

文章编号:1673-9981(2018)01-0070-05

某工业废水氨氮含量测定影响因素的分析^{*}

吴红燕,李波,肖飞燕,张丽丽

广东省资源综合利用研究所,稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,
广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室,广东 广州 510650

摘要:在测定工业废水中氨氮含量的过程中,有很多干扰因素影响测定结果的准确性.采用纳氏试剂比色法测定废水中氨氮含量,并对水样存放时间、样品预处理方法、水样 pH 值、反应温度及显色时间等因素进行了分析.结果表明,采取的废水应及时进行分析测定,首先采用蒸馏法对废水进行预处理,在水样 pH 值为 9~9.5、反应温度为 20℃、显色反应时间为 15 min 的最佳条件下,氨氮测定结果的准确性和重复性好且误差小.

关键词:纳氏试剂比色法;氨氮测定;工业废水;影响因素

中图分类号: X832 **文献标识码:** A

氨氮含量是考查工业废水是否合格排放的重要指标之一.测定氨氮含量的方法有多种,主要包括纳氏试剂比色法、气相分子吸收法、水杨酸一次氯酸盐光度法、蒸馏—滴定法、流动注射法、离子色谱法和电极法等^[1-2],其中纳氏试剂比色法相对于其它方法来说,稳定性、准确性及精密度都相对较好,是目前应用最为广泛的测定氨氮含量的国家标准方法.

由于工业废水的成分比较复杂,在样品预处理及分析测定过程中会有很多干扰因素影响测定结果的准确性^[3].基于此,根据水样中所含有的污染物质,本研究采用纳氏试剂比色法测定废水中氨氮含量,分析各影响因素并对它们进行控制,这在很大程度上能提高样品测定的准确度,测定结果稳定且误差小.

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用工业废水取自韶关某化工厂生产当中

的工业废水,该废水的特点是成分复杂,含盐量高、COD 高.现场取回的废水需密闭存放,以确保其性质不发生变化.

1.2 试剂及仪器

试剂:酒石酸钾钠溶液、纳氏试剂,浓度均为 10 g/L;氨氮标准溶液(浓度 0.01 g/L)、硫酸溶液(浓度 100 g/L)、盐酸洗液(浓度 500 g/L)、硫酸锌溶液(浓度 100 g/L)、氢氧化钠溶液(浓度 250 g/L)、硼酸溶液(浓度 20 g/L),水样稀释及试剂配制均用无氨去离子水.

仪器:盛奥华 6B-2000 型多参数水质测定仪,上海精科雷磁 PHS-3C 型 pH 计,50 mL 带塞比色管,比色皿,氨氮蒸馏装置(由 500 mL 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成)等.

1.3 测定方法及步骤

氨氮(NH₃-N)以游离氨(NH₃)或氨盐(NH₄⁺)形式存在于水中,两者组成比取决于水的 pH 值及水温,而废水中的氨氮主要来源为其中有机物受微生物作用而分解的产物.

收稿日期:2017-11-12
^{*} 基金项目:广东省科学院创新平台建设专项(2016GDASTP-0307,2016GDASPT-0204)
作者简介:吴红燕(1971-),女,安徽合肥市人,大专,助理工程师.

纳氏试剂比色法的测定原理,是通过汞和碘化物的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物,该化合物的色度与氨氮含量成正比,在特定波长内通过比色测定氨氮的含量^[4].标准曲线绘制直接用氨氮标准溶液稀释后进行,加入酒石酸钾钠和纳氏试剂,摇匀并在暗处放置 10 min,以无氨去离子水作为参比,使用 1 cm 比色皿在 420 nm 波长下测试其吸光度,工作曲线采用最小二乘法绘制.

1.3.1 水样预处理

由于工业废水的色度、浊度、硫化物及 Fe³⁺ 等会干扰测定结果^[5],所以需要对水样进行预处理.根据实际水样情况,一般采用絮凝沉淀法及蒸馏法对水样进行预处理.

对于清澈的待测水样,可采用絮凝沉淀法处理.首先吸取 100 mL 的水样,然后加入 1 mL 的硫酸锌溶液和 0.1~0.2 mL 的氢氧化钠溶液,调节水样 pH 值为 10.5 左右,静置 1~2 h,最后用经蒸馏水冲洗过多次的滤纸过滤.

