

气相分子吸收光谱法测定污水中总氮的研究

苏艳,刁玲玲,魏西会

(青岛市生态环境局城阳分局,山东 青岛 266109)

摘要:总氮是衡量水质标准的重要指标之一,对环境评价和管理具有重要的意义。目前,在常用的总氮分析方法中,气相分子吸收光谱法在分析时长、分析效率、准确度等方面都明显占优势,但是标准《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)的适用范围是地表水、水库、湖泊、江河水中总氮的测定,并未对废水总氮测定的适用性进行说明,所以本文通过对气相分子吸收光谱法测定总氮的标准曲线、检出限、测定下限、准确度、精密性及地表水、地下水、工业废水、生活污水等不同类型实际样品及加标实验分析,对气相分子吸收光谱法测定废水中总氮进行了相关的实验验证。结果表明,该方法在性能指标方面均符合国家相关标准方法要求,能准确的测定各类水体中的总氮,不仅适用于地表水、水库、湖泊、江河水中总氮的测定,也适用于污水中总氮的分析监测。

关键词:气相分子吸收光谱法;污水;总氮的测定;适用性研究

中图分类号:X834

文献标识码:A

文章编号:1008-021X(2022)22-0132-02

DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2022.22.063

Research of Total-Nitrogen Analysis in Waste Water by Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry

Su Yan, Diao Lingling, Wei Xihui

(Chengyang Branch of Qingdao Municipal Bureau of Ecology and Environment, Qingdao 266109, China)

Abstract:Total-nitrogen is one of the important indexes to measure the water quality standard and it is very important for environmental assessment and management. At the moment, in the common analysis methods of total-nitrogen, Gas-phase molecular absorption spectrometry has so many advantages in the analysis time, the best the analysis efficiency, the accuracy and so on. But "Water quality-Determination of total-nitrogen Gas-phase molecular absorption spectrometry" (HJ/T 199—2005) is for surface water, reservoirs, lakes and rivers, not for the waste water. So in this paper, the calibration curve, detection limit, determination lower limit, accuracy and precision of gas phase molecular absorption spectrometry were analyzed, and also the analysis of actual sample and mark-adding experiment of surface water, ground water, industrial waste water and domestic sewage. It turns out the method performance index conforms to the National Standard Method request, and it can accurately determine the total-nitrogen in all kinds of water bodies. It is not only suitable for the determination of total nitrogen in surface water, reservoir, lake and river water, but also suitable for the analysis and monitoring of total nitrogen in sewage.

Key words: gas-phase molecular absorption spectrometry; waste water; determination of total-nitrogen; applicability study

总氮是衡量水体污染程度的重要指标之一,总氮含量主要以每升水体中所含有的氮的毫克数来表示,它主要以无机氮(硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、铵离子等)和有机氮(蛋白质、氨基酸、有机胺等)形式存在于水体中,环境水体中的总氮主要来源于自然水体中微生物的分解、生活污水和工业废水的排入、农业面源污染等,环境水体中的氮磷含量对湖、库、河流等地表水质具有重要的影响,氮磷含量过高会促使水中的微生物大量繁殖、浮游生物和藻类爆发性生长,引起水体的富营养化,富营养化的水体由于表面被各种爆发性藻类所覆盖,不仅影响水体美观,水体中的溶解氧也会急剧减少,导致环境水体中鱼虾等生物体的死亡,进而使得水体污臭不堪。因此,环境中总氮含量的准确测定对环境管理具有很重要的意义^[1]。

要控制地表水水体中总氮的含量,需要从源头把控总氮的达标排放,除来源于农村面源方面的氮肥流失、家禽养殖废水的排入之外,生活污水和工业废水的达标排放也是地表水水体总氮达标的重要因素,所以准确、有效、快速的总氮的测定方法是保障总氮达标排放的关键“利器”。目前水质总氮的分析方法主要有流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法(以下简称流动注射法)、碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(以下简称紫外分光法)、气相分子吸收光谱法(以下简称气相分子法)^[2-5]。

从分析时间和效率上看,流动注射法测定总氮对试剂纯度

及水样纯洁度等要求高,且需要的试剂繁多、配置过程复杂,仪器运行对环境条件要求高,分析效率也不高;紫外分光光度法测定总氮需要先经过高压锅消解,整个消解过程需要几个小时,导致最终的总氮分析时间过长、总氮分析效率过低,遇见稀释倍数不合适的水样,分析时间更是无法保证;气相分子法通过化学反应,利用气液分离将待测成分转化成气体分子,根据气体分子的特征光谱吸收,进行定量检测,在分析时长、分析效率、准确度等方面都明显优于其他两种方法。但从标准的适用范围来看,流动注射法和紫外分光光度法适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总氮的测定,而标准《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)的适用范围是地表水、水库、湖泊、江河水中总氮的测定,并未对工业废水、生活污水总氮测定的适用性进行说明,所以本文通过实验对气相分子法测定废水中总氮进行了相关的实验验证。

