

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市污水 总氮的测定 蒸馏后滴定法

CJ/T 77—1999

Municipal sewage—Determination of total nitrogen
—Distillation and titration method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用蒸馏后滴定法测定城市污水中的总氮。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中总氮的测定。

本方法的最低检出浓度为总氮 0.2 mg/L。

当硝酸盐和亚硝酸盐氮含量为 10 mg/L 时回收率为 69%~83%，大于 10 mg/L 时，本方法误差较大，可改用分别测定凯氏氮，硝酸盐氮和亚硝酸盐氮，计算总氮。

总氮浓度较低时，可取蒸馏液作纳氏比色法测定。

2 方法原理

总氮包括有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。样品中的硝酸盐和亚硝酸盐氮用锌-硫酸还原成硫酸铵；有机氮以硫酸铜作催化剂经硫酸消解后，转变成硫酸铵。在碱性条件下蒸馏释放出氨，吸收于硼酸溶液中，最后用标准硫酸溶液滴定。

3 试剂和材料

均使用分析纯试剂及无氨蒸馏水。

3.1 无氨蒸馏水

每升蒸馏水中加 0.1 mL 浓硫酸进行重蒸馏。或用离子交换法，蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱来制取。无氨水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）以利保存。

3.2 锌粉。

3.3 锌粒。

3.4 硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{ g/mL}$)；

3.5 硫酸铜—硫酸钠混合溶液

称取 4 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及 20 g 硫酸钠(Na_2SO_4)，溶于 100 mL 水中。

3.6 2%(m/V)硼酸溶液

称取 20 g 硼酸(H_3BO_3)，溶于 1 000 mL 水中。

3.7 50%(m/V)氢氧化钠溶液。

称取 400 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 800 mL 水中。

3.8 硫酸标准滴定液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.10\text{ mol/L}$ 。

稀释硫酸(3.4)，用碳酸钠进行标定(见附录 A)。

3.9 硫酸标准滴定液 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.02\text{ mol/L}$ 。

将硫酸标准滴定液(3.8)稀释使用。

3.10 混合指示剂

称取 0.1 g 甲基红及 0.05 g 亚甲蓝,溶于 100 mL 酒精中。

4 仪器

4.1 500 mL 凯氏烧瓶和 500 W 电炉;