对于混浊的待测水样,则需要采用蒸馏法处理.首先将 50 mL 的硼酸溶液移入接收瓶内,然后移取 250 mL 的水样至烧瓶中,加入几滴溴百里酚蓝指示剂,用氢氧化钠或盐酸溶液调整水样 pH 值至 7 左右,再加入 0.25 g 轻质氧化镁及数粒玻璃珠,最后连接蒸馏装置进行加热蒸馏,待馏出液达 200 mL 时停止蒸馏,加水定容至 250 mL.

1.3.2 氨氮测定

样品测定之前打开 6B-2000 型多参数水质测定仪预热 10 min 以上,以调整仪器零点.

预处理后的水样按以下操作步骤测定氨氮含量:(1)分别吸取蒸馏水和经蒸馏预处理过的待测水

样各 10 mL 于试管中,同时对试管进行编号;(2)向每个试管中分别加入 1 mL 的酒石酸钾钠溶液和 1 mL 的纳氏试剂,根据显色反应决定是否稀释被测水样;(3)将加入试剂的试管放置试管架上静置 10 min,然后将试管中的溶液倒入 1 cm 的比色皿中,在氨氮曲线下进行比色读数并记录下试验数据,最后计算氨氮含量.

1.3.3 加标回收试验

加标回收试验是在样品前处理时进行.按照样品测定浓度的 0.5 和 1.0 倍进行加标回收试验,以保证加标后样品浓度在曲线的 30%~70% 范围内.本次加标氨氮浓度为 0.1 和 0.2 mg/L,通过公式计算加标回收率.

2 结果及分析

根据工业废水的特点及氨氮测定方法,影响工业废水中氨氮测定的主要因素有水样存放时间、样品预处理、测定过程中水样的 pH 值、显色时间及环境因素、器皿的清洁度、操作的规范性等^[6],以下对几种主要的影响因素进行试验分析.

2.1 水样存放时间的影响

本试验所用的工业废水是某化工厂生产过程中产生的废水,除 COD 很高以外,还含有大量的盐,并且呈棕褐色.由于工业废水中存在大量的有机物,存放时间不同会对测定结果有影响,因此进行水样不同保存时间对氨氮浓度测定的影响试验.首先对水样进行蒸馏预处理,然后按 1.3.2 测定步骤进行,试验结果列于表 1.

表 1 存放时间对水样中氨氮测定结果的影响
Table 1 Effect of storage time on the results of ammonia nitrogen determination in water sample

水样	氨氮浓度/(mg·L ⁻¹)							平均值	相对标准偏差
	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天	6 天	7 天	/(mg·L ⁻¹)	RSD/%
工业废水	33.65	33.90	33.95	33.85	34.12	34.58	34.95	34.12	2.5

由表 1 可知,工业废水中氨氮含量随存放时间的延长呈增加趋势,因此采取的水样应及时分析.

2.2 样品预处理方法的影响

针对本试验废水,分别采用直接取上清层、絮凝

沉淀及蒸馏三种处理方法对水样进行预处理,经预处理后的水样按 1.3.2 测定步骤测定氨氮含量,每种方法平行测定 3 次(下同),试验结果列于表 2.

表 2 预处理方法对水样中氨氮测定结果的影响

Table 2 Effect of the pretreatment methods on the results of ammonia nitrogen determination in water sample

预处理方法	氨氮浓度/(mg · L ⁻¹)	平均值/(mg · L ⁻¹)	相对标准偏差 RSD/%
直接取上清层	36.21,36.85,36.57	36.54	1.2
絮凝沉淀	36.01,36.54,36.25	36.37	1.0
蒸馏	34.01,33.99,34.59	34.20	1.2

由表 2 可知,采用直接取上清层或絮凝沉淀的预处理方法,所测得的工业废水中氨氮含量值高于蒸馏处理的.为减少工业废水中某些干扰因素的影响,确保测定结果的准确性,采用蒸馏法对废水进行预处理.

2.3 预处理后水样 pH 值的影响

为保持水样氨氮的稳定性,在水样保存运输过程中一般需加硫酸进行酸化.取经蒸馏预处理后的水样于比色管中,用盐酸或者 NaOH 调节水样的 pH 值,考察不同 pH 值对水样中氨氮测定结果的影响(图 1).

