

水样中氨氮测定方法比较

严静芬

(宝山区环境监测站, 上海 200940)

摘要: 用气相分子吸收光谱法和纳氏试剂法对地表水和企业外排废水中的氨氮进行了测定, 用数理统计的方法对两种方法的测定值进行了比较, 结果显示气相分子吸收光谱法的准确度、精密度令人满意, 此快速、简便的方法适用于水及废水中氨氮的测定。

关键词: 废水; 氨氮; 方法比较

Comparison of Determination Method for Ammonia-nitrogen Content in Water Samples

YAN Jing-fen

(Baoshan Environmental Monitoring Station, Shanghai 200940, China)

Abstract: Ammonia-nitrogen in surface water and wastewater discharged from enterprises were determined by gas-phase molecular absorption spectrometry method and N-reagent spectrophotometry method. The comparisons between the two results were made by means of mathematical statistics, which showed the gas-phase molecular absorption spectrometry method had good accuracy and precision, and can be widely applied to determine the ammonia-nitrogen in both water and waste water.

Key words: waste water; ammonia-nitrogen; comparison method

氨氮以游离氨或铵盐形式存在于水中, 其主要来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物, 某些工业废水以及农田排水。氨氮在水及废水监测中占有重要地位, 是各级监测站必测项目, 是废水处理效果控制及地表水水质的评价的重要指标。测定水中的氨氮, 有助于评价水体被污染和“自净”状况。目前最常见的测定方法是纳氏试剂比色法, 但纳氏试剂配制较为复杂, 而且所用的试剂中含有毒化合物, 会对环境造成一定的污染。并且废水中钙、镁等金属离子、硫化物、醛和酮类、颜色及浊度等干扰测定, 需做相应的预处理, 操作繁琐复杂。

气相分子吸收光谱法是 20 世纪 70 年代兴起的一种简便、快速的分析手段。它具有测定结果准确可靠、测定成分浓度范围宽、抗干扰性能强、不受样品颜色和混浊物的影响, 且不需要进行复杂的化学分离, 所用化学试剂少, 不使用有

毒特别是易致癌的化学试剂, 是一种不产生二次污染的新颖分析技术。

分别使用气相分子吸收光谱法与纳氏试剂光度法对地表水和生产企业废水进行水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的测定, 对所得数据进行了分析比较, 两种方法的测定结果对照情况比较理想。另外还提出气相分子吸收光谱法的注意事项。

1 试验方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器与条件

气相分子吸收光谱仪(AJ-2100)、锌空心阴极灯、气液分离吸收装置、具磨口塞比色管分光光度计。气相分子吸收法仪器测量条件见表 1。

表 1 仪器测量条件

光源	灯电流/ mA	狭缝宽度/ nm	负高压/ V	载气	取样体积/ mL	定容体积/ mL	分取体积/ mL
Zn 灯	6	1	- 226	空气	5	50	5

1.1.2 试剂

盐酸、无水乙醇、40 % 氢氧化钠溶液、次溴酸盐氧化剂、无水高氯酸镁、亚硝酸盐氮标准使用液、氨氮标准使用液、10 % 硫酸锌溶液、25 % 氢氧化钠溶液、酒石酸钾钠、纳氏试剂、无氨水的制备: 取 2 mL 浓 H_2SO_4 缓慢地加入 1 L 去离

子水中, 蒸馏得到无氨水。

1.2 方法原理

1.2.1 气相分子吸收光谱法原理

水样中氨及铵盐在约 0.5 mol/L 酸度介质中, 加入无水乙酸煮沸除去亚硝酸盐等干扰, 用次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐氧化成等量亚硝酸盐, 然后在柠檬酸介质中加入无水乙

醇,生成二氧化氮气体,用空气载入气相分析吸收光谱的吸收管中,测定该气体对来自锌空心阴极灯 213.9 nm 波长的吸光强度。

1.2.2 纳氏试剂光度法原理

碘化汞与碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色液态络合物,此络合物的颜色深浅与氨的含量成正比,可在 420 nm 处进行分光光度测定。

1.3 样品的测定

1.3.1 纳氏试剂法:分取适量经絮凝沉淀预处理的水样,加入 50 mL 比色管中,稀释至标线,加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液,混匀。加 1.5 mL 纳氏试剂,混匀。放置 10 min 后,在波长 420 nm 处,用光程 20 mm 比色皿,以水为参比,测量吸光度。

1.3.2 气相分子吸收法:取适量水样于 50 mL 的容量瓶中,加水到 30 mL 左右,再加入 1 mL 6 mol/L 盐酸和 0.5 mL 乙醇和几片防沸纸片,摇匀,放在平板电炉上煮沸 3 min,冷却。加入 15 mL 次溴酸盐氧化剂,用无氨水稀释至刻度线,氧化 20 min 以后待用。吸取 2 mL 氧化过的水样于吸收瓶中,加入 3 mL 4.5 mol/L 的盐酸和 0.5 mL 的乙醇,立即密闭反应瓶盖,启动空气泵,按下读数按钮,记录浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同方法的标准曲线

