

在线监测氨氮浓度的电导测量方法研究

冯锦梅

(姜堰市环境监测站, 江苏 泰州 225500)

摘要:建立了适用于氨氮在线监测的干法蒸馏-电导法和湿法蒸馏-电导法。该方法是通入一定流量的气量于含氨试样中,全沸腾加热,蒸发出的氨和水蒸气一起经冷凝器后,进入酸吸收液中。酸吸收液的电导率随氨氮蒸馏液的吸收发生变化,其变化的值和样品中氨氮的浓度呈一定的比例关系。研制出的氨氮在线监测仪结构简单,运行稳定可靠,测量结果准确。

关键词:干法蒸馏;湿法蒸馏;电导法;在线监测

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1674-6732(2014)01-0034-05

Study on the Conductivity Measurement Method for Ammonia On-line Monitoring

FENG Jin-mei

(Jiangyan Environmental Monitoring Station, Taizhou, Jiangsu 225500, China)

Abstract: This article introduces the dry distillation-conductance method and the wet distillation-conductance method which could be used in the design of on-line ammonia nitrogen analyzer. This method is passing flow of gas into ammonia containing sample and full boiling; let the ammonia and water vapor evaporated through the condenser to enter the acidic absorption solution. The conductivity of the absorption solution will change by the absorption of ammonia distillation fluid. The changing value is in proportion with the concentration of ammonia in the sample. The on-line ammonia nitrogen analyzer which designed by this method is simply structured, in stable and reliable operation and could give the accurate measurement result.

Key words: Dry distillation; Wet distillation; Conductance method; On-line monitoring

“十二五”期间,国家将氨氮和氮氧化物(NO_x)纳入总量控制指标体系,氨氮在线监测仪已成为各类水质中氨氮测量的主要设备。

目前国内市场上常见的氨氮在线监测仪采用的分析方法主要有:纳氏试剂光度法^[1]、水杨酸次氯酸盐光度法^[2]和气敏膜离子电极法等。国内厂家多采用光度法,测量的前处理只有简单的过滤、絮凝等。但废水中的脂肪胺、芳香胺、醛类、丙酮、醇类和有机氯胺类等有机化合物,以及铁、锰、镁和硫等无机离子,因产生异色或浑浊而引起干扰,所以采用简单前处理的光度法测定时,易受水中悬浮物及有色物质的干扰。进口的仪器多采用气敏膜离子电极法,仪器结构简单、操作维护方便,适用于清洁的地表水和污水厂排放废水的测定。由于气敏膜易被沾污,若不经分离,直接用于污水或污染较重的地表水中氨氮的测定,亦有困难。这几种方法的测量结果与国标方法进行比对,如遇到复杂的废水样品时,会导致测量结果不准确,误差超出范

围。针对其局限性,笔者经过大量的研究和实验,建立了测定氨氮的2种电导测量方法:干法蒸馏-电导法和湿法蒸馏-电导法。通过采用新方法对标准样品、各类地表水和废水的分析结果与同步采用国标法分析结果进行比对,证明新方法符合监测技术规范的各项技术要求,不仅操作简单,且省时、省力、高效、准确,还降低了实验成本,适宜在氨氮的在线监测中推广使用。

1 方法原理

干法蒸馏-电导法的原理是样品在碱性条件下,样品中的铵变成氨分子后,通过加热,用气体将氨带出,再用稀硫酸溶液吸收(此过程中吸收液体积不发生变化)^[3],吸收液电导率的变化在一定范围内与氨氮的吹出量成正比。

收稿日期:2013-01-19;修订日期:2013-11-08

作者简介:冯锦梅(1976—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

湿法蒸馏-电导法的原理是样品在碱性条件下,在一定的时间内,通过煮沸试样^[3],用气体将蒸馏液带出,经冷凝后再用硼酸溶液吸收^[4],吸收液电导率的最大变化值在一定范围内与氨氮的吹出量成正比。

该方法中所使用的电导测量电极为:DJS-1C(铂黑)电极(上海雷磁仪器厂);电导率测量仪器为自制电导测量仪,或选用DDS-307A电导率测量仪(上海雷磁仪器厂)。

2 实验结果与讨论

2.1 干法蒸馏-电导法

通过试验,分析方法采用的实验条件为:100 mL的含氨试样中加入碱溶液(pH值达9.5~

2.1.1 空白溶液信号值电导率的精密度

表1 空白溶液电导率的精密度

空白吸收液	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差/%
初始电导率	1 627	1 631	1 621	1 634	1 629	1 624		
吸收后电导率	1 629	1 633	1 622	1 635	1 630	1 626	1 629	0.3