1 实验

1.1 实验原理

气相分子吸收光谱仪工作原理:通过化学反应,利用气液分离装置将水溶液中的待测成分转化成气体分子,待测成分从液相转化为气相进入测量系统,气体分子在特征光谱作用下,发生振动和转动对光谱所产生的吸收与被测成分浓度遵循朗伯比尔定律,从而定量测定出被测成分的含量。气相分子吸收

收稿日期:2022-05-18

作者简介:苏艳,女,硕士研究生学历,高级工程师,研究方向:环境监测和环境管理。

光谱仪测定总氮的原理:利用碱性过硫酸钾溶液,经过紫外光催化消解后,水样中氨、铵盐、亚硝酸盐以及大部分有机氮化合物氧化成硝酸盐,然后在 2.5 mol/L 盐酸介质中,70±2 ℃ 温度下,利用三氯化钛将形成的硝酸盐硝还原分解,生成的 NO,利用空气载入吸光管中,在 214 nm 波长处测得的吸光度,根据朗伯比尔定律计算得出总氮的量^[5-6]。

1.2 仪器、试剂与实验方法

实验所需的主要仪器设备及技术参数见表 1。

表 1 总氮测定主要仪器设备及技术参数

主要仪器设备	主要技术参数
AJ-3700 型全自动气相分子吸收光谱仪	空心阴极灯电流:3~5 mA 载气流量:0.5 L/min 工作波长:214.4 nm

实验所需的主要试剂及配置:实验用水,无氨水或新制备的电导率为≤0.7 μS/cm 的去离子水;总氮消解液:称取 1 g 氢氧化钠溶于聚乙烯塑料烧杯中,称取 6 g 过硫酸钾溶于少量水中,称取 2 g 四硼酸钠溶解于水中,混合上述溶液,定容至 200 mL 容量瓶中,使用有效期 7 d。

载流液:450 mL 的盐酸(3 mol/L)、450 mL 三氯化钛、100 mL 无水乙醇混合后充分摇匀或者超声后,静置 2 h。

实验方法及主要步骤参照《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的测定实验

按照《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)^[4]的相关要求,利用总氮标准溶液配制浓度为 0.00,0.20,0.40,1.00,2.00,4.00 mg/L 总氮标准使用液,然后利用 0.00,0.20,0.40,1.00,2.00,4.00 mg/L 总氮标准使用液进行总氮的测定,通过扣除空白吸光度,以仪器的吸光度为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标绘制工作曲线,标准曲线的回归方程为 $y = 0.078 6x - 0.003 1$, $r = 0.999 9$,由此可见,气相分子吸收光谱法测定总氮的标准曲线的相关性很好。

2.2 检出限的测定实验

利用总氮标准溶液,配置浓度为 0.20 mg/L 的测定样品,按照样品分析的全部步骤,对浓度为 0.20 mg/L 的样品进行 7 次平行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[7]的要求进行检出限和测定下限的测定和计算,结果表明,7 次平行测定的平均值为 0.21 mg/L,标准偏差为 0.003 1 mg/L,气相分子吸收光谱法测定总氮的检出限为 0.009 mg/L,测定下限为 0.036 mg/L,气相分子吸收光谱法测定总氮的检出限、测定下限符合监测方法

要求。

2.3 标准样品准确度、精密度实验

选取高、中、低 3 个浓度的总氮标准样品进行 6 次平行实验的总氮测定,总氮标准样品的标准值分别为浓度 1(1.86±0.11 mg/L)、浓度 2(2.78±0.14 mg/L)、浓度 3(3.94±0.24 mg/L),总氮分析实验 6 次平行测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差、相对误差见表 2,由表 2 可以看出,气相分子法对高、中、低 3 个浓度的标准样品的测定结果均值分别为 1.93,2.80,4.04 mg/L,测定结果均在标准值范围内;3 个浓度测定的相对误差分别为 3.76%,0.72%,2.54%,均小于±5%,样品测定准确度符合监测方法要求;3 个浓度测定的相对标准偏差分别为:1.01%,0.81%,0.82%,均小于 5%,气相分子吸收光谱法测定总氮的精密度满足监测方法要求。

