

文章编号:1000-1735(2007)04-0488-03

# 污水氨氮测定中蒸馏法预处理研究

王屹

(大连市环境监测中心 中心分析室,辽宁 大连 116023)

**摘要:**目前广泛应用的污水中氨氮的测定方法是纳氏试剂法,但污水中的色度、浊度、硫化物、 $\text{Fe}^{3+}$ 及水样的酸、碱性均影响测定。纳氏试剂法以硼酸作吸收液进行蒸馏处理。在实际测定中,效果并不理想,测定结果偏低 44%,远远超出误差允许范围,严重影响了测定结果的可靠性和权威性。本文提出了以纯水作吸收液的改进预处理方法,经标准样品测定,标准曲线的相关系数为 0.999 3,相对标准偏差为 1.6%,标准样品测定结果在误差允许范围内。经实际样品测定,具有数据稳定,结果可靠等优点。该方法操作简便,易于在污水氨氮的测定中进行推广。

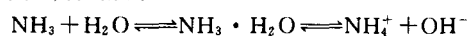
**关键词:**纳氏试剂法;氨氮;蒸馏法;污水;预处理

**中图分类号:**O661;O69 **文献标识码:**A

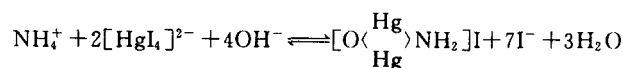
污水中氨氮的测定是污水检测的重要指标<sup>[1-2]</sup>。常规测定方法有纳氏试剂法、气相分子吸收法、电极法等,目前广泛应用的是纳氏试剂法。污水色度、浊度、硫化物、 $\text{Fe}^{3+}$ 等干扰将直接影响比色结果。根据文献[1]所述,排除的一种方法是采用絮凝沉淀法,加入  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  消除颜色和浊度干扰,但该方法使存在于悬浮颗粒中的氨氮因加入  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  而损失,使水样氨氮含量大大降低,因而影响检测结果。蒸馏法可以有效去除各种干扰,以 50 mL 硼酸为吸收液,蒸馏 250 mL 水样,待馏出液收集到 200 mL 后取下,定容至 250 mL 进行测定。在实际测定中,蒸馏法虽然可以去除各种干扰,但硼酸吸收氨氮的效果并不理想,导致测量结果偏低很多。针对蒸馏法测量污水中氨氮偏低的问题,本文提出了去掉硼酸吸收液,利用纯水进行蒸馏的改进蒸馏法。通过标准曲线的制作,标准样品的测定、实际样品的比对测定,改进蒸馏法对标准样品测定其相对标准偏差为 1.6%,标准曲线的相关系数为 0.999 3,测量精确度高,测量数据稳定,结果可靠,易于在污水氨氮的测定中推广使用。

## 1 原理

污水中氨氮在弱碱性环境中进行蒸馏,将水样中的氨氮通过冷凝作用以水溶性  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$  回收,用酒石酸钾钠掩蔽水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等金属离子的干扰,馏出液中:



水合的  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$  与纳氏试剂反应<sup>[3]</sup>:



生成黄棕色配合物碘化氨基氧二汞(I),该配合物的色度与氨氮含量成正比,在 420 nm 处有最大吸收。

## 2 仪器与试剂

721 型分光光度计;500 mL 蒸馏烧瓶及回流装置;50 mL 具塞比色管。

氨氮标准使用液(10.0 mg/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ );酒石酸钾钠(500 g/L  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ );氧化镁(经 500 °C 烘干以驱除碳酸盐);溴百里酚蓝(0.5 g/L);硼酸(20 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ );纳氏试剂(15 g  $\text{KOH}$ ,5 g  $\text{KI}$ ,2.5 g  $\text{HgCl}_2$  的 100 mL 混合上清液)。以上所用试剂均为分析纯,水样稀释和试剂配制均为无氨水。

## 3 实验及结果

### 3.1 蒸馏法氨氮标准曲线的绘制

分别取不同体积的 10.0 mg/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  标准液加入具塞比色管,定容至 50 mL 后移入蒸馏烧瓶,用 10 mL 纯水清洗比色管,再移入蒸馏烧瓶,往蒸馏烧瓶中加入几滴溴百里酚蓝、约 0.3 g  $\text{MgO}$  使水样变成微蓝色,加塞进行蒸馏。用干燥洁

收稿日期:2007-09-10

作者简介:王屹(1969-),女,辽宁大连人,大连市环境监测中心工程师。

净的 50 mL 比色管收集 50 mL 馏出液,再向比色管依次加入 1.0 mL 酒石酸钾钠和 1.5 mL 纳氏试剂,具塞摇匀,15 min 后用 2 cm 比色皿、420 nm 处进行比色,以纯水试剂空白为参比,测量吸光度(A),扣除空白后绘制标准曲线.数据见表 1,标准曲线的回归方程为  $y = 0.0072x + 0.0022$  相关系数为 0.9993.