由表1可知,空白溶液信号变化值的相对标准偏差为0.3%,表明空白样品蒸馏后吸收液电导变化值的一致性较好。

10.5)后,通入100 mL/min的气量,加热直至煮沸,加热时间定为20 min。此时,蒸发出的氨和水蒸气一起经冷凝器和气液分离器后,保证只有氨气进入稀硫酸吸收液中。冷凝器为一带有循环冷却水套的螺旋玻璃管,蒸发后的水气从下端进入冷凝器,从上端进到气液分离器。

稀硫酸吸收液的电导率随氨氮的吸收发生变化^[4]。其变化的值和样品中氨氮的浓度呈一定的比例关系^[5,6]。为保证在测量范围内电导-氨氮浓度的变化为线性关系,需选定氨吸收液的浓度和体积。今选用50 mL 4 mmol/L的硫酸作吸收液。电导率的变化在 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 级。为使该方法能得到准确结果,应对电导率的测定作温度补偿。

2.1.2 不同氨氮浓度与信号值电导率的相关性

用氯化铵配制不同浓度氨氮标准溶液,考察其浓度值与吸收液电导信号变化值的线性关系,结果见表2。

表2 氨氮标准液与电导信号变化值的关系

序号	$\rho(\text{氨氮标准液})/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	平行测定值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$					平均值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	标准差/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
		1	2	3	4	5		
1	0.5	17	18	19	18	18	18	3.9
2	1.0	36	37	36	38	38	37	2.7
3	2.0	73	74	76	76	76	75	1.9
4	5.0	173	174	176	176	176	175	0.81
5	10.0	368	371	371	374	376	372	0.83

将表2中序号1-5的氨氮浓度平均值(C)与对应信号变化平均值(p)进行回归,得回归方程: $C = 36.992 p - 1.470$, $r = 0.9994$,线性关系良好。表明在此实验条件下,测量的样品浓度值在0.5~10 mg/L范围内,回归方程线性可用。通过实验,当氨氮浓度值超出10 mg/L时,由于稀硫酸吸收液吸收不完全,其电导值变化不明显。

2.1.3 环境标准样品的精密度及准确度

在相同的实验条件下(采用表2的线性方程),测定的精密度见表3,实际水样加标回收率见表4。

2.1.4 干法蒸馏的实验结果讨论

(1)在该方法规定的条件下,氨的不同浓度和对应吸收液的电导变化值之间存在较好的相关性,相关性 >0.999 。加标回收率为97%~100%。表明此方法可用。

表3 环境标准样品测定精密度和误差^①

质控样	1	2	3	4	5	6	平均值	相对偏差%	是否合格
测量值	2.8	2.8	2.8	2.7	2.8	2.7	2.77	1.86	合格

①环境标准样品来自国家环境保护部标准样品研究所(GB 200553, 标值为 2.77 ± 0.14)

表4 实际水样加标回收率

序号	$\rho(\text{原水})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{加标})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{回收})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
DB 2012-342	3.63	1.0	1.0	100
		2.0	2.0	100
		3.0	2.9	97
		4.0	4.0	100
		5.0	4.9	98

(2)改变氨吸收液浓度和体积,可适当增加样品浓度的测定范围,但无本质上的变化。

(3)实际应用时通过改变样品的稀释比例,可提高样品的测量范围。但在应用于在线监测仪器时,会相应增加仪器的复杂度。

2.2 湿法蒸馏-电导法

通过试验,分析方法采用为:通入 50 mL/min 的气量于 100 mL 的含氨试样中(试样加碱调节 pH 值至 9.5 ~ 10.5),加热方式为全沸腾,加热时间 20 min。此时,蒸发出的氨和水蒸气一起经冷凝器后,

进入硼酸吸收液中。

硼酸吸收液的电导率随氨氮蒸馏液的吸收发生变化。其变化的峰值和样品中氨氮的浓度呈一定的比例关系^[2,4]。为保证在测量范围内电导-氨氮浓度的变化为线性关系,需选定氨吸收液的浓度。选用 20 mL 4 g/L 和 20 mL 20 g/L 的硼酸作为高低两种浓度的吸收液。电导率的变化在 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 级。为使该方法能得到准确结果,可对电导率的测定作温度补偿。