4.2 1 000 mL 全玻璃蒸馏器和 300 W 电炉(见图 1)。

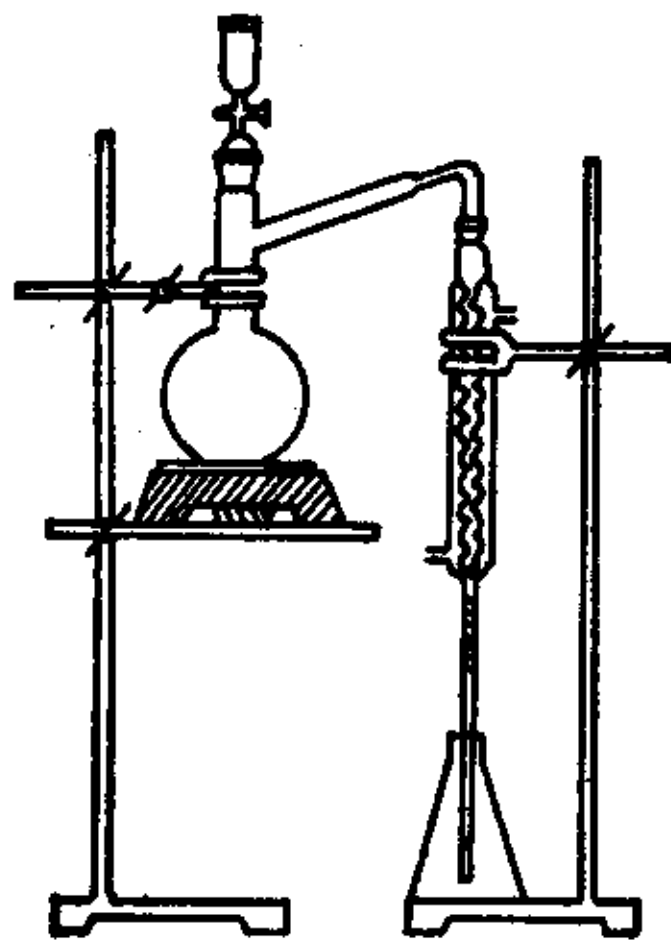


图 1 蒸馏装置

5 样品

样品在采集后应及时测定。如不能立即测定,应于每升样品中加入 1 mL 硫酸(3.4),4℃下贮存。

6 分析步骤

6.1 空白试验

用 100 mL 水,按第 6.3~6.4 操作。

6.2 试料体积的选择

如果已知样品中氮的大致含量,可按下表选择试料体积

总氮浓度 c_N (mg/L)	试料体 积 (mL)	总氮浓度 c_N (mg/L)	试料体 积 (mL)
<10	250	20~50	50
10~20	100	50~100	25

6.3 量取试料于 500 mL 凯氏烧瓶内,若试料不足 100 mL,用水稀释至 100 mL,加 1 g 锌粉(3.2),5 mL 硫酸铜硫酸钠混合液(3.5)及 10 mL 浓硫酸(3.4),待锌粉反应完(约 10 min),加热消解至消解液透明呈蓝绿色,继续消解 20~30 min。待消解液冷却后,将其转移至蒸馏烧瓶中,加水使溶液体积为 200 mL 左右,另在 150 mL 锥形瓶中加入 50 mL 硼酸溶液(3.6),并滴加 2 滴混合指示剂(3.10),用来吸收馏出液,导液管插至吸收液面下。再往蒸馏瓶中投入 2 粒锌粒(3.3)立即通过分液漏斗加入 40 mL 氢氧化钠溶液(3.7)并用洗瓶吹洗分液漏斗,关闭活塞加热蒸馏。待吸收液变色后继续蒸 20~30 min。

6.4 用硫酸标准滴定液(3.9)或(3.8)滴定吸收液,滴到溶液由绿色刚转至紫色为止,紫色的深浅与滴定的空白作对照。

7 分析结果的表述

总氮的含量 c_N (mg/L) 用下式计算

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14.01 \times 1\,000$$

式中： V_0 ——试料的体积；

V_1 ——滴定试料时所消耗的硫酸标准滴定液的体积，mL；

V_2 ——滴定空白时所消耗的硫酸标准滴定液的体积，mL；

c ——滴定用的硫酸标准滴定液的精确浓度，mol/L；

14.01——氮原子的摩尔质量，g/mol。

附录 A

硫酸标准滴定液的配制和标定

(补充件)

浓度: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$ 。

配制: 每升水中加入 2.8 mL 浓硫酸。

标定: 在锥形瓶中用 50 mL 水溶解约 0.1 g 精确到 0.002 g 经 180℃ 烘干的无水碳酸钠(Na_2CO_3), 摇匀, 加入 3~4 滴甲基橙指示剂。在 25 mL 滴定管中加入待标定的硫酸溶液, 用该溶液滴定锥形瓶中的硫酸钠溶液, 直至溶液由黄色刚转至橙红为止, 记下读数。同时用 50 mL 水做空白滴定。

被标定的硫酸浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{53 \times (V_1 - V_0)}$$

式中: m ——无水碳酸钠的质量, g;

V_1 ——滴定无水碳酸钠的溶液时所消耗硫酸的体积, mL;

V_0 ——滴定空白时所消耗硫酸溶液的体积, mL;

53——1 mol 无水碳酸钠($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$)的质量, g/mol。

附录 B

过硫酸钾氧化—紫外分光光度法

(参考件)

B1 主题内容与适用范围

本方法适用于污染不严重的污水中总氮的测定。

B1.1 测定范围

本方法测定的总氮浓度范围在 0.05~4 mg/L 之间。

B1.2 干扰

样品中含有六价铬离子及三价铬离子时, 可加入 5% 盐酸羟胺溶液 1~2 mL, 消除其对测定的影响, 碳酸盐及碳酸氢盐对测定的影响, 在加入一定量的盐酸后可消除。碘离子及溴离子对测定有干扰。

