

水体氨氮测定中使用臭氧消除亚硝酸盐氮影响的研究

李 捷¹ 路 杰²

(1. 常德市环境监测站 常德 415000 2. 津市环境保护监测站 津市 415400)

摘 要: 水体中氨氮的含量是反映水质状况的重要指标,为了消除水体氨氮测定时亚硝酸盐氮对测量结果的影响,本文提出了新的方法-臭氧氧化法。采用臭氧氧化前处理方法与目前常规使用的氨氮扣除亚硝酸盐氮方法相比,测量结果更加稳定可靠,基本不受水体中原有亚硝酸盐氮的影响。臭氧氧化前处理测定氨氮方法具有更高的准确度与精密度,其相对标准偏差小于或等于 1.109%,相对误差小于或等于 1.84%。

关键词: 氨氮 亚硝酸盐氮 气相分子吸收光谱 臭氧氧化

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2017.05.024

Study on deducting nitrite-nitrogen in water ammonia nitrogen detection using ozone oxidation. Li Jie¹, Lu Jie² (1. Changde Environmental Monitoring, Changde 415000, China; 2. Jinshi Environmental Monitoring, Jinshi 415400, China)

Abstract: The ammonia nitrogen content in water is an important indicator of water quality. In order to eliminate the interference of nitrite nitrogen on the determination of ammonia nitrogen, a new ozone oxidation method was put forward in this paper. Compared with the conventional method, this method is more stable and reliable, and not affected by nitrite nitrogen in water. The ozone oxidation method has higher precision and accuracy, and the relative standard deviation is $\leq 1.109\%$, and the relative error is $\leq 1.84\%$.

Key words: ammonia nitrogen; nitrite-nitrogen; gas-phase molecular absorption spectrometry; ozone oxidation

氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)以游离氨(NH_3)或铵盐(NH_4^+)的形式存在于水中^[1],水中的氨氮主要来源于生活污水中含氮有机物的初始污染,受微生物作用,可分解成亚硝酸盐氮,当水中的亚硝酸盐氮过高,饮用此水将和蛋白质结合形成亚硝胺,是一种强致癌物质,长期饮用对身体极为不利^[2]。水体中氨氮的测定及控制是环境监测部门和水资源利用及保护工作中的一个常规工作,要求对水体中的氨氮进行定期监测以确保水质达标。目前国标中对氨氮的测定方法有纳氏试剂光度法^[3]、水杨酸-次氯酸盐光度法^[4]、次溴酸钠氧化光度法^[5]、气相分子吸收光谱法^[6]等。

气相分子吸收光谱法测定水体中氨氮的原理为:加入次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐氧化成亚硝酸盐氮,在酸性介质中加入乙醇将反应生成的亚硝酸盐氮迅速分解,生成二氧化氮(NO_2)气体,利用载气将其载入气相分子吸收光谱仪中,测定其在

214.7nm 波长产生的吸光度,该吸光度与亚硝酸盐氮的浓度符合朗伯-比尔定律,从而推测出氨氮的含量。

相较其他方法,气相分子吸收光谱法的特点是将被测组分直接从液相转入气相,因此避免了复杂的化学分离前处理过程,且该法具有试剂安全、分析速度快、抗水样颜色和混浊的干扰能力强等优点^[7]。但是水体中原有亚硝酸盐氮的含量严重影响氨氮检测结果的准确性,需要消除水体中原有亚硝酸盐氮的干扰^[8]。本实验利用臭氧的氧化性能够将亚硝酸盐氮氧化成硝酸盐氮而对氨氮无影响的特点,研究了测定水体氨氮时,臭氧前处理-气相分子吸收法和气相分子吸收-扣除法分别消除水体中原有亚硝酸盐氮干扰的效果,完善了气相分子吸收光谱法测定水体中氨氮含量的技术。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

AJ-3000Plus 气相分子吸收光谱仪(配自动进样器及自动稀释仪,上海安杰环保科技股份有限公司),波长:214.7nm;测量方式:峰面积。

臭氧发生器(深圳市飞立电器科技有限公司),气流量:0.6 L/min。

1.2 试验试剂

实验所采用试剂均为分析纯试剂。

盐酸-乙醇混合溶液:6 mol/L 的盐酸和无水乙醇按 85:15 混合。

溴酸钾-溴化钾氧化剂贮备液:称取 2.81g 溴酸钾和 20.0 g 溴化钾溶于无氨蒸馏水中定容至 500 mL。配好后可以长期使用。

次溴酸盐氧化剂:吸取溴酸钾-溴化钾氧化剂贮备溶液 3 mL 于棕色瓶中,加入 100 mL 纯净水,然后加入 6 mL 6 mol/L 的盐酸,迅速盖上瓶盖,混匀,置于暗处 5 min,加入 100 mL 40 %氢氧化钠溶液,混匀。此溶液在室温可以稳定使用 2 天,最好临用前配置。

