

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА В ПРОБАХ ВОДЫ

Обсуждаются вопросы контроля содержания общего азота в пробах природных и сточных вод. Рассмотрены особенности различных вариантов выполнения химического анализа, в том числе с использованием современных инструментальных методов. Показана перспективность использования метода термокаталитического окисления для измерения массовых концентраций общего азота в различных типах вод.

## Введение

Предотвращение загрязнения поверхностных природных вод — один из серьёзнейших вопросов экологии. Среди веществ, поступающих в окружающую среду в результате деятельности человека, особое место занимают так называемые «биогенные элементы», к которым относятся соединения азота, углерода, фосфора и серы. В данной статье мы рассмотрим методы контроля содержания азота в природных и сточных водах. Понятно, что прежде всего речь идёт об анализе пробы на содержание химического элемента «азот», связанного в виде различных соединений, растворённых в воде.

В поверхностных водах азот присутствует в виде двух основных групп — азота неорганических соединений и азота, входящего в состав органических веществ. Незначительное количество газообразного азота, растворённого в воде, как правило, не принимается во внимание.

Источниками поступления азота в природные водоёмы являются: разложение клеток отмерших организмов, прижизненные выделения гидробионтов, атмосферные осадки, деятельность азотфиксирующих бактерий. Значительное количество азота попадает в водоёмы с бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными сточными водами. Вопросы анализа азота в сточных водах ранее были рассмотрены

Г.В. Ягов, к.ф.-м.н.,  
ООО «Информ-  
аналитика»,  
Санкт-Петербург

в [1], однако, в связи со вступлением в силу документа: «Правила холодного водоснабжения и водоотведения» [2], утверждённого постановлением №644 от 29 июля 2013 г. Правительства РФ, есть необходимость ещё раз вернуться к рассмотрению этого вопроса.

В данном постановлении нормируется содержание азота в сточных водах, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения. Значение этого показателя, трактуемого как «сумма азота органического и азота аммонийного», не должно превышать 50 мг/дм<sup>3</sup>.

В работе [1] отмечено, что в хозяйственно-бытовых сточных водах валовое содержание всех форм азота составляет 50-60 мг/дм<sup>3</sup>, при этом доля органического азота составляет 50-70%, а остальное приходится, главным образом, на аммонийный азот. Содержание азота в форме нитрат-иона и нитрит-иона в сточных водах, поступающих в систему водоотведения, как правило, невелико. Однако, в результате процессов биоразложения, аммонизации и нитрификации, протекающих в сточных водах, соотношение компонентов будет изменяться и количество нитратного азота может возрасти. Поэтому представляется не вполне обоснованным использование показателя «сумма азота органического и азота аммонийного» взамен показателя «общий азот».

Показатель «общий азот» характеризует валовое содержание всех форм азота в пробе воды, именно он используется для характеристики антропогенной нагрузки природной среды или очистных соору-

\*Адрес для корреспонденции: yagov@infogas.ru

жений канализации. В зарубежной литературе этот показатель носит наименование «*общий связанный азот*» (Total bound nitrogen) и обозначается символом TN<sub>b</sub>. Тем самым из рассмотрения исключается газообразный азот, растворённый в воде. В дальнейшем рассмотрении термины «*общий азот*», «*связанный азот*» и «*общий связанный азот*» будут использоваться как равноправные.

Взаимосвязь показателей, характеризующих содержание азота в пробах воды, может быть представлена следующей схемой (табл. 1).

**Таблица 1**

Взаимосвязь показателей, характеризующих содержание азота в пробах воды

<b>Общий азот</b>	Неорганический азот	Азот нитратов	–
		Азот нитритов	–
		Аммонийный азот	<b>Азот по Кьельдалю</b>
	Органический азот		
Органический азот	Органический азот		

Показатель «Азот по Кьельдалю» по составу компонентов совпадает с показателем «Сумма азота органического и азота аммонийного» в соответствии с [2].

### 1. Методы определения азота в пробах воды

Для определения азота в форме нитратов, нитритов и аммоний-иона разработаны и используются на практике разнообразные методики выполнения измерений. Однако, в арсенале средств аналитической химии на сегодняшний день не существует метода прямого определения азота, связанного в органические соединения. Поэтому используются методы, позволяющие определять органический азот в составе определённой группы веществ.

Среди этих методов можно отметить классический, основанный на разложении по Кьельдалю. Вместе с тем вот уже несколько десятилетий гораздо более перспективными считаются методы ультрафиолетового, персульфатного и высокотемпературного окисления.