B2 方法原理

在 120~124℃ 的碱性介质条件下, 用过硫酸钾作氧化剂, 可将水中氨氮和亚硝酸盐及大部分有机氮化合物氧化为硝酸盐, 然后分别测定 220 nm, 及 275 nm 处的吸光度, 用 $A=A_{220}-2A_{275}$ 计算出硝酸盐氮的吸光度, 计算出总氮的含量。

B3 试剂和材料

B3.1 无氨蒸馏水

在每升蒸馏水中加 0.1 mL 浓硫酸, 进行重蒸馏, 收集馏出液于玻璃瓶内保存。

B3.2 20% (m/V) 氢氧化钠。

称取 20 g 氢氧化钠(NaOH), 溶于无氨水中, 稀释至 100 mL。

B3.3 碱性过硫酸钾溶液

称取 40 g 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 15 g 氢氧化钠, 溶于无氨水(B3.1)中, 稀释至 1 000 mL 溶液存放在

聚乙烯瓶内,可贮存一周。

B3.4 10%(V/V)盐酸

将 10 mL 盐酸(HCl)加入 100 mL 水(B3.1)中。

B3.5 硝酸钾贮备液: $c_N=100\text{ mg/L}$

称取 $0.7218\text{ g}\pm 0.0007\text{ g}$ 经 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干的硝酸钾(KNO_3)溶于无氨水(B3.1),移入 1 000 mL 容量瓶,加入 2 mL 三氯甲烷,稀释至标线,可稳定 6 个月以上。

B3.6 硝酸钾标准溶液: $c_N=10\text{ mg/L}$

吸取 10.00 mL 标准贮备液(B3.5)于 100 mL 容量瓶中,用无氨水(B3.1)稀释至标线。

B4 仪器

B4.1 紫外分光光度计

B4.2 压力蒸汽消毒器或家用压力锅(压力为 $1.1\sim 1.3\text{ kg/cm}^2$,相应温度为 $120\sim 124^\circ\text{C}$)。

B4.3 25 mL 具塞玻璃磨口比色管。

B5 样品

样品采集后,用浓硫酸酸化到 pH 小于 2,在 24 h 内进行测定。

B6 分析步骤

B6.1 空白试验

用 10 mL 无氨蒸馏水按 B6.2、B6.3 进行。

B6.2 氧化

取 10.0 mL 样品作试料(或取适量样品使氮含量为 $20\sim 80\text{ }\mu\text{g}$)于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 的碱性过硫酸钾溶液(B3.3)塞紧磨口塞,用纱布及纱绳裹紧管塞,以防蹦出。将比色管置于压力蒸汽消毒器中,加热 0.5 h,放气使压力指针回零,然后升温至 $120\sim 124^\circ\text{C}$ 开始计时,(或将比色管置于家用压力锅中,加热至顶压阀吹气开始计时),使比色管在过热水蒸气中加热 0.5 h。自然冷却,开阀放气,移去外盖,取出比色管并冷至室温。

B6.3 测定

在氧化过的溶液中加入盐酸(B3.4)1 mL,用无氨蒸馏水(B3.1)稀释至 25 mL 标线,以新鲜无氨蒸馏水作参比,用 10 mm 石英比色皿分别在 220 nm 及 275 nm 波长处测定吸光度,算出 $A=A_{220}-2A_{275}$,从工作曲线上查出氮的含量。

B6.4 工作曲线的绘制

分别吸取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、8.00 mL 硝酸钾标准溶液(B3.6)于 25 mL 比色管中,用无氨蒸馏水稀释至 10 mL 标线,以下按 B6.2、B6.3 进行,用校正吸光度绘制工作曲线。

B7 结果的表述

总氮的浓度 $c_N(\text{mg/L})$ 用下式计算:

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1\,000$$

式中: m ——从工作曲线上查得的含氮量,mg;

V ——所取试料的体积,mL。

附加说明：

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人刘卫国。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。