

在线蒸馏 – 无人值守连续流动分析法测定污水中氨氮

何青青, 窦艳艳, 徐荣, 唐佳婷
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘 要:采用在线蒸馏 – 无人值守连续流动分析法对污水中氨氮进行检测, 方法在 0.00 ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.014 mg/L, 实际样品测定的相对标准偏差为 1.24% ~ 4.15%, 加标回收率为 93.0% ~ 108%, 精密度和准确度均能满足污水中氨氮的测定要求。
关键词:氨氮; 连续流动分析; 在线蒸馏; 无人值守
中图分类号: X832; O657.32 **文献标志码:** B **文章编号:** 1674 – 6732(2016)03 – 0018 – 03

Determination of Ammonia Nitrogen in Wastewater by Continuous Flow Analysis with On-line Distillation and Unattended System

HE Qing-qing, DOU Yan-yan, XU Rong, TANG Jia-ting
(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: Ammonia nitrogen in wastewater was determined by continuous flow analysis(CFA) with online distillation and unattended system. This method showed good linearity in the range of 0.00 to 10.0 mg/L, and the detection limit was 0.014 mg/L. The relative standard deviations (RSD) of parallel samples were between 1.24% and 4.15%. The recovery rates were between 93.0% and 108%. The precision and accuracy of this method fulfilled the requirement for the determination of ammonia nitrogen in wastewater.
Key words: Ammonia nitrogen; Continuous flow analysis; Online distillation; Unattended system

氨氮是评价环境质量和进行水体污染控制的重要指标之一, 已纳入我国污染物总量控制体系, 并规定了其排放的标准限值^[1-3]。目前, 国内测定氨氮的常用方法有纳氏试剂分光光度法、水杨酸分光光度法、气相分子吸收法、电极法、蒸馏 – 中和滴定法和蒸馏 – 电导法等^[4-7]。分光光度法因其操作方便、灵敏度高而被广泛应用, 但也存在干扰因素多、耗时长、线性范围窄等不足。现采用在线蒸馏 – 无人值守连续流动分析法(CFA)对水中氨氮进行检测, 并与传统分光光度法进行比较。

1 实验部分

1.1 实验仪器

荷兰 SKALAR 公司 SAN + + 型连续流动分析仪; 由 SA1074 型自动取样器、SA5000 型化学反应单元、SA5521 型智能加热单元、28505902 双光道数字式分光光度计、28505930 型无人值守控制单

元、21530919 型试剂自动切换阀、SA1332 型气体流量电磁切换控制阀等组成; Millipore Milli – Q 去离子水发生器。

1.2 实验试剂

纯水(电阻率 $\leq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 氨氮标准溶液($\rho = 500 \text{ mg/L}$); 十二烷基聚乙二醇醚(Brij35); 水杨酸钠溶液(其中, 水杨酸钠: $\rho = 80.0 \text{ g/L}$; 氢氧化钠: $\rho = 25.0 \text{ g/L}$); 稀硫酸溶液($\varphi = 0.03\%$); 亚硝基铁氰化钠溶液($\rho = 1.0 \text{ g/L}$); 二氯异氰尿酸钠溶液($\rho = 2.0 \text{ g/L}$); 蒸馏试剂(其中, 乙二胺四乙酸二钠: $\rho = 5.0 \text{ g/L}$; 氢氧化钠: $\rho = 140 \text{ g/L}$); 缓冲溶液(其中, 柠檬酸三钠: $\rho = 24.0 \text{ g/L}$, 酒石酸钾钠: $\rho = 33.0 \text{ g/L}$)。

1.3 方法原理

样品在 95 ℃、碱性条件下蒸馏, 样品中的氨和

收稿日期: 2015 – 06 – 07; 修订日期: 2016 – 02 – 15
作者简介: 何青青(1990—), 女, 助理工程师, 本科, 从事环境监测工作。