表 2 气相分子法测定准确度、精密度测定结果

项目	标准样品		
	浓度 1	浓度 2	浓度 3
6 次测定平均值/(mg·L ⁻¹)	1.93	2.80	4.04
标准偏差/(mg·L ⁻¹)	0.019	0.023	0.033
相对标准偏差 RSD/%	1.01	0.81	0.82
相对误差/%	3.76	0.72	2.54

2.4 实际样品精密度及加标回收实验

实际样品测定实验选取具有代表性的地表水(包括河流和湖库样品)、地下水、工业废水、生活污水 4 类比较常见的实际样品进行实际样品精密度及加标回收实验,各类实际样品的采集、保存、运输、交接、质控等过程严格按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)^[8]、《污水监测技术规范》(HJ 91.1—2019)^[9]、《水质采样技术指导》(HJ 494—2009)^[10]的相关要求进行。

将采集的 4 类共计 7 个实际样品分别进行 6 次平行测定,每一类实际样品随机选取一个实际样品进行加标回收实验,实验样品精密度结果见表 3,样品加标回收实验结果见表 4。结果可以看出 6 次实际样品平行测定的标准偏差分别为 0.045,0.090,0.041,0.046,0.041,0.023,0.048 mg/L;6 次实际样品平行测定的相对标准偏差分别为 1.64%,1.29%,0.18%,1.57%,0.09%,0.49%,0.51%,相对标准偏差均小于 5%;4 类样品的加标回收率分别为 96.5%,99.5%,98.8%,98.8%,均在 95%~105% 范围内,气相分子法测定地表水(包括河流和湖库样品)、地下水、工业废水、生活污水 4 类实际样品的精密度、加标回收率均符合方法要求。

表 3 气相分子法测定总氮实际样品的监测结果

项目	地表水 1	地表水 2	地下水	工业废水 1	工业废水 2	生活污水 1	生活污水 2
6 次测定平均值/(mg·L ⁻¹)	2.72	6.94	22.2	2.90	44.8	4.60	9.56
标准偏差/(mg·L ⁻¹)	0.045	0.090	0.041	0.046	0.041	0.023	0.048
相对标准偏差 RSD/%	1.64	1.29	0.18	1.57	0.09	0.49	0.51

表 4 气相分子法测定总氮实际样品加标回收的监测结果

项目	地表水 1		地下水		工业废水 1		生活污水 1	
	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
6 次测定平均值/(mg·L ⁻¹)	2.72	4.65	22.2	42.1	2.90	10.8	4.60	8.55
加标量/(mg·L ⁻¹)	2		20		8		4	
气相分子法加标回收率/%	96.5		99.5		98.8		98.8	

(下转第 136 页)

表 2 30 mL 盐酸标准溶液与硫化氢溶液反应的量的控制以及现象

移取盐酸的 体积/mL	加入硫化氢 后的质量/g	加入硫化氢 后 pH 值	外观现象	放置后 pH 值	放置后现象	放置后 pH 值
30	0.525 6	5.81	沉淀	6.68	无沉淀	7.37
30	0.544 2	6.01	沉淀	6.88	无沉淀	7.86
30	0.587 6	7.09	无沉淀		无沉淀	

在盐酸过量时,会生成沉淀。那沉淀为什么?根据实验室测定此沉淀为硫沉淀。实验室将生成含有沉淀的溶液进行水浴挥发,挥发温度为 80 ℃,赶尽硫化氢。蒸干后,用纯水溶解,定容于 100 mL 溶液中,使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其中硫的含量,确实存在。

(2) 硫化氢测定中,指示剂多种混合,不干扰的实验:称取 10 g 样品,加入水,加入 15 mL 氯化钡,摇匀,放置 10 min,定容、过滤、移取(此实验样品中加入茜素黄 GG-百里香酚蓝指示剂,溶液已呈蓝色,即不含硫化氢)。

实验 1:不加茜素黄 GG-百里香酚蓝指示剂,加入甲醛溶液,加酚酞指示剂,用盐酸标准溶液滴定至红色消失体积为 V_1 (25.55 mL)。再加入溴甲酚绿-甲基红指示剂,用盐酸标准溶液滴定至暗红色 V_1' (0.25 mL)。

实验 2:加入茜素黄 GG-百里香酚蓝指示剂,加入甲醛溶液,不加酚酞指示剂,用盐酸标准溶液滴定至蓝色消失,体积 V_2 (25.50 mL)。再加入溴甲酚绿-甲基红指示剂,用盐酸标准溶液滴定至暗红色 V_2' (0.35 mL)。(茜素黄 GG-百里香酚蓝的 pH 值 > 9.8 为绿色, < 9.8 为蓝色, 8 以下为黄色)