Рассмотрим кратко особенности этих методов.

#### 1.1 Разложение по Кьельдалю

Разложение по Кьельдалю — стандартный метод определения содержания ор-

ганического азота. Преобразование органического азота в аммоний проводят путем разложения в концентрированной серной кислоте при высокой температуре (360...380 °С) в присутствии сульфата калия. При указанных условиях органический азот превращается в сульфат аммония, который затем анализируют одним из трёх способов: титрованием с минеральной кислотой, колориметрическим методом либо с помощью аммоний-селективного электрода.

Определяемый параметр носит условное наименование «Азот по Кьельдалю» и представляет собой сумму органического и аммонийного азота (Табл. 1). В зависимости от концентрации азота в пробе метод подразделяют на макрометод Кьельдаля (объём пробы 25...500 мл; измеряемая концентрация азота 1...100 мг/дм<sup>3</sup>) и полумикрометод Кьельдаля (объём пробы 5...50 мл; измеряемая концентрация азота 4...400 мг/дм<sup>3</sup>) [3].

Метод Кьельдаля позволяет определять органический азот вместе с изначально присутствующими в пробе ионами аммония. Этим методом нельзя определять азот в таких формах, как азиды, азины, гидразоны, нитраты, нитриты, нитрилы, оксимы, семикарбазоны, а также нитро-, нитрозо- и азо- соединения [3]. Весь процесс достаточно длительный (3 — 4 часа) и трудоёмкий. Пределы обнаружения высокие, прецизионность результатов низкая; вероятны высокие значения сигналов холостых проб.

При выполнении анализа этим методом существует опасность воздействия горячего раствора серной кислоты, в результате работы образуются значительные объёмы отходов, содержащих серную кислоту.

Необходимо отметить, что использование термина «Общий азот» применительно к величине, определяемой по методу Кьельдаля, считается некорректным.

#### 1.2 Методы определения общего азота

Для определения показателя «Общий азот» в природных и очищенных сточных водах может быть использована методика РД 52.24.481-2007 [4], в которой для определения массовой концентрации общего азота используется персульфатное окисление пробы.

Альтернативный метод изложен в ISO/TR 11905-2:1997 Water quality — Determination of nitrogen (Качество воды — определение содержания азота) [5] и НДП 30.1:2:3.9-08 (издание 2011 г.) «МВИ орга-

нического углерода и общего азота в питьевых, природных и сточных водах» [6]. Этот метод заключается в термokatалитическом окислении всех форм азота с последующим детектированием хемилюминесцентного излучения, возникающего в результате реакции образовавшихся окислов азота с озоном.

### 1.3 Определение общего азота методом персульфатного окисления

Руководящий документ РД 52.24.481-2007 [4] устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации общего азота в пробах воды методом персульфатного окисления с УФ-спектрофотометрическим окончанием. Методика рассчитана на использование в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

Выполнение измерений массовой концентрации общего азота основано на окислении азотсодержащих соединений персульфатом калия при нагревании в щелочной среде. Азот, содержащийся в органических и неорганических соединениях, в результате реакции превращается в нитраты. Содержание нитратов измеряют при помощи спектрофотометра по поглощению в УФ-области спектра при длине волны около 210 нм. Продолжительность обработки проб при подготовке к спектрофотометрированию приблизительно полтора часа.

Диапазон измерений массовой концентрации общего азота от 0,40 мг/дм<sup>3</sup> до 6,00 мг/дм<sup>3</sup>. Относительная погрешность измерений — около 10%. При анализе воды с концентрацией общего азота, превышающей 6,0 мг/дм<sup>3</sup>, допускается разбавление пробы.

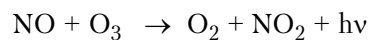
Определению мешают значительные количества тяжелых металлов (более 10 мг/дм<sup>3</sup>), а также содержание ионов хрома или железа на уровне 1 мг/дм<sup>3</sup>.

