

亚硝酸盐氮测定中水样预处理的实验分析与改进

纪振华

(河北省唐秦水文水资源勘测局 河北 唐山 063000)

摘要 如何对浑浊有色水样进行预处理是亚硝酸盐氮含量测定中经常遇到的问题。按照水质分析方法,水样应采用氢氧化铝悬浮液进行预处理,但采用该法处理后,测定结果并不理想而且存在很多干扰。采用氢氧化锌沉淀法对水样进行了预处理,结果表明,该方法测定结果更符合实际,而且降低了干扰,提高了测定结果的准确性。

关键词 亚硝酸盐氮;氢氧化锌;标样;浓度

中图分类号:X830.2 文献标识码:B 文章编号:1004-693X(2008)S1-0104-02

采用比色法测定水样中亚硝酸盐氮的浓度时,采取 GB7493—87 规定的预处理方法处理时,脱色不彻底而且费时。为了解决此问题,笔者对各种类型的水样用氢氧化锌沉淀法和氢氧化铝悬浮液沉淀法分别进行了前期预处理试验分析对照,从不同酸度、浓度、加标回收率及标样影响试验、吸光度等方面都进行了对比分析,结果表明,在处理浑浊有色水样时采用氢氧化锌沉淀法比用氢氧化铝悬浮液处理的结果更符合实际,可以在分析工作中应用。

1 比色法测定水样中亚硝酸盐氮的原理

在磷酸介质中,当 $\text{pH} = 1.8 \pm 0.3$ 时,试份中的亚硝酸根离子与 4-氨基苯磺酰胺反应生成重氮盐,它再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐偶联生成红色染料,亚硝酸盐氮的质量浓度在 0.2 mg/L 以内其显色符合朗伯·比尔定律。

2 试剂

①硫酸锌溶液:8%(m/V),分析纯;②氢氧化钠溶液:2%(m/V),分析纯;③氢氧化铝悬浮液,分析纯;④磷酸溶液: $c = 15 \text{ mol/L}$,分析纯;⑤4-氨基苯磺酰胺,分析纯;⑥N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐,分析纯;⑦亚硝酸钠标准溶液: $\rho = 1 \text{ mg/L}$,分析纯。

3 仪器

采用上海光学分析仪器三厂生产的 721 型分光光度计。

4 对比试验分析

4.1 用氢氧化锌沉淀法处理

采用唐山市各河流的地表水水样做分析样品。试验共分 5 批完成,每批水样分为 2 组,每组 2 份水样,每份 100 mL ,分别测定处理前的酸度。取其中 1 组水样进行下述测定,1 份 100 mL 水样加入氢氧化锌沉淀剂即加入 1 mL 硫酸锌溶液和 0.5 mL 氢氧化钠溶液混匀静置沉淀过滤,弃去最初 25 mL 后收集适量水样备用;另 1 份水样中先加亚硝酸钠标准溶液 2 mL ,后加入氢氧化锌沉淀剂混匀静置沉淀过滤,弃去最初 25 mL 后收集适量水样备用,分别测定处理后每份试样的 pH 值,按规范要求各加 1 mL 显色剂后测量出每份水样的 pH 值,最后分别用分光光度计测定水样的吸光度,计算出亚硝酸盐氮的浓度。测定结果见表 1。

表 1 用氢氧化锌沉淀法处理不同酸度试样时
对加标回收率的影响

试样 编号	pH 值			实测质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%
	处理前	处理后	显色后		
1	6.0	5.7	1.7	0.007	88.6
2	6.5	5.8	1.7	0.361	98.6
3	7.2	6.0	1.8	0.109	104.0
4	7.5	6.1	1.9	0.096	95.2
5	7.7	6.1	1.9	0.246	96.2
6	7.9	6.2	1.9	0.053	103.0
7	8.1	6.2	1.9	0.014	95.6
8	8.3	6.2	2.0	0.166	105.0
9	8.5	6.2	2.0	0.033	95.5
10	8.6	6.3	2.1	0.013	93.6

