

49-52

1996年第1期

宝钢技术

49

气相分子吸收光谱法测定水中氨氮

臧平安

(技术部)

P578.4

P575.4

摘要 本文建立了一个将水中氨氮定量地氧化成亚硝酸氮后,用气相分子吸收光谱法测定亚硝酸氮的吸光度来定量测定水中氨氮的分析方法。氨氮从 0~40 μ g/50ml 可定量被氧化成亚硝酸氮,氧化率达 100%~98%。方法具有较高灵敏度,检出极限达 0.001mg/L。

关键词 气相分子吸收光谱法 氨氮 水

Determination on Ammonia-nitrogen in Water by Gas-phase Molecular Absorption Spectrometry

Zang Pingan

(Technical Department)

ABSTRACT A quantitative measuring method of the ammonia-nitrogen in water, through determining the absorbance of nitrite-nitrogen by gas-phase molecular absorption spectrometry after it is oxidized to nitrite-nitrogen quantitatively, has been established. The amount of ammonia-nitrogen oxidized to nitrite-nitrogen is quantitative between 0~40 μ g/50ml, and the oxidized rate is 100%~98%. This method is of high sensitivity and its detection limit is 0.001mg/L.

Key Words Gas-phase molecular absorption spectrometry Ammonia-nitrite Water

1 前言

采用气相分子吸收光谱原理直接测定水中氨氮早有报导^[1,2],这一类方法是将氨氮在较强的碱性溶液中转化成氨,通过石英吸收池,在原子吸收分光光度计上测定吸光度。Prem,N 等人所用的 Technicon 自动分析系统,分析速度快,测定结果较好,氨从 0~

40mg/L 呈线性,D.L 为 0.1mg/L。不过他们所使用的气-液分离装置须加热至 90℃、石英吸收池要加热至 160℃,整个测量气路还要用电热丝绝缘加热保持一定的温度,使生成的氨能较好地由液相转入气相,以达到测定要求。这样一种复杂的装置,一般试验室尚不具备,因而推广应用受到限制。

文献^[3,4]的方法是将氨氮定量地氧化成亚硝酸氮,使其与磺胺一盐酸萘乙二胺反应发色,用分光光度法进行测定,分析速度虽比

臧平安 高级工程师 宝山钢铁(集团)公司技术部

邮编 201900

上述方法慢,但检测灵敏度高,仪器设备简便。不过这种方法使用的化学试剂对分析者身体危害大,而且还要造成对水体的二次污染。为此作者参考文献^[4],用次溴酸钠将氨氮氧化成亚硝酸氮后,用气相分子吸收光谱法测定亚硝酸氮的量^[5]来测定氨氮,所建立的方法不仅对人体无害及不污染环境,而且抗干扰性能好,尤其可避免分光光度法对有色和混浊的水样必须加入絮凝剂及脱色剂进行处理的繁杂手续,使分析速度得到提高。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器及装置 见文献^[5]。

2.1.2 试剂

盐酸, A. R. 1+1;

氢氧化钠, 40%水溶液, 称取 100g A·R 级 NaOH 溶于 500ml 无氨去离子水中, 加热煮沸, 蒸发至原体积的一半, 冷却后转入聚乙烯瓶中;

无氨去离子水, 以每升去离子水中加入 2ml 浓硫酸的比例进行蒸馏, 弃去前面馏出液约 300ml, 收集后面的馏出液, 贮存于聚乙烯瓶中;

次溴酸钠氧化剂, 称取 2.5g A·R 级溴酸钾及 20g A·R 级溴化钾溶于 1000ml 无氨去离子水中, 此溶液为贮备液, 常年稳定;

从贮备液中吸取 1ml, 用无氨去离子水稀释至 50ml, 移入 100ml 棕色容量瓶中, 加入 3ml 1+1 盐酸, 迅速盖紧塞子, 摇匀, 于暗处 5min, 加入 40% 无氨氢氧化钠溶液, 摇匀备用, 此溶液临用时配制;

氨氮标准贮备液, 准确称取在 105~110℃ 干燥过的 NH_4Cl 基准试剂 3.820g, 溶于无氨去离子水中, 移入 1000ml 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 此溶液每毫升含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 1mg;

氨氮标准使用液, 吸取氨氮标准储备液

(1mg $\text{NH}_3\text{-N/ml}$) 1.00ml 于 100ml 容量瓶中, 用无氨去离子水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液每毫升含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 10 μg , 该使用液使用期为一周。