2.2.1 空白溶液信号值电导率的精密度

表5 空白溶液蒸馏后吸收液电导变化值的精密度

吸收液	平行测定值						平均值	标准差
	1	2	3	4	5	6		
初始电导率	6	6	6	6	6	6	6	0
电导率正向变化最大值	0	0	0	0	0	0	0	0

由表5可知,空白溶液信号变化值的相对标准差为0,表明空白样品蒸馏后吸收液电导变化值的一致性较好。

2.2.2 不同氨氮浓度与信号值电导率的相关性

用氯化铵配制不同浓度氨氮标准溶液,考察它与信号值的线性关系,结果见表6、表7。

表6 氨氮标准液与电导信号变化值的关系(吸收液浓度:20 mL 4 g/L 的硼酸)

序号	$\rho(\text{氨氮标准液})/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	平行测定值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$					平均值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	标准差/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
		1	2	3	4	5		
1	0.5	6	6	6	6	6	6	0
2	1.0	14	14	14	14	14	14	0
3	2.0	31	32	32	33	32	32	0.71
4	5.0	79	80	81	82	83	81	1.58
5	10.0	160	163	163	166	163	163	2.12

表7 氨氮标准液与电导信号变化值的关系(吸收液浓度:20 mL 20 g/L 的硼酸)

序号	$\rho(\text{氨氮标准液})/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	平行测定值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$					平均值/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	标准差/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
		1	2	3	4	5		
1	2	16	16	16	16	16	16	0
2	5	60	61	60	60	62	60.6	1.47

续表 7

序号	ρ (氨氮标准液)/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平行测定值/($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)					平均值/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	标准差/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
		1	2	3	4	5		
3	10	135	137	138	138	137	137	0.89
4	30	432	432	430	431	430	431	0.23
5	50	721	725	724	724	726	724	0.26
6	100	1 400	1 412	1 408	1 408	1 404	1 406	0.32

将表 6、表 7 中氨氮浓度值 (C) 与对应信号变化值 (p) 进行回归^[6], 得:

$C_1 = 16.518 p_1 - 6.736, r = 0.9999, C_2 = 14.210 p_2 - 4.134, r = 0.9998$, 线性关系良好。表明在此实验条件下, 测量的样品浓度值从 0.5 ~ 10 mg/L 以及 2 ~ 100 mg/L 范围内, 二条回归方程线性可用。

2.2.3 环境标准样品的测定结果

该方法对环境标准样品进行测定, 其测量值均在标准值范围内, 相对偏差 $< 5\%$ ^[6], 符合环境监测分析方法的要求。

在相同的实验条件下, 采用表 5 的线性方程 1, 测定环境标准样品的结果见表 8。在相同的实验条件下, 采用表 5 的线性方程 2, 测定环境标准样品的结果见表 9。

表 8 环境标准样品测定精密度和误差 (采用表 5 的线性方程 1)

标样编号 GB	保证值 ($A \pm U$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					相对标准 偏差/%	是否合格	
200553	2.77 ± 0.14	2.8	2.8	2.7	2.7	2.8	2.76	1.98	合格
200555	1.44 ± 0.08	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4	1.42	3.15	合格
200532	0.501 ± 0.037	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.50	0.00	合格

表 9 环境标准样品测定精密度和误差 (采用表 5 的线性方程 2)

标样编号	保证值 ($A \pm U$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					相对标准 偏差/%	是否合格	
102206	20 ± 2.0	19.2	19.3	19.2	19.4	19.3	19.28	0.43	合格
102207	10 ± 1.0	9.7	9.4	9.6	9.5	9.7	9.58	1.36	合格
102209	40 ± 4.0	38.7	39.1	38.6	38.8	38.8	38.8	0.48	合格

由表 8、表 9 可见, 标准样品测定的相对标准偏差为 3.15% ~ 0.0%, 方法精密度较好。标准样品的测定值均在给定值的范围内, 方法准确度较好。

2.2.4 实际水样加标回收率

实际水样加标回收率见表 10、表 11。

表 10 实际水样加标回收率 (采用表 5 的线性方程 1)

序号	ρ (原水)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (加标)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (回收)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
FS2012 - 387	3.63	1.0	1.0	100
		2.0	2.0	100
		3.0	3.0	100
		4.0	3.9	97.5
		5.0	4.9	98

表 11 实际水样加标回收率 (采用表 5 的线性方程 2)