作者简介 纪振华(1964—),男,河北唐山人,工程师,从事水质分析与水环境评价工作。E-mail: jhbszjhua163@163.com

分析表 1 后得出 ,用氢氧化锌沉淀法处理水样时 ,不同水样的 pH 值在 6.0 ~ 8.6 条件下 ,显色后 pH 值变化范围在 1.7 ~ 2.1 之间 ,符合亚硝酸盐氮的反应条件 ,不同浓度的水样测定的加标回收率在 88.6% ~ 105% 之间 ,在《水环境监测规范》要求的范围内 ,亦符合检测要求。

4.2 用氢氧化铝悬浮液处理

取另 1 组水样用氢氧化铝悬浮液分别处理 ,未加标水样和加标水样各加入 2 mL 氢氧化铝悬浮液混匀静置沉淀过滤 ,弃去最初 25 mL 后收集适量水样备用 ;分别测定处理后每份水样的 pH 值 ,以下步骤同 4.1。测定结果见表 2。

表 2 用氢氧化铝悬浮液处理水样时
对加标回收率的影响

试样 编号	pH 值			实测质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	加标回收 率 / %
	处理前	处理后	显色后		
1	6.0	6.0	1.8	0.007	87.5
2	6.5	6.4	1.8	0.361	97.8
3	7.2	7.0	1.9	0.109	102.0
4	7.5	7.3	1.9	0.096	96.0
5	7.7	7.5	1.9	0.246	105.0
6	7.9	7.6	2.0	0.053	92.0
7	8.1	7.6	2.0	0.014	95.8
8	8.3	7.7	2.0	0.166	105.0
9	8.5	7.8	2.1	0.033	94.6
10	8.6	7.9	2.1	0.013	94.2

由表 2 可以得出 ,用氢氧化铝悬浮液处理水样时 ,不同的水样 pH 值在 6.0 ~ 8.6 条件下 ,比色前 pH 值变化范围为 1.8 ~ 2.1 ,亦符合亚硝酸盐氮的反应条件 ,不同浓度的水样测定的加标回收率在 87.5% ~ 105% 之间变化 ,符合《水环境监测规范》的检测要求。

4.3 不同的处理方法对标样的影响分析试验

本次试验分析采用水利部水质实验研究中心的标样(21106) ,该标样分成 3 组 ,每组 6 份 ,第 1 组不做预处理直接加显色剂比色 ,第 2 组用氢氧化锌沉淀法处理后再加显色剂比色 ,第 3 组用氢氧化铝悬浮液处理后再加显色剂比色 ,对比分析 3 种情况 ,以检验不同的处理方法对亚硝酸盐氮有无影响。

表 3 不同的处理方法对亚硝酸盐氮标准样品的影响试验

标样	未处理标样				用氢氧化锌沉剂法处理的标样				用氢氧化铝悬浮液处理的标样			
	吸光 度	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	相对 误差 / %	相对标准 偏差 / %	吸光 度	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	相对 误差 / %	相对标准 偏差 / %	吸光 度	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	相对 误差 / %	相对标准 偏差 / %
1	0.075	0.045	2.3		0.073	0.044	0		0.076	0.046	4.5	
2	0.077	0.046	4.5		0.075	0.045	2.3		0.074	0.045	2.3	
3	0.075	0.045	2.3	1.2	0.074	0.045	2.3	2.7	0.074	0.046	4.5	3.7
4	0.076	0.046	4.5		0.073	0.044	2.3		0.075	0.045	2.3	
5	0.076	0.046	4.5		0.076	0.046	4.5		0.071	0.042	- 4.5	
6	0.075	0.045	2.3		0.073	0.044	0		0.075	0.045	2.3	