铵离子在缓冲溶液存在下被二氯异腈脲酸钠溶液释放出的次氯酸根离子氧化生成氯胺,在 40 ℃ 和亚硝基铁氰化钾存在条件下,氯胺与水杨酸钠反应生成蓝绿色的氨基水杨酸甲酯,于 660 nm 波长处测量吸光度。

1.4 实验方法

参考文献[8]进行分析,进样时间 60 s,清洗时间 60 s,蒸馏温度 95 ℃,显色温度 40 ℃。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

考虑到采用同一标准曲线进行计算,低浓度样品计算得到的浓度值会有较大偏差,故绘制低浓度范围和高浓度范围两条标准曲线,根据样品浓度选择不同的标准曲线进行计算。

2.1.1 低浓度标准曲线

配制质量浓度为 0.000,0.005,0.100,0.200,0.500,1.000 和 2.000 mg/L 的氨氮标准溶液系列,以测定信号值为纵坐标,氨氮质量浓度(以 N 计,mg/L)为横坐标,绘制标准曲线,得低浓度标准

曲线 $y = 0.149x + 0.003$,相关系数 $r = 0.9996$ 。

2.1.2 高浓度标准曲线

配制质量浓度分别为 0.00,0.20,0.50,1.00,2.00,5.00 和 10.00 mg/L 的氨氮标准溶液系列。以测定信号值为纵坐标,氨氮质量浓度(以 N 计,mg/L)为横坐标,绘制标准曲线,得高浓度标准曲线 $y = 0.166x - 0.004$,相关系数 $r = 0.9996$ 。

2.2 检出限

对氨氮质量浓度(0.050 mg/L)约为方法检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差 $S = 0.005$ mg/L,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限^[9]为 0.014 mg/L,检测下限按 4 倍的检出限计,检测下限为 0.056 mg/L。

2.3 精密度

选取 4 个不同氨氮质量浓度的实际样品分别平行测定 6 次,结果见表 1。由表 1 可知,氨氮质量浓度在 0.195~34.80 mg/L 范围内平行测定的相对标准偏差为 1.24%~4.15%,满足实验室氨氮样品分析的精密度要求。

表 1 精密度结果

组别	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
钢铁厂样品	0.199	0.204	0.206	0.195	0.205	0.198	0.201	0.004	2.21
炼油厂样品	1.032	1.018	1.121	1.091	1.117	1.048	1.071	0.044	4.15
生活污水样品	5.26	5.53	5.76	5.54	5.33	5.33	5.46	0.187	3.43
化肥厂样品	34.51	34.80	33.69	33.82	34.32	34.40	34.26	0.423	1.24

2.4 准确度

2.4.1 有证标样验证

选取国家环保部标样所 2 只有证标样进行准确度验证。编号 200558 的标准样品氨氮质量浓度参考值在低浓度曲线范围内,编号 200569 的标准

样品氨氮质量浓度参考值在高浓度曲线范围内,使用相应曲线计算,结果见表 2,测得氨氮质量浓度均在参考值范围内,满足实验室氨氮样品分析的准确度要求。

表 2 准确度结果

有证标样	测定值						平均值	参考值
	1	2	3	4	5	6		
200558	0.726	0.688	0.730	0.707	0.696	0.715	0.710	0.698 ± 0.045
200569	6.78	6.93	7.14	7.28	7.01	7.06	7.03	7.07 ± 0.270