氨氮标准品(1000 mg/L,唯一标识 157015-1)和亚硝酸盐氮标准品(1000 mg/L,唯一标识 155103)均由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。

1.3 氨氮标准曲线的制作

准确配置 2mg/L 浓度的氨氮标准液,置于进样盘标准品位置上。选择标准曲线测定的标准液浓度分别为 0、0.05、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L,测定时设备自动将标准液稀释到相应浓度,以空白校正后的吸光值作为纵坐标,相对应的氨氮标准液浓度为横坐标,制作标准曲线。

1.4 臭氧前处理-气相分子吸收法与气相分子吸收-扣除法的对比

配制不同浓度比例的亚硝酸盐氮和氨氮的混合标准液,分别对样品进行臭氧通气前处理后气相分子吸收光谱仪测量和气相分子吸收光谱仪扣除法直接测量。

臭氧法:对水体先进行臭氧处理,将水体中的亚硝酸盐氮氧化成在次溴酸盐氧化剂中不产生化学反应,对氨氮测量不产生影响的硝酸盐氮,然后采用加入次溴酸盐氧化剂氧化氨氮成为亚硝酸盐

氮,再加入盐酸-乙醇混合溶液与亚硝酸盐氮反应,测量产生的二氧化氮气体的光吸收,直接得出水体中氨氮的含量。

扣除法:测量时采用两步法测量,方法如下:第一步,取适量水样,仅加入盐酸-乙醇混合溶液,与水体中原有亚硝酸盐氮进行反应,测量产生的二氧化氮气体的光吸收,计算出水体中原有亚硝酸盐氮的含量;第二步,取适量水样,先加入次溴酸盐氧化剂,将水体中氨氮氧化成亚硝酸盐氮,再加入盐酸-乙醇混合溶液,与水体中原有亚硝酸盐氮和氨氮氧化成的亚硝酸盐氮共同反应,测量产生的二氧化氮气体的光吸收,计算出水体中亚硝酸盐氮和氨氮的总和。最后对两组数据进行扣减,从而得出水体中氨氮的含量。

2 结果与讨论

2.1 氨氮标准曲线的制作

由图 1 可见,氨氮的标准曲线的线性相关系数达到了 0.9999,说明在氨氮浓度小于 2mg/L 时,吸光度与氨氮浓度之间具有良好的线性关系,完全能满足试验测试的要求。

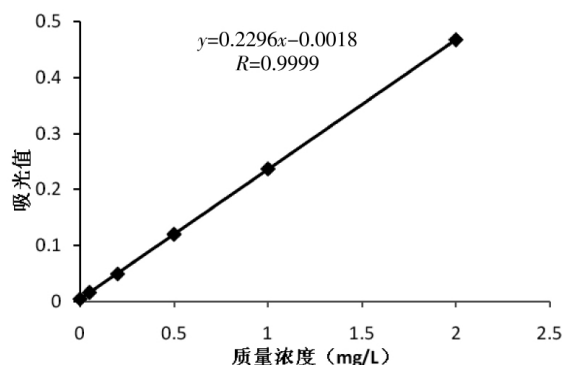


图 1 氨氮标准曲线

2.2 臭氧通入时长对不同浓度亚硝酸盐氮氧化成硝酸盐氮的影响

臭氧发生器以 0.6 L/min 的固定流量对水样进行通气氧化处理,分别设定通气时长为 1 min、2 min、3 min 测量水样中不同浓度亚硝酸盐氮的气相分子吸收法的吸光度值。

随着臭氧的通入,亚硝酸盐氮会被逐渐氧化成硝酸盐氮,在气相分子吸收光谱仪中进行亚硝酸盐氮的检测时,吸光度将会逐渐降低,当吸光度接近 0 时,证明亚硝酸盐氮被完全氧化成硝酸盐氮,不再