2.2 实验方法

2.2.1 测定的准备

照文献^[5], 将气相分子吸收装置与原子吸收光谱仪联机。点燃并预热锌空心阴极灯, 波长设定在 213.9nm 处。

2.2.2 测定步骤

取水样 40.0ml 于 50ml 容量瓶中, 加入 10ml 次溴酸钠氧化剂使用液, 立即盖紧瓶塞摇匀, 放置氧化 30min, 准确吸取适量溶液于反应瓶中, 加入 1+1 盐酸, 酸度控制在 3~5mol/L, 体积为 5ml, 以下按文献^[5]的操作步骤进行。测定出的亚硝酸氮总量扣除水样中原有的亚硝酸氮, 即为水样中氨氮的含量。

3 结果与讨论

3.1 氧化剂用量的选择

于 50ml 容量瓶中, 加入 30 μg 氨氮标准使用液, 加入不同量的次溴酸钠氧化剂, 按实验方法进行测定, 测定结果见图 1。

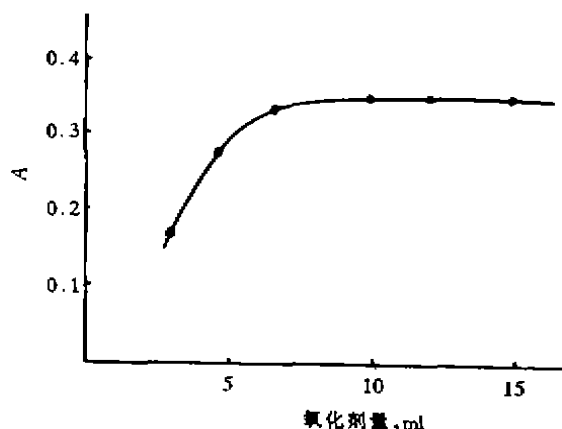


图 1 氧化剂量对测定结果的影响

由实验结果看出, 当次溴酸钠氧化剂量低于 7ml 时, 吸光度明显下降, 在 7~15ml 范围吸光度平稳, 因此本实验方法确定氧化

剂用量为10ml。

3.2 氢氧化钠用量对氧化作用的影响

于50ml容量瓶中,加入20 μ g氨氮标准使用液,稀释至约30ml,分别加入40%氢氧化钠溶液0.1.0.2.0.3.0.4.0.5.0ml,然后分别加入次溴酸钠氧化剂10ml,摇匀,30min后加水稀释至刻度,按实验方法测定吸光度。测定结果见表1。

表1 氢氧化钠用量的影响

NaOH 用量, %	4.0	4.4	4.8	5.2	5.6
吸光度, A	0.328	0.326	0.332	0.328	0.328

结果表明,氢氧化钠在4%~5.6%的浓度范围,对20 μ g氨氮可定量氧化。但考虑到分取氧化后的溶液进行测定时要保持反应介质酸度,故将氢氧化钠浓度控制在4%。

3.3 工作曲线及氧化率

于50ml容量瓶中加入不同量氨氮标准使用液,用无氨去离子水配制标准系列,按实验方法测定吸光度,对浓度作图;同时于50ml容量瓶中加入亚硝酸氮标准溶液配成与氨氮相同浓度(以氮计)的标准溶液系列,测定吸光度,对浓度作图。结果见图2。

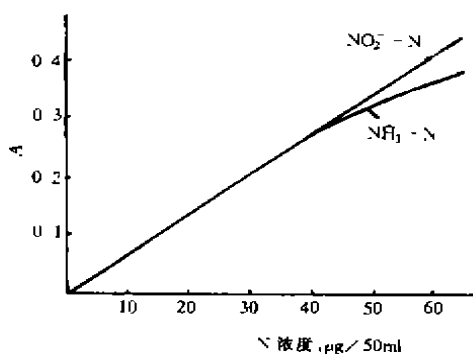


图2 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的工作曲线

从图2可知,氨氮在0~40 μ g/50mL范围内符合比耳定律。其氧化率在100%~98%。因而确定了测定水样时50ml容量瓶中含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 不得超过40 μ g。