实验 3:正常滴定,加茜素黄 GG-百里香酚蓝指示剂,加入甲醛溶液,加酚酞指示剂,用盐酸标准溶液滴定至红色消失体积为 V_3 (25.60 mL),再加入溴甲酚绿-甲基红指示剂,用盐酸标准溶液滴定至暗红色 V_3' (0.25 mL)。

表 3 加入不同指示剂指示颜色变化,消耗盐酸的体积

	$V_{1,2,3}$ 消耗盐酸 体积/mL	加入溴甲酚绿 $V_{1,2,3}'$, 消耗盐酸体积/mL
实验 1	25.55	0.25
实验 2	25.50	0.35
实验 3	25.60	0.25

表 3 为加入不同指示剂指示颜色变化,消耗盐酸的体积,根据实验,发现指示剂是可以进行多种混合的。

参考文献

- [1] 段晓堂.液碱吸收法处理硫化氢废气[J].安徽化工,1998(6):30-31+35.
- [2] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.工业硫化氢钠:GB/T 23937—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.工业硫化钠:GB 10500—2009[S].北京:中国标准出版社,2010.

(本文文献格式:栾海光,倪誉晏.对硫化氢废气吸收液中硫化钠、硫化氢、氢氧化钠的实验室连测[J].山东化工,2022,51(22):134-136.)

(上接第 133 页)

3 结论

由以上实验,可以看出利用气相分子吸收光谱法测定总氮,标准曲线的回归方程为 $y = 0.078 6x - 0.003 1$,标准曲线相关性系数为 0.999 9,标准曲线的相关性很好。标准曲线的相关性良好;测定总氮的检出限为 0.009 mg/L,测定下限为 0.036 mg/L,检出限、测定下限符合监测方法要求;选取高、中、低 3 个浓度的总氮标准样品进行 6 次平行实验的总氮测定,测定结果均值均在标准值范围内,3 个浓度测定的相对误差均小于 ±5%,相对标准偏差均小于 5%,标准样品测定准确度、精密度满足监测方法要求;选取具有代表性的地表水(包括河流和湖库样品)、地下水、工业废水、生活污水 4 类实际样品进行实际样品精密度及加标回收实验,6 次平行性实验相对标准偏差均小于 5%,4 类样品的加标回收率均在 95%~105% 范围内,实际样品测定的精密度、加标回收率均符合方法要求。

利用气相分子吸收光谱法测定总氮的方法性能指标(标准曲线相关性、检出限和测定下限、准确度、精密度)方面均符合国家相关标准方法要求且气相分子法测定废水实际样品的精密度、加标回收率均符合方法要求。由此看出,从方法性能指标方面看,气相分子吸收光谱法适用于工业废水、生活污水中总氮的分析监测。

除此之外,利用气相分子吸收光谱法进行废水总氮的测定,不仅能大大节省了样品的前处理时间,缩短总氮的分析时间,而且气相分子吸收光谱法对总氮测定的准确度和精密度也很高,能够保障废水总氮分析的准确率。而且利用气相色谱仪比较容易实现样品的批量化实验分析,仪器配置的自动进样设备,还可以充分利用夜间或者休息时间进行样品的实验分析,或者在上机监测的过程中同步其他实验分析,不仅节省了人力,也大大提升了水质总氮样品的分析效率,对实验室总氮分析提供了广阔前景。

参考文献

- [1] 孙震.气相分子吸收光谱法测定水中总氮存在的问题及改良[J].科技与创新,2021(13):149-150.
- [2] 王勇.水质总氮测定方法的验证[J].绿色科技,2018(24):69-71.
- [3] 中华人民共和国环境保护部.水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法:HJ 668—2013[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [4] 中华人民共和国环境保护部.水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 636—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [5] 中华人民共和国环境保护部.水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 199—2005[S].北京:中国环境科学出版社,2005.
- [6] 中华人民共和国环境保护部.水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 198—2005[S].北京:中国环境科学出版社,2005.
- [7] 中华人民共和国环境保护部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S].北京:中国环境科学出版社,2021.
- [8] 中华人民共和国环境保护部.地表水和污水监测技术规范:HJ /T 91—2002[S].北京:中国环境科学出版社,2005.
- [9] 中华人民共和国环境保护部.污水监测技术规范:HJ 91.1—2019[S].北京:中国环境出版集团,2020.
- [10] 中华人民共和国环境保护部.水质采样技术指导:HJ 494—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.

(本文文献格式:苏艳,刁玲玲,魏西会.气相分子吸收光谱法测定污水中总氮的研究[J].山东化工,2022,51(22):132-133+136.)