产生 NO_2 气体。通过实验,发现亚硝酸盐氮浓度越高,氧化其所需通入臭氧的时间越长。浓度 $\leq 2\text{mg/L}$ 的亚硝酸盐氮的氧化速度快,2 min 内即可完成氧

化;浓度达到 5 mg/L 左右时亚硝酸盐氮的氧化速度较慢,需 3 min 才可以完全氧化(表 1)。

表 1 臭氧通入时长对不同浓度亚硝酸盐氮测量吸光度的影响

浓度(mg/L)	臭氧通入时长的吸光度值(Abs)			
	0min	1min	2min	3min
1.0	0.2465	0.0095	0.0004	0.0005
2.0	0.4931	0.2951	0.0004	0.0005
5.0	1.2325	1.0543	0.7552	0.0004

2.3 臭氧前处理-气相分子吸收法与气相分子吸收-扣除法两种方法的对比

配制不同浓度的亚硝酸盐氮和氨氮的混合溶

液,每个混合溶液重复测定 7 次,分别求出其均值与相对标准偏差,结果见表 2。

表 2 两种方法的对比

混合样品 (氨氮+亚硝酸盐氮,mg/L)	臭氧前处理-气相分子吸收法		气相分子吸收-扣除法	
	氨氮平均值 (mg/L)	氨氮 RSD (%)	氨氮平均值 (mg/L)	氨氮 RSD (%)
1.0+0	0.9954	0.899	0.9983	0.966
1.0+0.1	0.9962	0.593	0.9857	1.205
1.0+0.5	1.0068	0.794	0.9735	1.093
1.0+1.0	0.9816	0.859	0.9523	1.327
1.0+2.0	0.9937	1.109	0.9259	1.583
1.0+5.0	0.9846	1.071	0.8325	2.517
0.1+2.0	0.1013	0.833	未测出	无

从表 2 可以看出,在无亚硝酸盐氮干扰的水样中,两种方法均有较好的准确度与精密度,随着水样中亚硝酸盐氮含量的提高,采用臭氧前处理-气相分子吸收法测定水体中氨氮的含量,其测定结果基本不受水体中亚硝酸盐氮的影响,其测量均值与实际浓度接近,最大相对偏差为 1.84%,相对标准偏差范围在 0.593%~1.109%之间;

而采用气相分子吸收-扣除法需要经过两次测定,最终水体中氨氮的含量难以避免会收到初次测定亚硝酸盐氮含量的影响,难以保证其稳定性与可靠性。氨氮测量均值随着亚硝酸盐氮含量的提高逐渐降低,尤其在水体中氨氮含量远低于亚硝酸盐氮含量时,氨氮测量结果偏差巨大,甚至无法有效检测出其实际浓度,相对标准偏差范围在 0.966%

~2.517%之间。

结果表明,臭氧前处理-气相分子吸收法测定水体中氨氮相对于扣除法可以更加有效排除水体中原有亚硝酸盐氮对氨氮测定的干扰,这种方法具有更佳的准确度与精密度。

3 结论

采用气相分子吸收光谱法测定水体中氨氮含量时,为了消除水样中原有亚硝酸盐氮的干扰,本文提出了一种有效的改进方法-臭氧氧化法,该方法具有如下优点:

(1)完全消除水体中原有亚硝酸盐氮的干扰,提高了方法的测量可靠性。

(2)臭氧氧化法不需要扣除法所需的二次测

定,节约了试剂,提高了工作效率。

(3)待测样品测定前,经通入臭氧,还可消除水体中部分复杂成分对实验结果的影响。因此,该法尤其适用于成分复杂、带有明显异味的水样。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法(4)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [2] 章维维, 潘腊青, 周嫻. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, (10): 1474-1475.
- [3] HJ 535—2009, 水质氨氮的测定/纳氏试剂分光光度法[S].
- [4] HJ 536—2009, 水质氨氮的测定/水杨酸分光光度法[S].
- [5] GB12763. 4—91, 海洋调查规范/海水化学要素观测[S].
- [6] HJ 195—2009, 水质氨氮的测定/气相分子吸收光谱法[S].
- [7] 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J]. 宝钢技术, 1996, (1): 49-52.
- [8] 孙庆. 水质监测中氨氮测定的影响因素分析[J]. 资源节约与环保, 2015, (12): 65.

收稿日期: 2017-02-28



作者简介: 李捷, 女, 1976 年出生, 副高级工程师, 主要从事环境监测工作, E-mail: 410531105@qq.com。