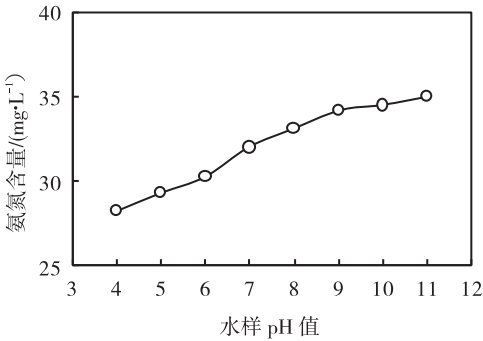


图 1 pH 值对氨氮测定结果的影响

Fig. 1 Effect of the pH value on the ammonia nitrogen determination

从图 1 可见:当水样 pH 值低于 9 时,随 pH 值的增大,氨氮含量的测定值不断增大;当 pH 值超过 9 时,其氨氮含量测定值相对稳定.当 pH 值为 9~10 时,其含量测定值与标样的值最为接近,再继续增大水样的 pH 值,水样出现浑浊.因此,测定氨氮含量时,最好控制水样 pH 值为 9~10.

2.4 反应温度的影响

温度不仅影响纳氏试剂与氨氮反应的速度,还对溶液的颜色有影响,进而影响氨氮的测定结果.改变预处理后水样的反应温度,按 1.3.2 步骤测定不同温度下氨氮的含量.图 2 为温度对氨氮测定结果的影响. 万方数据

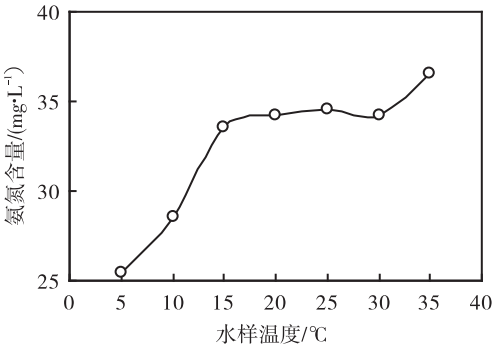


图 2 水样温度对氨氮测定的影响

Fig. 2 Effect of the temperature on the ammonia nitrogen determination

从图 2 可见:当温度低于 15 °C 时,纳氏试剂与氨的反应不完全,样品吸光值偏低,测定结果明显小于水样浓度值;当温度为 20 °C 左右时,溶液显色反应较完全,测定结果相对误差最小;当温度高于 25 °C 时,测定值与原标样浓度的相对误差明显变大,说明温度越高,导致测定结果越不准确.故在进行氨氮测定时,应将待测水样的温度控制在 20~25 °C 为宜.

2.5 显色时间的影响

图 3 为不同显色时间下氨氮的测定结果.从图 3 可见,显色时间的长短对氨氮的测定值是有一定的影响.当时间在 10 min 以内时显色反应不完全,测定结果偏低.当显色时间超过 30 min 时,吸光度的值开始增大,测定值也变大.这是因为纳氏试剂随曝光时间的增加,会逐渐生成黄棕色沉淀,从而导致溶液逐渐变黄,在波长 420 nm 左右该颜色会被强烈的吸收.所以显色时间要保证 10 min 以上,控制在 10~30 min 内,故选择适宜的显色时间为 15 min.

2.6 精密度试验

为考查在最佳条件下氨氮测定结果的重复性,按最佳条件进行了验证试验,即采用蒸馏法对废水进行预处理,预处理后水样的 pH 值在 9~9.5 范围

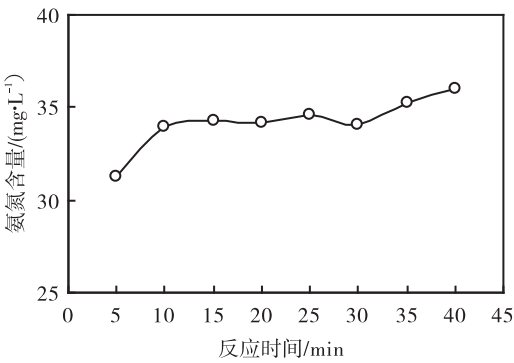


图 3 反应时间对氨氮测定的影响

Fig. 3 Effect of the reaction time on the ammonia nitrogen determination

内,反应温度为 20 ℃,显色反应时间为 15 min,重复验证试验结果列于表 3. 由表 3 可知,在最佳条件下氨氮测定结果的 RSD 值小于 1.5%. 表明,在最佳条件下氨氮测定结果的精确度高、重复性好,结果可靠.