3.2 标准样品测定

标准样品为国家环保局标准样研究所监制,编号 200527.移取该标准样品 10.0 mL 加入容量瓶,定容至 250 mL,此时的标准值为  $(1.84 \pm 0.07)$  mg/L.本次是采用两种方法进行比对,方法 1 是按文献[1]氨氮测定中以 50 mL 硼酸为吸收液,蒸馏 250 mL 水样,待馏出液收集到 200 mL 后取下,定容至 250 mL 进行测定.方法 2 是改进的蒸馏法,将 50 mL 水样加 10 mL 纯水进行蒸馏,收集馏出液 50 mL 进行测定.两种方法蒸馏时加入蒸馏烧瓶内的试剂和比色所加显色剂等条件均与标准曲线测定步骤相同.测定数据见表 2.

表 1 蒸馏法标准曲线的绘制数据

样品	NH <sub>4</sub> Cl 标准使用液		吸光度/	扣除空白后
	10.0 mg/L		A	吸光度/ A-A <sub>0</sub>
	V/ mL	M/ μg		
1	0.00	0.50	0.017	0.000
2	0.50	5.00	0.052	0.035
3	1.00	10.0	0.087	0.070
4	2.00	20.0	0.168	0.151
5	3.00	30.0	0.243	0.226
6	4.00	40.0	0.381	0.364
7	5.00	50.0	0.522	0.505

表 2 标准样品测定

样品	馏出液		吸光度/		A - A <sub>0</sub>		测量结果/	
	取样量/ mL		A		方法 1		方法 2	
	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2
1	25.0	25.0	0.201	0.354	0.184	0.337	1.01	1.87
2	25.0	25.0	0.209	0.356	0.192	0.339	1.05	1.87
3	25.0	25.0	0.207	0.356	0.190	0.339	1.04	1.87

注:方法 1: H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> 做吸收剂;方法 2: H<sub>2</sub>O 做吸收剂. A - A<sub>0</sub> 为扣除空白后吸光度.

由表 2 可知,两种方法对同一标准样品在相同条件下测定,测得结果不同.方法 1 测得标准样品的平均值为 1.03 mg/L,明显低于标准值,相对标准偏差为 44%.方法 2 测得标准样品的平均值为 1.87 mg/L,稍高于标准值,相对标准偏差为 1.6%,测得标准样品与标准值相符合的较好.方法 1 测得值约为方法 2 测得值的 45%.

3.3 实际样品测定

实际样品是以污水处理厂的入口污水、出口排放水共 6 个样品为例进行测定,每个样品均测平行双样,也采用以上两种方法进行比对,结果见表 3.

表 3 实际样品测定

样品	馏出液取样量/ mL		吸光度/ A		A - A <sub>0</sub>		测定值/ (mg · L <sup>-1</sup> )				测定结果比/ %					
	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2				
	1	1.0	1.0	0.112	0.103	0.211	0.209	0.096	0.087	0.195	0.193	13.0	11.8	26.8	26.5	48.5
2	2.0	2.0	0.116	0.120	0.161	0.163	0.100	0.104	0.145	0.146	6.79	7.07	9.92	10.1	68.4	70
3	50.0	50.0	0.043	0.050	0.091	0.094	0.027	0.034	0.075	0.078	0.07	0.09	0.20	0.21	35	42.8
4	5.0	5.0	0.171	0.168	0.298	0.300	0.155	0.152	0.282	0.284	4.24	4.16	7.77	7.83	54.6	53.1
5	50.0	50.0	0.068	0.075	0.115	0.116	0.052	0.059	0.099	0.100	0.14	0.16	0.27	0.27	51.9	59.3
6	50.0	50.0	0.100	0.094	0.126	0.127	0.084	0.078	0.110	0.111	0.23	0.21	0.299	0.300	76.9	70

注:方法 1 H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> 做吸收剂;方法 2 H<sub>2</sub>O 做吸收剂. A - A<sub>0</sub> 扣除空白后吸光度.

