对KN₃与C₂H₅N₂O标样的回收率较理想,因为硝态氮较稳定,C₂H₅N₂O高温消解时也无损失,故二者加标回收率较高。NH₄Cl加标回收率较低,因为部分NH₄⁺在消解过程中与OH⁻反应生成NH₃,由于比色管密封性差、NH₃逸出造成总氮损失,影响测定结果的准确性。故NH₄Cl加标回收率低于KN₃和C₂H₅N₂O。(2)新方法加标回收率的测定。将水样分别稀释100,200,500,1000,2000倍得5个稀释水样,新方法先测定其总氮浓度,再往每个稀释水样中分别加入100 mg/L的KN₃,NH₄Cl,C₂H₅N₂O标准溶液2.5 mL,每个处理平行3次求均值,KN₃,NH₄Cl,C₂H₅N₂O加标回收率分别为

99%~102%，99%~101%，98%~102%，可见新方法对3种标样的回收率均较理想，新方法对 KN_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 的加标回收率与国标法相近，因为 KN_3 稳定， $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 在碱性条件下生成盐而在高温消解过程中无损失，故二者加标回收率较高。新方法对 NH_4Cl 的加标回收率比国标法高且更接近100%，因为新方法将氨氮持续地转化为 NH_3 ，被硼酸-指示剂吸收，由于氢氧化镁溶液呈弱碱性，避免了因氨氮转化过快，吸收液吸收不及时而引起氨氮损失的问题。因此，新方法对 NH_4Cl 标液总氮浓度的测定准确性优于国标法。（3）方法测定结果比较及误差分析。将水样分别稀释100，200，500，1000，2000倍得5个稀释水样，同时采用国标法和新方法测定5个稀释水样总氮 $\rho_{\text{N稀}}$ ，每个处理平行3次求均值 $\rho_{\text{N稀}}$ ，分别计算原水样总氮 ρ_{N} 并作误差分析，国标法 ρ_{N} 范围为1080~1152 mg/L，且 $\rho_{\text{N稀}}$ 稀释倍数增加而减小， $\rho_{\text{N}}=1125.4$ mg/L，RSD为2.5%。新方法 ρ_{N} 范围为1154~1165 mg/L， ρ_{N} 随稀释倍数无明显变化， $\rho_{\text{N}}=1158.8$ mg/L，RSD为0.38%。国标法 ρ_{N} 中位数Md=1135 mg/L，新方法 ρ_{N} 中位数Md=1160 mg/L，两种方法Md差值为25 mg/L。新方法最大值、最小值、中位数均比国标法大，且最大值与最小值的差值较国标法小。新方法测定 ρ_{N} 均大于国标法，且新方法RSD明显比国标法小，说明新方法测定结果比国标法集中，其准确性和精密度更高。（4）方法检测范围比较。2009年国家环保部将蒸馏和滴定法（GB 7478-87）修订为蒸馏-中和滴定法新标准（HJ 537-2009）。经查阅GB7478-87与GB11894-89两个标准，检出限均为0.05 mg/L，但检测上限差别较大，国标法和新方法分别为7.00 mg/L和1000 mg/L（10 mL试份时），可见新方法检测范围更宽（0.05~1000 mg/L），更适合高氨氮污水中总氮测定。

3. 结论。在碱性过硫酸钾-紫外分光光度法（GB11894-89，国标法）基础上提出了新方法，采用蒸馏-中和滴定法（HJ537-2009）测定水中氨氮，再采用国标法测定蒸馏余液中除氨氮以外其他形态的氮，最后求和。结果表明：国标法对 KN_3 、 NH_4Cl 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 的加标回收率分别为99%~101%，92%~102%和99%~102%，RSD为2.5%，检测范围为0.05~7.00 mg/L。新方法对 KN_3 、 NH_4Cl ，和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 的加标回收率分别为99%~102%，99%~101%和98%~102%，RSD为0.38%，检测范围为0.05~1000 mg/L。新方法可有效防止氨氮逸出，可提高检测的准确性和精确度，检测范围更宽、准确性和精密度更高，更适合高氨氮污水中总氮测定，具有较好的推广价值。

三、检测过程中出现的问题及解决措施

1. 空白值不准确。从多年的经验得出，采用第二种方法调配的纳氏试剂，其吸光度的空白值集中在0.18上下，最高不会高于0.25，最低不会低于0.13。实验过程中要注意以下几个方面：1）检测实验必须使用无氨水，实验环境中如果有氨或铵盐存在，可能会进入到实验用水中，这样一来空白值会比较实际数据高。因此要在无氨环境中进行实验，并且尽量使用刚刚配置过的无氨水。2）检测实验使用的相关试剂浓度不合适，比如酒石酸钾钠不够纯的话，其铵盐的含量会比较高，会造成空白值过高。在酒石酸钾钠的配置过程中，可以加入适量氢氧化钠进行煮沸，溶液体积蒸发掉20%左右后，在入等量的纯水即可。3）所有的实验器材要保证清洁度，不能有污染情况。

2. 纳氏试剂与水样混合后变浑浊。纳氏试剂与水样混合后便混浊的主要原因有：1）水样中存在钙镁离子，对氨氮检测产生了影响。钙镁离子含量比较少时，使用酒石酸钾钠可以有效地去除，但是钙镁离子含量比较高的话，去除之后在检测过程中还是可能出现水样浑浊的现象，对此可以对水样进行稀释，在进行后续的实验步骤。2）使用的酒石酸钾钠纯度不足，该试剂的钙镁含量太高，不但起不到钙镁离子的去除作用，反而会对水样造成进一步的干扰，水样里的钙镁离子和酒石酸钾钠里的钙镁离子反应会生成大量的酒石酸镁和酒石酸钙，造成水样浑浊，无法进行比色工作。3）水样中的余氯没有去除干净。氨氮和余氯反应后产生的氯胺会造成水样浑浊，对此使用上文提到的硫代硫酸钠进行去除即可。

3. 合理调整水样的酸碱度。纳氏试剂与水样混合后会立马产生反应进行显色，之后不会再生成颜色变化。所以检测过程中要保证水样的酸碱度在6~9之间，确保纳氏试剂与氨氮在强碱环境中进行反应，以保证检测实验结果的准确度。

总之，在污水检测中，测定氨氮含量是重要的检测工作指标之一，想要准确检测污水中氨氮的含量，应该对检测过程的注意事项进行分析，避免出现失误，同时对检测过程中容易出现的问题，进行针对性解决，提高检测实验的有效性和准确性，为污水的处理工作提供准确的检测结果，也能够为保护生态环境起到一定的作用。

参考文献

- [1] 郑庆柱, 田侠. 高氨氮污水中总氮浓度检测方法改进[J]. 分析实验室, 2017, 36(8): 957-960.
- [2] 谭尧. 水环境检测中总氮和氨氮关系探究[J]. 清洗世界, 2019, 35(4): 29-30.