在最佳条件下进行加标回收试验,加标氨氮浓度分别为 0.1 和 0.2 mg/L,测定结果列于表 4. 由表 4 可知:当添加量为 0.1 mg/L 时,加标回收率为 105%;当添加量为 0.2 mg/L 时,加标回收率为 102%,试验结果均在要求范围内. 表明,采用纳氏试剂比色法测定废水中氨氮含量可行,测定结果可靠.

表 3 重复验证试验结果
Table 3 Results of repeated validation experiment

水样	氨氮浓度/(mg · L ⁻¹)							平均值 /(mg · L ⁻¹)	相对标准偏差 RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7		
工业废水	33.65	33.9	33.95	33.85	34.12	34.58	34.25	34.04	1.5

表 4 加标回收率试验测定结果
Table 4 Results of spiking test

氨氮浓度/(mg · L ⁻¹)	加标量为 0.1 mg/L		加标量为 0.2 mg/L	
	测定浓度/(mg · L ⁻¹)	回收率/%	测定浓度/(mg · L ⁻¹)	回收率/%
34.04	34.145	105	34.244	102

3 结 论

采用纳氏试剂比色法测定某工业废水中氨氮时,测定水样应尽快完成,需用蒸馏法对废水进行预处理,预处理后水样的适宜 pH 值为 9~10,反应温度需控制在 20~25 ℃,显色时间应控制在 10~30 min 内. 在最佳试验条件下,重复性验证试验测得氨氮含量的相对标准偏差 RSD<1.5%. 表明,在该条件下氨氮测定结果的准确性和重复性好,能确保工业废水中氨氮的测定.

参考文献:

[1] 林银铃,蔡孝光,吉泽英,等. 水样预处理后对氨氮测定的影响因素研究[J]. 中国给水排水,2016,32(2):89-92.

[2] 吴丽,古丽娜尔·艾合坦木,李欣. 纳氏试剂比色法测定水体中氨氮常见问题与解决办法[J]. 干旱环境监测,2017,31(1):44-48.

[3] 林勇. 氨氮测定中的影响因子及解决办法[J]. 农业资源与环境,2012(2):12.

[4] 康达莲,赵昌平,赵杰,等. 水中氨氮的测定及影响因素探讨[J]. 广州化工,2017,42(2):91-95.

[5] 李博. 对影响测定水中氨氮因素的分析[J]. 学术研究,2015,218(14):209.

[6] 梁丽霞. 氨氮测定水样絮凝预处理方法的改进[J]. 安徽化工,2016,42(2):92-95.

Research on the influence factors of ammonia nitrogen determination
in an industrial wastewater

WU Hongyan, LI Bo, XIAO Feiyan, ZHANG Lili

Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratories of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resources Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China

Abstract: There are many interference factors in the process of ammonia nitrogen determination, which will affect the accuracy of the results. Nessler’s reagent colorimetric method has been adopted to determinate the ammonia nitrogen content in waste water, and the conditions such as water storage time, sample pretreatment method, pH value, reaction temperature, coloration time and so on were analyzed. Test results show that it’s necessary to deal with the waste water on time. After pretreatment by distillation, good accuracy and repeatability of ammonia nitrogen determination can be obtained under the optimum conditions of the pH value is 9-9.5, the reaction temperature is 20 ℃, and the color reaction time is 15 min.

Key words: nessler’s reagent colorimetric method; ammonia nitrogen determination; industrial wastewater; ifactors

(上接第 69 页)

detailed examination of the rock specimen in the mine area is carried out under the microscope. The fluid inclusions were systematically studied. The results show that the homogenization temperature of the fluid inclusions in the early stage of the metallogenic stage is in the range of 302-401 ℃ and the salinities are in the range of 3.87%-13.72% NaCleqv. The average temperature range of fluid inclusions in quartz-oxide stage during the early mineralization ranged from 154 ℃ to 396 ℃, and the salinity ranged from 3.71% to 7.71% NaCleqv. During the main mineralization, the fluid inclusions in the quartz-sulfide phase homogenized. The range of variation is from 155 ℃ to 301 ℃, and the range of salinity is from 1.24% to 6.16% NaCleqv. The homogenization temperature range of fluid inclusions in the late stage of carbonate mineralization ranges from 117 ℃ to 269 ℃, and the salinity ranges from 0.88% to 8.28% NaCleqv. During the main mineralization, the types of inclusions are diverse. L type, V type and C type are all developed. Boiling is the main precipitation mechanism of metal minerals in this ore district.

Key words: fluid inclusions; skarn; Yangchun basin; Qiguling copper polymetallic ore