2.4.2 加标回收率

选取 4 个不同氨氮质量浓度的废水样品进行加标回收率测定,每批样品平行测定 6 次,结果见

表 3。由表 3 可见,实际样品加标回收率为 93.0%~108%,满足实验室氨氮污水样品分析的准确度要求。

表 3 实际样品加标回收率

mg/L

样品类型		测定值						平均值	加标浓度	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
钢铁厂	加标前	0.056	0.066	0.060	0.063	0.064	0.059	0.061		
	加标后	0.159	0.166	0.162	0.166	0.169	0.161	0.164	0.100	100 ~ 105
炼油厂	加标前	2.05	2.08	2.12	2.04	2.11	1.98	2.06		
	加标后	3.07	3.01	3.13	3.02	3.05	2.94	3.04	1.00	93.0 ~ 102
生活污水	加标前	6.09	6.15	6.17	6.14	6.24	6.28	6.18		
	加标后	11.4	11.3	11.3	11.2	11.6	11.7	11.4	5.00	101 ~ 108
化肥厂	加标前	32.22	32.57	31.77	32.42	31.92	32.69	32.27		
	加标后	53.12	53.30	52.11	53.01	52.40	52.59	52.76	20.00	100 ~ 105

2.4.3 方法比对

取 30 个样品,根据氨氮的质量浓度分为低、中、高 3 个浓度组(低浓度组: $\rho\leq 2.00\text{ mg/L}$,中浓度组: $2.00\text{ mg/L}<\rho\leq 10.0\text{ mg/L}$,高浓度组: $\rho>10.0\text{ mg/L}$),每组 10 个样品,分别采用纳氏试剂分光光度法和 CFA 法进行样品分析。结果显示 2 种方法测定值的重合度较高(见图 1)。以纳氏试剂分光光度法测得数据为参考值进行计算,低浓度组的相对误差为 $-8.7\%\sim 4.0\%$,中浓度组的相对误差为 $-6.3\%\sim 2.4\%$,高浓度组的相对误差为 $-2.6\%\sim 2.9\%$,表明 CFA 法能够满足污水中氨氮的分析测定要求。

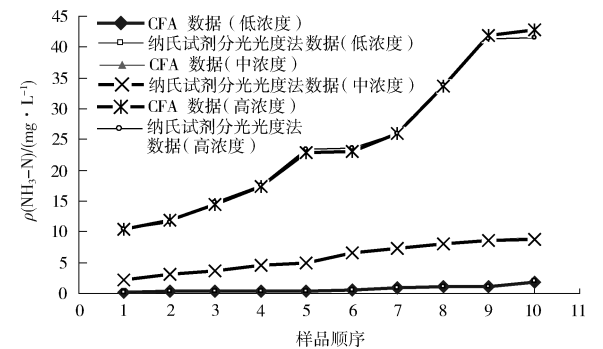


图 1 纳氏试剂分光光度法和 CFA 法测定氨氮结果的比较

3 结语

采用 CFA 法对污水中氨氮的浓度进行测定,相应质控指标均满足《HJ 665—2013》的要求,与纳氏试剂分光光度法相比,结果满足分析要求,且高

效、环保。在线蒸馏装置可以完成对污水样品中氨氮的蒸馏提取,免去了手工方法冗杂的前处理工作;无人值守系统使仪器即使在夜间也能完成样品分析工作,大大提高了工作效率;试剂使用量小,降低了对分析人员和环境的不利影响。因而在线蒸馏-无人值守流动分析法可以对污水中氨氮进行快速有效的分析,满足环保部门对企业废水及生活污水排放的监管需求。

[参考文献]

[1] 陈艳卿. 中国废水排放氨氮控制标准评述[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(3): 21-23.

[2] 国家环境保护局. 污水综合排放标准:GB 8978—1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.

[3] 章建宁, 蔡继军, 张浩. 常州市地表水中氨氮输移分析及对策建议[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(6): 36-38.

[4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 276-285.

[5] 陈志龙. 探究环境监测中的氨氮分析方法[J]. 企业技术开发, 2014, 33(24): 173-174.

[6] 叶育万, 陈明, 杨立君, 等. 氨氮值水杨酸流动注射仪器法与纳氏试剂比色法对比试验研究[J]. 化工技术与开发, 2014, 4(1): 38-43.

[7] 冯锦梅. 在线监测氨氮浓度的电导方法研究[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(1): 34-38.

[8] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 流动分析-水杨酸分光光度法: HJ 665—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.

[9] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.