

# 水中苯胺等有机氮化物 光氧化测定的研究

吴立民 李迎建

(东北师范大学化学系)

本文改进了光氧化法测定松花江水中低浓度有机总氮。使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  混合氧化剂, 缩短了辐照时间; 简化了试样的 pH 值的控制方法; 使水中苯胺、硝基苯等的光解达到定量的要求。还讨论了光解过程中的干扰情况及被测物浓度和结构的影响。

通常用于测定水中有机总氮的克氏法, 须在高温、强酸中煮解, 在强碱下蒸馏, 操作繁琐, 被测物浓度低时准确度下降, 对苯胺、硝基苯等水中常见污染物的适用性较差。光氧化法是1966年由 F. A. J. Armstrong<sup>[1]</sup>建立的一种方法, 它用强紫外光和氧化剂分解水中有机氮化物, 使之转化成  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ , 然后进行分光光度测定。这种方法可以克服克氏法的缺点, 而且装置较简单, 可以同时测定多个样品, 但是用这种方法测定有机氮化物时, 多元混合样品的累积辐照时间通常在2—4小时, 而控制 pH 的方法又比较麻烦, 须在酸性和碱性溶液中实行两次照射, 或添加缓冲剂, 所以使它的适用范围受到限制。我们检查了光解苯胺过程中的各种条件, 发现采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作为混合氧化剂, 光解前调样品 pH 值为 12, 则光解后不致由于  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的分解使 pH 降到 9 以下, 可使苯胺等十五种氮化物的光解得到较好结果。辐照时间可被缩短到二十分钟, 其中十二种氮化物在  $500\mu\text{gN/l}$  浓度以下可得到定量回收。多种氮化物共存时, 彼此无干扰。水中正常浓度的金属离子和  $300\mu\text{gC/l}$  的有机碳化物也无干扰。

## 实 验 部 分

### (一) 仪器和试剂

紫外光辐照器 GGZ 型, 1000W 直管形高压汞灯 (上海灯泡一厂制) 为紫外光源。装置类似 A. Henriksen<sup>[2]</sup> 的设计, 可同时照射十二个样品。

751 型、72 型分光光度计 上海分析仪器厂。

金属镉还原柱 按 E. D. Wood<sup>[3]</sup> 所示方法制备。

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液 称取 7.0g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (分析纯, 再经两次重结晶) 溶解于 250ml 水中。

所有实验用水均经过二次蒸馏。

$\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 优级纯, 经标定为 21%, 用时直接吸取。



$\text{H}_2\text{O}_2$  的交互作用非常显著, 说明两者的混合使用比单独使用的效果更好, 氧化能力增强。

表 1 氧化剂效果比较表

号	苯胺浓度 $\mu\text{gN/l}$	pH	光照时间	氧化剂	残余苯胺%	$\text{NO}_3^-$ %	$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ %
1	2486	6	15分		11.1	0	
2	2486	12	"		15.8	0	
3	2486	12	"	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1ml + $\text{H}_2\text{O}_2$ 0.1ml	~0.1	22.9	
4	6434	12	"	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1ml + $\text{H}_2\text{O}_2$ 0.1ml	~0.1	27.2	50.1
5	6434	12	"	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2ml	~0.1	18.7	41.6
6	6434	12	"	$\text{H}_2\text{O}_2$ 0.12ml	~0.1	10.2	35.0

### (二) 辐照时间

观察光解苯胺的辐照时间, 我们得出下面结果, 见图2

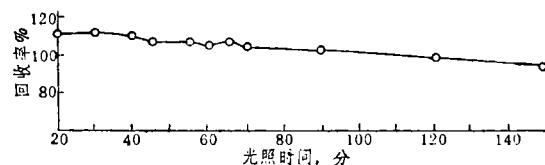
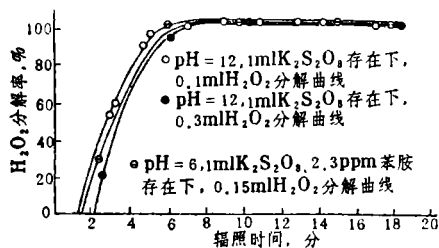


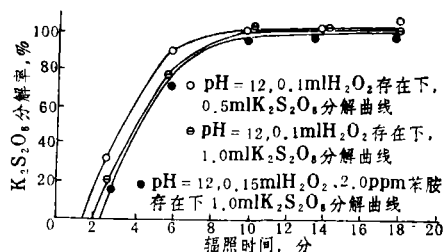
图 2 不同光照时间下苯胺的回收率

苯胺浓度  $200\mu\text{gN/l}$ ; pH=12; 1 ml  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  + 0.1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

前已指出, 高浓度苯胺光照15分钟后已基本分解完全, 同时我们观察到混合氧化剂自身的分解也是一个很快的过程, 见图3、图4。

图 3 不同条件下  $\text{H}_2\text{O}_2$  光解曲线

溶液光照后, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) 酸化, 0.10%  $\text{KMnO}_4$  滴定。

图 4 不同条件下  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的光解曲线

事先准确加入  $\text{NaOH}$ , 中和  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  产生的  $\text{H}^+$ , 光照后用标准  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  回滴残余  $\text{NaOH}$ 。

实验证明, 尽管溶液组成不同, 但不同浓度的混合氧化剂在15分钟内均已分解完全, 在此情况下进一步延长辐照时间的必要性不大。在我们的实验条件下, 辐照甘氨酸、吡啶和  $\text{NH}_4^+$  20 分钟所得的结果与 F. A. J. Armstrong 辐照4个小时的结果一样, 都能得到定量的回收。