表 2 不同方法结果比较——地表水

	断面 1	断面 2	断面 3	断面 4	断面 5	断面 6	断面 7	断面 8
气相分子法	0.84	3.98	5.17	5.41	6.81	7.11	6.55	15.9
纳氏试剂法	0.80	4.25	6.04	5.91	7.03	6.80	6.44	13.3
差值/d	-0.06	-0.27	-0.87	-0.5	-0.22	+0.31	+0.11	+2.6

表 3 不同方法结果比较——工厂废水

	1	2	3	4
气相分子法	62.3	64.9	11.2	9.10
纳氏试剂法	66.3	65.0	10.1	8.68
差值/d	-4.0	-0.1	-1.1	+0.42

假设两种方法的测定结果无显著差异,两种方法测定结果的平均值 d 应为 0 即 d₀=0。由于实际不为 0,说明存在系统误差,两种方法的测定值是否有显著差异,需要进行 t 检验。若 t_计<t_表 则表明两种方法的测定结果之间无显著差异,或不存在系统误差。

计算地表水: d=0.14, 差值的标准偏差 S_d=1.06 查 t 分布临界值表,当自由度 f=8-1=7。显著性水平 α=0.05 时, t_表=1.90 t_计=(|d|-d₀)×√n/S_d=0.37, 则 t_计<t_表 说明两种方法的测定值一致,同理计算工厂废水的 t_计=0.94 < t_表=2.35, 说明两种方法测定工厂废水的结果也一致。综上所述:气相分子吸收光谱法是一可靠的测定方法。

2.3 环境标准样品重复性测定

两种方法标准曲线的回归方程分别为: 纳氏试剂法 Y=0.004+0.00693X, r=0.9999; 气相分子法 Y=-0.003+0.0229X, r=0.9995, 说明两种方法的相关性都很好。标准曲线见图 1。

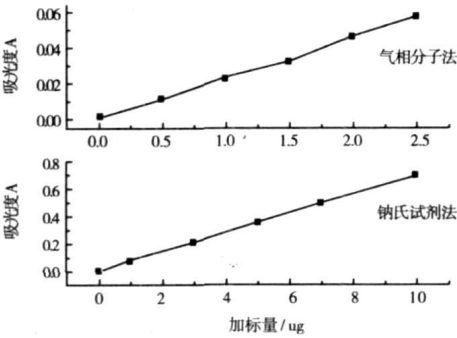


图 1 两种氨氮分析法的标准曲线

2.2 不同方法的测定结果

为了考察气相分子法的适用性,采集了不同断面地表水及工厂不同时段排水,分别用气相分子法和纳氏试剂法测定氨氮,然后采用配对研究法对两种方法测定的结果进行 t 检验,结果见表 2~表 3。

表 4 两种测定方法结果比较

测定次数	纳氏试剂法	气相分子法
1	2.30	2.18
2	2.20	2.19
3	2.13	2.13
4	2.12	2.12
5	2.29	2.23
6	2.17	2.19
平均值(mg/L)	2.20	2.17
标准偏差	0.078	0.041
相对标准偏差/%	3.5	1.9

从表 4 可知,两种方法的标准偏差分别为 0.078 mg/L 和 0.041 mg/L, 则 F=S_{max}²/S_{min}², 计算 F_计=13.1, 查 F 分布临界值 F 表,当自由度 n₁=4 n₂=4, 显著性水平得 α=0.01 时 F_表=15.98 则 F_计<F_表, 故这两种方法具有相同的精密度。

3 讨论与建议

(1) 纳氏试剂分光光度法的测定范围是 0.025 mg/L~2 mg/L, 气相分子法的测定范围是 0.005 mg/L~10 mg/L, 后者的适用范围较前者宽; (下转第 68 页)