由以上试验得出 ,用氢氧化锌沉淀法做预处理后相对误差范围在 0 ~ 4.5% 之间 ,用氢氧化铝悬浮液做预处理后相对误差范围在 - 4.5% ~ 4.5% 之间 ,两种处理方法的准确度和相对标准偏差都在规范要求范围内 ,说明两种处理方法均对亚硝酸盐氮没有明显影响。总体上来说 ,前者平均相对误差为 1.1% ,小于后者的 1.8% ,说明前者准确度高于后者 ,前者的相对标准偏差也明显小于后者。

4.4 对有色混浊水样的处理分析比较

经多次实验分析证明 ,对浑浊有色水样的前期预处理非常重要 ,通过波长 540 nm 的吸光度值对比实验分析可知 ,用氢氧化锌沉淀法做预处理时沉淀时间短 ,容易过滤、节省时间。用氢氧化铝悬浮液做预处理时沉淀时间过长 ,约为前者的 2 ~ 3 倍。处理后两者的吸光度值对比分析见表 4。

表 4 不同的前期处理方法对吸光度的影响分析

试样	水 样		
	未处理	用氢氧化锌处理	用氢氧化铝处理
1	0.456	0.065	0.102
2	0.456	0.060	0.104
3	0.556	0.071	0.115
4	0.556	0.076	0.110
5	0.325	0.054	0.088
6	0.325	0.058	0.086

由表 4 分析得知 ,用氢氧化锌沉淀法做预处理后水样的吸光度为原水样的 12.8% ~ 17.8% ,用氢氧化铝悬浮液做预处理后水样的吸光度为原水样的 19.8% ~ 27.1% ,可见前者处理的结果其吸光度值要小于后者 ,脱色处理更好一些 ,因此前者的处理结果更符合实际。

如果某些样品的 pH > 11 ,可能遇到某些干扰 ,为此可先加入酚酞溶液 1 滴 ,边搅拌边逐滴加入磷酸溶液至红色消失 ,使 pH 值约为 8.3 后再进行处理。

5 结 论

经上述对比试验分析可以得出如下结论 :应用比色法测定水样中亚硝酸盐氮浓度时 ,对较清洁的

仅为 57.14 mg/L ;当进水 $\rho(\text{COD})$ 高达 25 680 mg/L 时 ,系统 COD 去除率依然能高达 89.8%。

3.4 其他

李伟民等^[9]采用“水解酸化-一体化氧化沟”工艺处理糖果和地方风味小食品生产废水 ,水解酸化池 HRT 为 3 h ,工艺出水达 GB8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

关晓辉等^[10]采用“水解酸化-两级好氧移动床生物膜法”进行乳制品废水处理试验研究 ,结果表明 ,水解反应器填料填充率为 40% 时 ,COD 去除率为 72.2% ,BOD₅/COD 值有所上升 ,在进水 $\rho(\text{COD})$ 为 500~900 mg/L、 $\rho(\text{BOD}_5)$ 为 300~650 mg/L、 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为 20~60 mg/L ,工艺总 HRT 仅为 10.4 h 条件下 ,出水可达 GB8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

周荣刚等^[11]采用“水解酸化-CASS”工艺处理某食品厂水产品加工废水 ,原水 $\rho(\text{COD})$ 、 $\rho(\text{BOD}_5)$ 、 $\rho(\text{SS})$ 分别为 1200 mg/L、600 mg/L、700 mg/L ,在水解酸化 HRT 5 h ,CASS 反应池进水 2 h ,曝气 4 h ,沉淀 0.5 h ,排水 1 h ,闲置 0.5 h 条件下 ,工艺出水达 GB8978—1996《污水综合排放标准》一级排放标准。

王忠等^[12]采用“水解酸化-生物接触氧化-混凝气浮”处理天然调味料废水 ,原水经 6 h 水解酸化后出水 COD、BOD₅、SS、NH₃-N 的去除率分别为 33.6%、30%、75% 和 26% ,工艺最终出水达 GB8978—1996《污水综合排放标准》中的二级标准。