序号	ρ (原水)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (加标)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ (回收)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
FS2012 - 668	36.6	10.0	9.8	98
		20.0	19.9	99.5
		30.0	30	100
		40.0	39.6	99
		50.0	49.8	99.6

2.2.5 不同行业实际水样比对

不同行业实际水样比对结果见表12。

表12 不同行业实际水样比对结果

序号	原水类别	纳氏法测定均值/(mg·L ⁻¹)	该法测定均值/(mg·L ⁻¹)	相对允差/%
1	姜堰市化肥厂出口	5.23	5.30	1.3
2	姜堰市城区污水厂进口	26.60	26.80	0.75
3	姜堰市城区污水厂出口	6.45	6.50	0.78
4	某食品厂出口	12.23	12.40	1.4

结果表明,该方法和国标纳氏法之间无明显差异。

2.2.6 湿法蒸馏的实验结果讨论

(1)在该方法规定的条件下,氨的不同浓度和对应吸收液的电导变化峰值之间存在较好的相关性,相关性 > 0.999。加标回收率在 97.5% ~ 100%,表明此方法可用^[7]。

(2)减少氨吸收液浓度和体积,可适当扩展样品的测定下限。在硼酸吸收液的浓度为 1 g/L、体积 10 mL 的条件下,测量下限可低至 0.05 mg/L。同样增加硼酸吸收液的浓度和体积,可提高测量样品的浓度上限。在硼酸吸收液的浓度为 40 g/L、体积 20 mL 的条件下,测量上限可达 500 mg/L。

(3)实际应用时通过改变硼酸吸收液的浓度,可满足绝大部分环境样品的测量要求。将此方法应用于在线监测仪器时,在保证仪器结构简单化的条件下,增加了仪器的灵活性。

3 结语

(1)影响电导率变化的主要是无机离子,微量的有机物不会对电导率产生影响。加入碱液,使水样的 pH 值达 9.5 ~ 10.5 进行蒸馏,可减小氰酸盐和有机氮化合物(如甘氨酸、尿素、谷氨酸和乙酰胺等)的水解。由于通过蒸馏,样品中的脂肪胺、芳香胺等有机物,以及铁、钙、镁和硫等无机离子能有效去除。目前所知,仅有低分子胺(如甲胺、乙胺等)会被同时分离出来,但这些干扰物质对吸收液电导率变化影响较小,完全能满足在线分析仪器的要求。

(2)干法蒸馏 - 电导法和湿法蒸馏 - 电导法二种测定氨氮浓度的新方法均能满足绝大部分环境水样的测定。

(3)湿法蒸馏 - 电导法相对于干法蒸馏 - 电

导法更易应用于在线监测仪器上。只需改变硼酸吸收液的浓度,就能实现环境样品的全量程测量,仪器结构简单、可靠,测量时间短,结果准确。硼酸吸收液比稀硫酸吸收液更稳定。以此法研制出的在线监测仪器,出厂时内置的测量曲线在仪器使用的过程中,无需修正即能满足长时间的测量要求。2 个月中,仅用氨氮标准溶液做了 1 次标定。经 6 次加标回收试验,测得平均回收率为 98%,回收范围为 97% ~ 100%。

(4)方法最低检出限为 0.1 mg/L。按照《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) I 类水氨氮限值为 0.15 mg/L,故基本能满足 I 类水的测定要求,完全能满足 II 类 ~ V 类水的要求。

(5)以湿法蒸馏 - 电导法为基础的氨氮在线测量仪器,在使用过程中仅需少量的碱和硼酸,仪器的运行费用很低。在姜堰市的多个污染源监测点的应用中取得较好的效果。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 闫修花,王桂珍,陈迪军. 纳氏试剂比色法测定海水中的氨氮[J]. 环境监测管理与技术,2003,15(3):21-23.
- [3] 环境保护部. HJ 537-2009 水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法[S]. 北京:中国环境出版社,2009.
- [4] 王维德,于宝祥,梁秀凤. 吹脱-电导法测定水中氨氮及其自动分析仪[J]. 环境监测管理与技术,2003,15(1):30-31.
- [5] 彭伟,吕秀荣,陈永立. 蒸馏和滴定法测定水中氨氮的过程优化[J]. 新疆石油科技,2007,17(1).
- [6] 穆季平,李红娟. 蒸馏-滴定法测定废水中氨氮的方法研究[J]. 河南大学学报:自然科学版,2006,36(3).
- [7] 施昌彦. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京:中国计量出版社,2000.

(栏目编辑 周立平)