### 1.4 Определение общего азота методом термокatalитического окисления

В основу метода положен процесс термического разложения органических и неорганических форм азота на катализаторе и перевод их в форму монооксида азота (NO). Процесс разложения происходит в колонке сжигания, помещенной в печь, нагретую до температуры 800...1000 °С. Катализатор повышает эффективность окисления компонентов пробы, что позволяет использовать в качестве газа-окислителя воздух, а также снизить температуру

**Ключевые слова:** качество воды, анализ азота, общий азот, сточные воды, экологический контроль

печи. Для детектирования используется, как правило, хемилюминесцентное излучение, возникающее при реакции монооксида азота с озоном. При этом образуется молекула NO<sub>2</sub> в возбужденном состоянии. Переход в основное состояние сопровождается испусканием света в диапазоне длин волн 650...900 нм, который регистрируется фотоприёмником. Схематически эти процессы можно представить следующим образом:



Для окисления пробы и перемещения продуктов разложения по измерительной системе используется газ-носитель, содержащий кислород (этого может быть, например, чистый воздух). Газ-носитель используется также и в генераторе озона, который необходим для обеспечения хемилюминесцентного детектирования.

Повышенное солесодержание (на уровне десятков граммов в литре пробы) приводит к изменению характеристик катализатора, уменьшая его ресурс. Использование газа-носителя с повышенным содержанием кислорода позволяет снизить температуру разложения пробы до 650 °С (при сохранении высокой эффективности разложения), что способствует сохранению свойств катализатора продолжительное время.

Для достижения низкого уровня сигнала холостой пробы в любом случае необходимо использование газа-носителя с малым содержанием примесей.

Диапазон измерений метода термокatalитического окисления достаточно широк и, в зависимости от используемого прибора, лежит в диапазоне от 0,1...0,2 мг/дм<sup>3</sup> до 100...200 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, одним методом можно проводить измерения общего азота как в чистых (олиготрофных) водоёмах с содержанием азота на уровне 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, так и в неочищенных сточных водах, для которых характерно содержание азота на уровне 50...100 мг/дм<sup>3</sup>.

Время одного определения составляет 3...4 минуты, пробоподготовки (кроме фильтрования в некоторых случаях) не требуется.

Необходимо отметить, что анализаторы с термокatalитическим окислением пробы не используют токсичные или опасные реагенты, а это обеспечивает безопасность выполнения измерений и экологичность самого процесса, вследствие отсутствия химических отходов (незначительное количество

образующегося озона легко нейтрализуется).

Обзор методов завершим краткой сводкой их характеристик, приведенных в табл. 2

**Таблица 2**

Основные характеристики методов определения общего азота

	Метод Кьельдаля	Персульфатное окисление	Термокаталитическое окисление
Оценка нагрузки ОС	Неполная	Полная	Полная
Верхняя граница измеряемых концентраций	100...400 мг/дм <sup>3</sup> (без разбавления пробы)	6 мг/дм <sup>3</sup> (без разбавления пробы)	100...200 мг/дм <sup>3</sup> (без разбавления пробы)
Метрологические характеристики	Невысокие	Высокие	Высокие
Влияние состава пробы на результат	Имеется	Имеется	Отсутствует
Влияние субъективного фактора на результат	Высокое	Высокое	Исключено
Производительность	Низкая	Низкая	Высокая
Приборное оснащение	Общепотребимое	Общепотребимое	Специализированный анализатор
Безопасность метода	Опасный	Неопасный	Неопасный
Экологичность	Токсичные отходы	Химические отходы	Отходов нет

## 2. Приборное обеспечение методов

### 2.1 Метод Кьельдаля

Наиболее простой способ измерения содержания аммоний-иона, образующегося в результате реакции по методу Кьельдаля, предполагает использование иономера любого типа с аммоний-селективным электродом. Возможно титрование, не требующее приборного обеспечения, либо применение фотоколориметра (в случае колориметрического окончания).

### 2.2 Метод персульфатного окисления

Окончание метода персульфатного окисления — спектрофотометрия. Измерительный прибор — спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерение оптической плотности в диапазоне длин волн около 210 нм и снабжённый кварцевыми жидкостными кюветами.

### 2.3 Метод термокаталитического окисления

Для выполнения измерений общего азота термокаталитическим методом могут быть использованы серийно выпу-

скаемые приборы отечественного или зарубежного производства, рассмотренные, например, в [7]. Зарубежные приборы в качестве базового блока используют серийный ТОС-анализатор с дополнительной приставкой для хемилюминесцентного детектирования окислов азота, а в России производится специализированный прибор «ТОПАЗ-N», конструкция которого предусматривает все необходимые устройства, включая термореактор с катализатором, генератор озона, детектор и устройство для нейтрализации отходов газообразного озона [1].