由表 3 可知,对同一样品,在相同条件下测定,用两种方法测得结果不同.例如:方法 1 测样品 1 的值,明显低于方法 2 测样品 1 的值,方法 1 测得数值分别是方法 2 测得数值的 48.5%和 44.5%.这一结果与表 2 中方法 1 测得标准样数值约为方法 2 测得值的 45%基本相符.其它五种样品的测定结果也都显示出类似的特性.总之,对同一样品,在相同条件下测定的结果,用方法 1 比方法 2 偏低,可以认为方法 2 测定的结果与实际值比较接近.

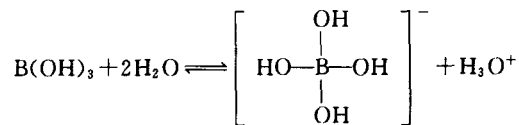
4 结果讨论

(1)通过采用 H<sub>2</sub>O 做吸收剂的改进蒸馏法进行水样预处理,不论是标准曲线的测定还是标准样品测定,均得到很好的效果,数据稳定、准确,曲线相关系数 0.9993,达到相关系数精度要求,截距小于 0.005.相对标准偏差为 1.6%,标准样品测定结果在误差允许范围内.同时 H<sub>2</sub>O 做吸收剂的改进蒸馏法在进行水样预处理时,在蒸馏时加 10 mL 纯水,是为了防止蒸馏时烧干蒸馏瓶.蒸馏 50 mL 水样,收集 50 mL 馏出液,样品氨氮含量损失很小,因而对测定结果影响甚微.

(2) 根据文献[1]氨氮测定中蒸馏法,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  做吸收剂蒸馏法测得的标准样偏低, 低于标准值达 44%, 远远超出误差允许范围.

硼酸做吸收剂, 测得结果偏低的主要原因<sup>[4]</sup>:

其一.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  是一元弱酸:



$K_a = 6 \times 10^{-10}$ , 酸性不如  $\text{H}_2\text{O}$  强.  $\text{NH}_3$  作为路易斯碱(Lewis base)和  $\text{H}_2\text{O}$  所提供的质子发生:



$K = 1.8 \times 10^{-5}$ . 所以,  $\text{NH}_3$  较易转化为离子, 更利于测定.

其二. 由于  $\text{H}_3\text{BO}_3$  具有缺电子性质,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  均为路易斯碱,  $\text{NH}_3$  的碱性强, 更易与其配位, 从而受到束缚. 因而在一般情况下,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  做吸收剂测得值偏低很多, 会出现远低于实际值的情况, 因而硼酸做吸收剂的方法在实际测定中的应用尚待商榷.

(3) 通过实际样品测定, 以水吸收剂的蒸馏法不仅能很好地消除水中的色度、浊度、硫化物、 $\text{Fe}^{3+}$  对水样的干扰, 还可将存在于颗粒物中的氨氮释放出来, 更客观、准确地反映了水中氨氮含量. 通过平行样测定, 其数据稳定, 平行性好. 同时改进蒸馏法具有取样少, 操作简便等优点, 易于在污水氨氮的测定中推广.

#### 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 276-285.
- [2] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 72-75.
- [3] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 1992: 601-604, 812-813.
- [4] 拉戈斯基 J J. 现代无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984: 297-298.

## Pretreatment of distillation in measurement of ammonia nitrogen in waste water

WANG Yi

(Central Analysis Laboratory, Environmental Monitoring Center of Dalian, Dalian 116023, China)

Abstract: Nessler's reagent colorimetric method is widely used in measurement of ammonia nitrogen in waste water. Many factors influence the accuracy of determination, such as chromaticity, turbidity, sulfide,  $\text{Fe}^{3+}$  ions, the basicity and the acidity of the water sample. Boric acid is used as absorbent in the pretreatment in Nessler's reagent. But in practice, the result is much lower from the true value, even 44% lower. In this paper, a new modified pretreatment method with pure water as absorbent is presented. Through the standard measurement, the correlation coefficient of the standard curve is 0.9993, the relative standard deviation is 1.6%, and the accuracy is also acceptable. And the real sample tests show that the data from the modified method measurement are stable and reliable, indicating that this handy method can be easily applied to analyze ammonia nitrogen in waste water.

Key words: Nessler's reagent colorimetric method; ammonia nitrogen; distillation; waste water; pretreatment