- [4] Li X. Y., Yang S. F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]., 2007, Water Res. 41 (5): 1022—1030.
- [5] Banu Omeci, Aame P Vesilind. Development of an improved synthetic sludge: a possible surrogate for studying activated sludge dewatering characteristics. Wat. Res., 2000, 34(4): 1069—1078.
- [6] 周健, 罗勇, 龙腾锐, 苗利利. 胞外聚合物、 Ca^{2+} 及 pH 值对生物絮凝作用的影响[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 437—441.
- [7] 周健, 龙腾锐, 苗利利. 胞外聚合物 EPS 对活性污泥沉降性能的影响研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 614—620.
- [8] J. T. Novak, C. D. Muller, S. N. Murthy, Floc structure and the role of cations[J]. Water Sci. Technol., 2001, 44 (10): 209—213.
- [9] Park C., Muller C. D., Abu-Orf M. M., et al. The effect of wastewater cations on activated sludge characteristics: effects of aluminum and iron in floc[J]. Water Environ. Res., 2006, 78 (1): 31—40.
- [10] Higgins M. J., Tom L. A., Sobek D. C. Case study I: application of the divalent cation bridging theory to improve biofloc properties and industrial activated sludge system performance—direct addition of divalent cations[J]. Water Environ. Res., 2004, 76 (4): 344—352.
- [11] 李进, 毛成利, 白凤君. 污泥的特性与处理[J]. 化学工程师, 2002, 89(2): 31—32.
- [12] Christelle Turchiuli, Claire Fargues. Influence of structural properties of alum and ferric flocs on sludge dewaterability[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 103: 3289—3298.
- [13] Chu C. P., Lee D. J. Comparison of dewaterability and floc structure of synthetic sludge with activated sludge[J]. Environmental Technology, 2005, 26 (1): 1—10.
- [14] Zhao Y. Q. Correlations between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 92 (1—3): 227—235.
- [15] 杨崇豪, 袁孟云, 张利伟, 等. 中小型污水处理厂污泥脱水比阻调理剂研究[J]. 华北水利水电学院学报, 2007, 28(1): 88—90.
- [16] Nurdan B. Biological sludge conditioning by Fenton's reagent. Process Biochemistry, 2004, 39(11): 1503—1506.
- [17] Young Park K., Kyu-Hong A., Kyu Maeng S. et al. Feasibility of sludge ozonation for stabilization and conditioning. Ozone: Science and Engineering, 2003, 25(1): 73—80.
- [18] Vaxelaire J., Olivier J. Conditioning for municipal sludge dewatering from filtration compression cell tests to belt press[J]. Drying Technology, 2006, 24 (10): 1225—1233.
- [19] C. F. Lin and Y. Shien. Sludge dewatering using centrifuge with thermal/polymer conditioning[J]. Water Sci. Technol., 2001, 44 (10): 321—325.
- [20] Buyukkamaci N., Kucukselek E. Improvement of dewatering capacity of a petrochemical sludge[J]. J Hazard Mater, 2007, 144 (1—2): 323—327.
- [21] Chen S. H., Liu J. C., Cheng G. H., et al. Conditioning and dewatering of phosphorus-rich biological sludge[J]. Drying Technol., 2006, 24 (10): 1217—1223.
- [22] Krishnamurthy S., Viraraghavan T. Chemical conditioning for dewatering municipal wastewater sludges. Energy Sources, 2005, 27(1—2): 113—122.
- [23] Zhao Y. Q., Bache D. H. Conditioning of alum-sludge with polymer and gypsum Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 194(1—3): 213—220.
- [24] 黄志斌, 陈亮, 高莉莉, 等. Ca^{2+} 和 PAM 对污泥流变性和脱水性能的影响. 污染防治技术, 2003, 16(4): 48—51.
- [25] C. H. Lee, J. C. Liu. Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes conditioning. Wat. Res., 2000, 34(18): 4430—4436.
- [26] 陈银广, 杨海真, 吴桂标, 等. 表面活性剂改进活性污泥的脱水性能及其作用机理. 环境科学, 2000, 1(5): 97—100.
- [27] Wang J. S., Liu J. C., Lee D. J. Dual conditioning of sludge utilizing polyampholyte[J]. Journal of Environmental Engineering—Asce, 2005, 131 (12): 1659—1666.

(上接第 56 页)

(2) t 检验结果显示两种分析方法的结果无显著性差异, 说明气相分子法的准确度令人满意; 同样 F 检验结果说明精密度符合要求;

(3) 纳氏试剂分光光度法对显色剂的配制要求高, Hg-Cl_2 的加入量决定着获得显色基团含量的多少, 进而影响方法的灵敏度。但方法未给出 HgCl_2 的确切用量, 需要根据试剂配制过程中的现象加以判断, 经验性强, 因而较难把握。气相分子法所需试剂的配制安全、简便, 并且在样品有颜色干扰和样品数量大时气相分子法操作方便、用时短, 优点更明显。

(4) 在实际操作过程中, 反应液体积在 5 mL 时, 载气流

量在 0.6 L/min 吸收值比较稳定。测定氨氮的反应瓶及容量瓶, 因测定溶液中含有碱性次溴酸钠氧化剂, 使用完毕后, 应使用稀盐酸洗涤一下, 再用清水冲洗, 这样容易洗得干净; 在煮沸过程中要注意使反应瓶受热均匀, 以免暴沸使样品减少而影响样品浓度; 无水高氯酸镁要 10 目, 太细容易吸收水分后结块, 影响气体的通过而使测量结果偏低; 乙醇和盐酸的纯度要好, 最好是优级纯, 以免里面的杂质影响测定结果。

参考文献

- [1] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] HJ/T 195—2005. 水质氨氮的测定, 气相分子吸收光谱法.