Анализаторы «ТОПАЗ-N» позиционируются прежде всего как приборы для широкого круга лабораторий, решающих задачи санитарного контроля качества питьевой воды, исследования экологического благополучия природных водоёмов и определения степени загрязнённости сточных вод различного происхождения.

Следует отметить, что применение автоматизированных анализаторов общего азота обеспечивает получение достоверных результатов, свободных от субъективных ошибок при выполнении измерений. Как правило, современные приборы с микропроцессорным управлением позволяют не только рассчитывать измеренную концентрацию, но и обладают возможностью архивировать результаты выполненных измерений.

Подробно вопросы анализа общего азота, а также органического углерода рассмотрены в брошюре [8].

## Заключение

**П**одводя итоги рассмотрения необходимо отметить следующее:

«Метод Кьельдаля» — в полной мере соответствует заявленной в нормативном документе [2] величине, но не охватывает всех форм азота, которые могут присутствовать в сточных (или природных) водах. Как следствие, результат измерений не отражает реальной нагрузки на очистные сооружения или природную среду. Метод трудоёмок, опасен в исполнении, образуются токсичные отходы. Обладает невысокими метрологическими характеристиками.

Метод персульфатного окисления — охватывает все формы азота, т.е. отражает реальную нагрузку очистных сооружений (или природного водоёма) по азоту. Метод трудоёмок, однако это компенсируется высокими метрологическими характери-

ками (при условии использования чистых реактивов, например, персульфата калия). Невысокая верхняя граница измеряемых концентраций приводит к необходимости разбавления проб сточной воды, отмечается негативное влияние примесей тяжёлых металлов, содержащихся в анализируемой пробе.

Метод термокаталитического окисления — позволяет непосредственно определять показатель «общий азот», отличается возможностью автоматизации процесса выполнения измерений. Очень высокая производительность (до 10 измерений в час). Метод экологичен, в процессе не образуются токсичные отходы. Его метрологические характеристики значительно выше, чем у «метода Кьельдаля». Для выполнения измерений методом термокаталитического окисления может быть использован серийно выпускаемый недорогой специализированный анализатор «ТОПАЗ-N».

В заключение хотелось бы ещё раз обратить внимание, что показатель «общий азот», включающий все формы связанного азота (см. Табл. 1), в том числе азот нитратов и нитритов, позволяет оценить нагрузку очистных сооружений адекватнее, нежели ныне нормируемый показатель «сумма азота органического и азота аммонийного», адаптированный под использование ставшего уже архаичным «метода Кьельдаля», разработанного ещё в 19 веке.

## Литература

1. Ягов Г.В. Контроль содержания соединений азота при очистке сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника, 2008, №7, С. 45-49.
2. Правила холодного водоснабжения и водоотведения, утв. постановлением Правительства РФ от 29 июля 2013 г. №644, Москва, 81 с.
3. Ноллет Лео М.Л. Анализ воды. Справочник: Пер. с англ. / Лео М.Л. Ноллет. Санкт-Петербург: Профессия, 2012. 919 с.
4. РД 52.24.481-2007 Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений УФ-спектрофотометрическим методом после окисления персульфатом калия. Росгидромет, ГУ Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, 2007.
5. ISO/TR 11905-2:1997 Water quality — Determination of nitrogen (Качество воды — определение содержания азота).
6. НДП 30.1:2:3.9-08 (издание 2011 г.) МВИ органического углерода и общего азота в питьевых, природных и сточных водах, Москва, ЗАО «РОСА».
7. Маркова Т.И. Приборное обеспечение анализа органического углерода в воде/ Т.И. Маркова, Г.В. Ягов // Вода и экология. Проблемы и решения, 2013, №4, С. 23-35
8. Ягов Г.В. Анализ углерода и азота в пробах воды. Использование ТОС/TN<sub>б</sub>-анализаторов в химико-аналитических лабораториях. Санкт-Петербург: Информаналитика, 2013. 72 с.

G.V. Yagov

## DETERMINATION OF TOTAL NITROGEN IN WATER SAMPLES

Issues of monitoring of total nitrogen in samples of natural water and waste effluent are being discussed. Peculiarities of various alternatives of chemical analysis, including those with application of modern instrumental procedures have been considered. Perspectives of application of thermocatalytic oxidation method for measurement of total nitrogen mass concentration in various types of water has been shown.

**Key words:** water quality, nitrogen analysis, total nitrogen, waste effluent, environmental monitoring, water quality, analysis nitrogen, total nitrogen, wastewater, environmental monitoring