### (三) 溶液的pH值

多次正交实验的结果均表明: 光氧化过程的pH值对光解效果有显著影响。我们实验时采用的十五种氮化物, 都适合于在碱性下照射。如果将溶液调到酸性, 回收率都将严重下降。仅尿素和氨磷酸变化不大, 而且加入的碱量须足以中和  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  分解产生的氢离子, 使溶液维持在碱性范围内, 否则也使光解回收率下降。我们于每25ml样品溶液中加入

入0.6ml 0.5M NaOH, 使光解前溶液pH值约为12, 可维持光解过程中溶液pH不低于9, 即可达此目的, 无需在光解过程中再进行调节或加入缓冲剂。

苯胺、硝基苯等氮化物的浓度在600 $\mu\text{gN/l}$ 下光解时, 几乎没有残留, 但是浓度一旦高于500 $\mu\text{gN/l}$ , 便难于定量回收, 我们加大氧化剂浓度并延长辐照时间, 并无明显改善。A. Henriksen 光解其它氮化物也有此种现象。他认为可能是 $\text{NO}_3^-$ 高于一定浓度便产生干扰, 对此我们尚未加以验证。

有机氮化物的结构也是影响光解结果的重要因素。我们选择了十五种氮化物进行观察, 结果见表2。

表2 不同氮化物的光解结果

氮化物名称	苯胺	硝基苯	吡啶	甘氨酸	对硝基苯胺	间二硝基苯	硫氰化钾	三乙醇胺	氯化铵	氨基磺酸	二苯胺	磷酸钠	尿素	胍	甲基橙	异喹啉
浓度 $\mu\text{gN/l}$	500	549	556	610	489	467	471	420	435	302	493	572	301	621	524	
回收率%	100.5	105.0	95.8	100.7	93.4	105.3	103.4	111.7	108.2	102.1	71.9	43.8	28.4	34.5	108.3	

pH=12; 1ml  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ml H}_2\text{O}_2$ , 光照20分钟。

从表2结果看出: 氮氮键化合物和尿素的回收率较低, 其中甲基橙在光解后颜色完全消失, 说明它已彻底分解, 但回收率却较差。变换pH值、辐照时间和氧化剂浓度仍无效果。这类氮化物光解后不能完全转化成 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 的原因, 尚待进一步研究。

#### (四) 干扰

我们将多种氮化物以彼此相近的浓度混合, 然后光解, 观察彼此间的干扰情况。结果表明: 将单独光解时能定量回收的氮化物混合光解后, 总回收率也能达到定量要求。若其中含有光解效果较差的氮化物, 则光解总回收率虽然偏低, 但相当于各自单独光解结果的相加之和。由此说明光解过程中有机氮化物彼此间干扰较小。

有机碳化合物, 如甲醇、曙红的添加量为300 $\mu\text{gC/l}$ 时, 无干扰发生。但如果将甲醇的浓度加大到700 $\text{mgC/l}$ , 则无 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 生成。 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{UO}_3^{2+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、曙红等的存在量为4 $\text{mg/l}$ 浓度以下, 未发生干扰现象, 也无光敏效应发生, 已有报导提到水中正常含量的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子无干扰<sup>[4]</sup>。

#### (五) 水样分析

我们分析了吉林市松花江哈达湾和安达两处江水中的有机氮含量, 水样由本校环保所提供, 以本系自来水做为对照, 所得结果见表3。

表中为三次测定结果平均值, 三个地点总氮测定的相对平均偏差分别为9.92%、4.78%、2.24%。

由于光氧化法和克氏法对于有机氮的分解能力不同, 因此未用克氏法对此结果加以比较。

表3 自然水样分析结果( $\mu\text{gN/l}$ )

类别	自来水	哈达湾	安达
$\text{NO}_2^-$	21	42	14
$\text{NO}_3^-$	11	0	926.8
有机N + $\text{NH}_4^+$	127	413.9	153.2

pH=12; 1ml  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ml H}_2\text{O}_2$ , 照射20分钟。

汪泽洪、段玉珠老师在实验中给予协助, 长春应化所袁秀顺副研究员对文章提出宝贵意见, 在此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Armstrong, F. A. J., *et al.*, *Nature*, 211, 481(1966).
- [2] Henriksen, A., *Analyst.*, 65, 601(1970).
- [3] Wood, E. D., *et al.*, *J. Mar. Ass. U.K.*, 47, 23(1976).
- [4] Afghan, B. K., *et al.*, *Advances in Automated Analysis*, 2, 291(1970).
- [5] 郎佩珍等, 东北师范大学学报, 自然科学版, (1), (1979).

## Study on Photo-Oxidation Determination of Organic Nitrogen in Water

Wu Limin and Li Yingjian

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun)

UV-irradiation has been known as an effective method for measuring the amount of total organic nitrogen of low concentration in natural water. In our work we have made some improvements. First, we have found that  $K_2S_2O_8$  and  $H_2O_2$  as a mixed oxidant is more effective than other oxidants so that the irradiating time may be shortened from 2—4 hours to only 20 minutes. Secondly, the procedure for adjusting the pH has been simplified. The pH can be maintained in basic solution without the two-step irradiation or the addition of buffers. Thirdly, the quantitative recoveries of the common pollutants in solution, such as aniline and nitrobenzene, can be obtained. In this paper we also discuss the interference problems during the irradiating process, the influences of the concentration and structure of organic nitrogen compounds in the photo-oxidation process. Finally, we discuss the use of this method to analyze samples taken from the Songhua Jiang River.