4 总 结

“水解酸化-好氧”技术是近十年来国内较普遍采用的食品废水处理工艺 ,诸多的试验研究与工程实践均表明 ,水解酸化用于食品废水预处理 ,可去除大量有机负荷 ,明显提高废水的可生化性 ,水力停留时间也大为缩短 ,且基建投资、能耗、占地、可操作性方面较其他工艺都更具优势。

5 展 望

基于目前水解酸化在食品废水中取得的优良研究应用成果 ,以及在水处理中日益被看重的环境效益和经济效益 ,不难预见 ,水解酸化预处理食品废水在食品废水处理方面将有着广阔的应用前景。

但另一方面也应看到 ,国家新的排放标准不断出台 ,例如 GB18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》,GB19431—2004《味精工业污染物排放标准》,GB19821—2005《啤酒工业污染物排放标准》等 ,它们都对相应各种食品废水的排放较之以往提出了更高的要求 ,因此我们还需要对水解酸化工艺做出

进一步的研究 ,以使其自身处理能力和改善后续处理工艺处理效率的能力都有更进一步的提高。例如强化基质传质效率 ,发掘水解酸化对有机负荷去除的更大潜力 ;为菌种提供最佳的环境条件 ,以更充分发挥酸化菌的活性等 ,这些都是新的高效水解酸化反应器开发与应用所必需面临与解决的问题。

参考文献 :

[1] 孙美琴,彭超英.水解酸化-好氧生物法处理工业废水[J].工业水处理,2003,23(5):16-18.
[2] 王凯军,贾立敏.城市污水生物处理新技术开发与应用[M].北京:化学工业出版社,2001:72.
[3] 唐受印,戴友芝,刘忠义,等.食品工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,2001.
[4] 王远红,赵勇.生物接触氧化法处理啤酒废水工艺研究[J].河南科学,2004,22(6):873-875.
[5] 王敦球,张学洪,解庆林,等.水解酸化-SBR 法处理啤酒废水[J].云南环境科学,2000,19(S1):177-179.
[6] 陈栋,王全金.气浮+水解酸化+SBR 工艺处理屠宰废水[J].给水排水,2003,29(6):51-53.
[7] 李敬存,郭丽波.禽类屠宰加工废水处理技术[J].环境污染治理技术与设备,2004,2(2):74-76.
[8] 张西旺,金奇庭,任锦霞.水解+加压 MBR 处理淀粉废水研究[J].环境污染智力技术与设备,2004,2(12):63-66.
[9] 李伟民,陈江北,王涛.水解酸化-一体化氧化沟工艺处理食品加工废水[J].给水排水,2002,28(9):44-45.
[10] 关晓辉,廖玉华,尹荣.水解-好氧移动床生物膜法处理乳制品废水的试验研究[J].东北电力学院学报,2004,24(1):15-19.
[11] 周荣刚,张宁,陈浩,等.水解酸化-CASS 工艺处理水产品加工废水[J].中国环境管理干部学院学报,2004,14(4):61-62.
[12] 王忠,潘宁,张路明.水解酸化-生物接触氧化工艺在调味品生产废水治理工程中的应用[J].山东环境,2000(3):34-35.

(收稿日期 2008-08-06 编辑 徐娟)

(上接第 105 页)水样用两种处理方法都可满足测定要求 ,对于浑浊有色的水样用氢氧化锌沉剂法比用氢氧化铝悬浮液作处理剂更为适宜。

参考文献 :

[1] 长江流域水环境监测中心.水文测验手册[M].北京:水利电力出版社,1976:75-78.
[2] SL219—98.水环境监测规范[S].北京:中国水利水电出版社,1998:53-65.
[3] 周怀东,段玉英,郝红,等.水质分析方法国家标准汇编[G].北京:中国标准出版社,1996:149-153.
[4] 鲁光四,周怀东,李怡庭.水质分析方法[M].北京:学术书刊出版社,1989:130-137.

(收稿日期 2008-06-24 编辑 高渭文)