

水和废水中总氮测定有关问题探讨

福建省环境监测中心站 高一平 骆耀仙

[摘要] 对总氮分析中空白值偏高、总氮值大于氨氮、试剂要求等问题进行实验对比, 提出解决方法。

[关键词] 总氮 吸光度 消解

总氮是水中无机氮(含氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮)和有机氮的总称, 是判断饮用水、水源水、地表水污染程度的重要指标之一。目前测定的标准分析方法是碱性过硫酸钾消解、紫外分光光度法^[1]。该法虽然步骤较为简单, 但实验所用实验用水、器皿、试剂纯度、保存时间要求苛刻, 任何一处环节出现偏差, 都会对测定结果产生影响。本文对此通过实验, 对这些影响因素作一探讨, 提出相应解决方法。

1 空白值偏高

GB11894-89 分析方法要求当测定在检测限时, 必须控制空白实验吸光度 A_0 不能超过 0.03, 但实际操作中会出现空白值 A_0 大于 0.03。有文献报道^[2]消解中升温至 120℃~124℃, 保持 45 分钟以上, 碱性过硫酸钾分解完全, 吸光值降至最低水平。比较 2 组数据, 第一组, 在同一压力下(1.1 kg/cm²), 蒸馏水、无氨水于同一压力锅内消解 30 分钟和 60 分钟, 测定空白值吸光度, 见表 1; 第二组, 纯净水于不同压力锅 30 分钟消解, 测定空白值吸光度, 见表 2。

表 1 比较不同消解时间空白值

消解时间	空白水样	空白平行样吸光度				
30 分钟	新制蒸馏水	0.082	0.072	0.071	0.062	0.069
	纯净水	0.052	0.078	0.073	0.053	0.060
60 分钟	新制蒸馏水	0.065	0.070	0.055	0.053	0.066
	纯净水	0.050	0.058	0.061	0.046	0.049

表 2 不同压力锅 30 分钟消解空白值

消解时间	压力锅	纯净水空白平行样吸光度				
30 分钟	手提高压锅	0.052	0.078	0.073	0.053	0.060
	自动高压锅	0.026	0.025	0.018	0.020	0.019

表 1 数据表明, 无论是纯净水还是新制蒸馏水空白值 30 分钟吸光度大于 60 分钟, 但 2 种消解时间的空白值都大于 0.03, 不符合要求。从表 2 数据来看, 同一纯净水经 30 分钟消解, 用自动高压锅消解的空白值远远小于手提高压锅, 而且自动高压锅空白值都小于 0.03, 符合要求。很显然问题出在高压锅上, 手提高压锅使用温度和压力表显示不一致, 造

成过硫酸钾在消解过程中没有完全分解, 最终导致空白值偏高。因此压力锅要定期校验, 确保压力锅使用温度与压力表一致。

2 氨氮高于总氮的水样

当水样中总氮浓度较高时, 并且氮主要来自氨氮, 在测定总氮时, 不当操作会导致氮的损失, 使测定结果氨氮大于总氮, 见表 3。

表 3 皮革厂污水氨氮与总氮测试结果

	皮革厂-1	皮革厂-2	皮革厂-4	皮革厂-5	皮革厂-6
氨氮(mg/L)	1.25	2.52	117.5	48.02	53.87
总氮(mg/L) 第一次分析	1.99	6.48	94.0	39.1	47.4
总氮(mg/L) 第二次分析	/	/	165	54.4	61.4
氨氮/总氮	0.62	0.39	0.71	0.88	0.88

表 3 中皮革厂-4~皮革厂-6 污水总氮值很高, 氨氮占总氮 70%以上。第一次分析采用具塞比色管, 总氮测定值小于氨氮; 第二次换旋盖比色管, 总氮测定值大于氨氮, 分析原因主要是比色管与塞子不配套或是比色管使用较久, 出现磨损、隙缝。高浓度氨氮的水样在碱性介质中, 经高温高压, 氨气蒸发散逸, 导致测定结果偏低。

有文章报道可将水样消解 30min 后马上放气, 趁热将水样管多次摇匀, 使气相中的氮气被热的过硫酸钾消解转变为硝酸氮; 或用双管消解水样^[3], 经过试验, 上述两种方法解决氮的损失效果不佳。

对于高浓度氨氮水样的总氮分析, 可以改用旋盖比色管, 同时将水样稀释消解, 能够减少氮的损失。将氨氮标准样浓度约为 7.17mg/L, 分别采用具塞比色管和旋盖比色管测定总氮, 测定结果见表 4。

表 4 不同比色管总氮测定结果

比色管	平行测定值 (mg/L)					相对误差 (%)
具塞比色管	6.99	7.03	6.97	6.96	7.07	-2.4
旋盖比色管	6.99	7.13	7.21	7.10	7.15	-0.8

从表 4 实验结果可以看出,旋盖比色管相对误差小于具塞比色管,由此可见旋盖比色管密闭性好于具塞比色管。

对于高浓度氨氮水样除用旋盖比色管外,还需稀释后消解,表 5 测定结果表明,当水样中氨氮浓度较高时,直接取样测定总氮,氮在消解过程中会损失,且浓度越高,损失越多。将水样稀释到氨氮浓度 7.5mg/L 以下,再消解测定总氮,可以得到较为满意的测定结果。

表 5 比较高浓度氨氮水样总氮测定

氨氮 (mg/L)	总氮平行测定值 (mg/L)					相对误差 (%)
7.17	6.99	7.13	7.21	7.10	7.15	-0.8
14.4	9.50	9.44	11.0	9.18	10.2	-31

3 过硫酸钾试剂配制和存放时间

过硫酸钾溶解速度慢,常常需要加热溶解。然而在 60℃ 温度以上,过硫酸钾会分解成硫酸氢钾和原子态氧,因此,采用加热溶解过硫酸钾时,温度要控制在 60℃ 以下,防止过硫酸钾分解失效。此外,碱性过硫酸钾配制时,为了防止氢氧化钠溶解时放热使溶液温度升高引起局部过硫酸钾失效,最好分别溶解过硫酸钾和氢氧化钠,最后将 2 种试剂混合。过硫酸钾作为氧化剂,其配制后存放时间不同,对样品测定影响较大。使用当天配制和放置 1 天、2 天、5 天、7 天的 5% 碱性过硫酸钾消解总氮标准样品(浓度为 1.14±0.14mg/L),

测定结果见表 6。

表 6 碱性过硫酸钾放置时间对样品测定影响

时间 (d)	总氮标样测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
当天	1.16	1.8
1	1.12	1.8
2	1.03	9.6
5	0.98	14
7	0.96	16

表 6 测定结果,用当天、放置 1 天、2 天的碱性过硫酸钾消解,测定值均在允许范围内,放置 5 天和 7 天的碱性过硫酸钾,总氮测定值超出允许范围内,碱性过硫酸钾配制后存放时间越长,样品测定值越低。因此,配制好的碱性过硫酸钾使用期限最好控制在 3 天内。

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.水与废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002.

[2] 曹群,孙鸿燕,许士雄.水样总氮测定空白值偏高的探讨[J].环境监测管理与技术,2008,20(3):60-61.

[3] 齐文启等.总氮、总磷监测中存在的问题[J].中国环境监测,2005,(21):33-35.