3.4 方法的检出极限与加标回收率

(1)检出极限:取2 μ g氨氮标准使用液于50ml容量瓶中,加水至40ml,同时取40ml无氨去离子水于50ml容量瓶中,分别加入10ml次溴酸钠氧化剂,按实验方法交替测定空白溶液和试验溶液的吸光度各7次,测定结果如下:

空白溶液平均吸光度(以峰高mm计)为3.0;试验溶液吸光度为:7.1,7.0,7.0,7.2,7.3,7.5,7.3。

将上述各次测定结果扣除空白值,计算出的检出极限 $3S=0.001\text{mg/L}$ 。

(2)加标回收率试验:以宝钢化工公司酚氰废水处理二期沉淀池水样0.2ml,分别加入0.5.0.10.0.15.0.20.0.30.0 μ g氨氮标准使用液,按实验方法进行测定,测得结果列于表2,回收率在95.6%~100%。

表2 加标回收率

水样中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量, mg/L	加入 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量, μ g	测得 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量, μ g	回收率 %
237	0	47.4	/
237	6.5	53.9	96.5
237	13.0	60.4	100
237	18.5	65.9	98.9
237	26.0	73.4	97.3
237	39.0	86.4	95.6

3.5 样品分析结果的准确度与精密度

用实验方法对两种不同含量的标样(国家计量技术监督局批准的)进行测定($n=6$),测定结果列于表3。

4 结论

采用文献^[4]的氧化法将氨氮氧化成亚硝酸氮后,用气相分子吸收光谱法测定,测定条件易于掌握,方法的检测灵敏度和准确度较好,分析速度和抗干扰性(见文献5)均比文献^[4]的分光光度法优越,是一种新颖的分析方法。

表 3 标样测定结果

标样号	测定值,mg/L	平均值,mg/L	测定精度, %
CSB2 ¹⁾ 5005-88	3.11,3.02	3.06	3.2
	2.97,3.12		
	3.03,3.11		
GBW(E) ²⁾ 080221	20.4,20.2	20.2	1.0
	20.1,20.0		
	19.9,20.4		

注:1)标准值为 3.00mg/L,不确定度为 4%; 2)标准值为 20.0mg/L,不确定度为 1%。

参考文献

- 1 M. Cresser et al. The Analytical potential of Gas-phase Molecular Spectrometry for The Determination of Anions in Solution. *Talanta*, 1976; 23: 888

- 2 Vijan prem N., Wood George R. Automated Determination of Ammonia by Gas-phase Molecular Absorption. *Anal. chem.*, 1981; 53(9): 1447~1450
- 3 Truesdale V. W. A Modified Spectrophotometric Method for the Determination of Ammonia (and Amino-acids) in Natural waters, With Particular Reference to sea water. *Analyst*, 1971; 96: 584
- 4 高凤鸣, 张淑华等. 用次溴酸钠氧化法测定海水中氨氮的研究. *海洋通报*, 1980; 4: 41~46
- 5 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根离子的研究. *分析化学*, 1991; 19(12): 1364

编辑 段汉民

(收稿日期 1995年8月29日)

(上接 43 页)

不能发挥其应有的作用; 提高还原温度, 不仅可以加速含碳球团的还原, 而且可以提高含碳球团还原后的强度。

(4) 虽然冷固结球团的 RDI 指标比南非块矿差, 但是, 移动床模拟试验发现, 最终还原产品中, 南非块矿产生的粉末比科大-3 号球团多; 虽然在还原前冷固结球团的机械强度比南非块矿差得远, 但是最终还原产品的强度则相差不大。

(5) 移动床模拟试验表明, 科大-3 号含碳球团的还原周期比南非块矿的还原周期缩短 15%, 且其金属化率较南非块矿的金属化率高 3.2%, 达 99% 以上。这证明含碳球团能

提高 COREX 的生产率。南非块矿在 850℃ 还原时便发生粘结, 造成竖炉悬料; 而含碳球团静态模拟试验在 1000℃ 下进行, 未发生粘结。含碳球团的这一特性, 为提高 COREX 竖炉入口煤气温度创造了条件。

(6) 从总体上看, 在粘结剂用量较少的条件下, 3 个单位冷固结含碳球团的机械强度均达不到大高炉的入炉要求, 也恐怕难于满足 COREX 工业生产的强度要求。因此, 尚须进一步研究提高冷固结含碳球团的机械强度。

编辑 邓炳场

(收稿日期 1995年8月28日)