

监测技术 ·

# 吹脱 - 电导法测定水中氨氮及其自动分析仪

王维德, 于宝祥, 梁秀凤  
(山东省环境监测中心站, 山东 济南 250013)

**摘要:**建立了吹脱 - 电导法测定水和污水中的氨氮的方法。该方法是在 90 °C 温度下, 以气体将水样中氨氮吹出, 用 5 mmol/L 硫酸吸收, 吸收液电导率的变化, 在一定浓度范围内与氨氮吹出量成正比。测定标准样品的相对标准差和相对误差均为 2.7%, 方法的精密度和准确度均较好。根据该方法原理研制的氨氮在线自动分析仪测定自行配制的氨氮标准溶液, 相对误差在 2.8% 以内, 测定值准确可靠, 最低检出限为 0.1 mg/L。两台样机分别用于黄河边国家水质自动站测定地表水和济南水质净化厂测定污水, 经过约 5 个月的运转, 情况良好。

**关键词:**氨氮; 吹脱 - 电导法; 自动监测; 地表水; 污水;

**中图分类号:** X853      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1006 - 2009(2003)01 - 0030 - 02

## To Detect $\text{NH}_3 - \text{N}$ in Water with Blow-off-conductometry and The Automatic Analyzer

WANG Wei-de, YU Bao-xiang, LIANG Xiu-feng  
(Shandaong Environmental Monitoring Center, Jinan, Shandong 250013, China)

**Abstract:** To research the method of blow-off-conductometry to detect the  $\text{NH}_3 - \text{N}$  in water and wastewater. The procedure and method were discussed in this paper. The relative standard deviation was 2.7% with high accuracy. For the online automatic analyzer based on this method, to detect  $\text{NH}_3 - \text{N}$ , relative standard deviation was less than 2.8%, the lowest detection limit was 0.1 mg/L. Two sample analyzers were used in two sites for test. With 5 months test, all was fine.

**Key words:**  $\text{NH}_3 - \text{N}$ ; Blow-off-conductometry; Automatic monitoring; Surface water; Wastewater

氨氮是造成水体污染的主要污染物之一。

目前, 测定氨氮的方法, 主要采用纳氏试剂光度法和气敏膜离子电极法。用光度法测定易受水中悬浮物及有色物质的干扰, 需要分离; 气敏膜离子电极法方便、简单, 但气敏膜易被沾污, 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。一种较新的氨氮测定方法是在碱性条件下, 将铵离子变成氨分子, 测定其在紫外区的吸收, 它的优点是不受悬浮物及有色物质的干扰, 但要用傅立叶变换作信号处理, 仪器价格较高, 在我国尚未普遍使用。

蒸馏分离是氨氮分离的经典方法, 几乎被所有的实验室采用, 但蒸馏分离耗电、耗水、耗时。基于上述情况, 经过大量的研究和实验, 建立了测定氨氮的“吹脱 - 电导法”。该方法的原理是将铵离子

变成氨分子后, 在一定条件下, 用气体将氨带出, 再用稀硫酸吸收, 吸收液电导率的变化在一定浓度范围内与氨氮的吹出量成正比。去除干扰物质, 吹脱与蒸馏接近于等效。在碱性条件下, 氨的分离亦几乎是特效的。目前所知, 仅有低分子胺(如甲胺、乙胺等)会被同时分离出来, 在一般情况下, 它们在地表水中的含量相对于氨而言, 往往可忽略不计。

### 1 实验结果和讨论

氨在水中溶解度很大, 要将其从水中吹出, 需选定合适的温度、吹气气体流速和吹气时间。通过

收稿日期: 2002 - 10 - 17; 修订日期: 2002 - 12 - 05

作者简介: 王维德(1937 - ) 男, 江苏扬州人, 高级工程师, 大学, 全国环境化学计量技术委员会委员, 全国环境监测技术委员会委员, 从事环境监测仪器开发研制工作。

试验,分别选用 90、200 mL/min 和 20 min。此时,水蒸发带来的本底信号值较低。

为作电导法测定,需选定氨吸收液的试剂及其浓度。今选用 5 mmol/L 硫酸作吸收液。电导率的变化在  $\mu\text{S}/\text{cm}$  级。

为使仪器能得到准确结果,要有一定的加热和控温方法,并应对电导率的测定作温度补偿。

1.1 空白溶液信号值电导率的精密度  
空白溶液信号值的精密度见表 1。

表 1 空白溶液信号值的精密度

空白溶液	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	标准偏差
电导率 / ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	23.03	23.93	24.32	22.66	21.59	24.13	23.28	1.052

已扣除本底值。

由表 1 可知,空白溶液信号值的相对标准差为 4.5%,精密度较好。

1.2 标准样品精密度

氨氮标样(3510123 号)的给定值为 25.1 mg/L  $\pm 0.276$  mg/L,经稀释后为 1.004 mg/L,测定的精密度见表 2。

表 2 标准样品测定精密度

标准样	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	标准偏差
测定值	0.941	0.975	0.967	0.990	0.969	1.018	0.977	0.026

由表 2 可见,标准样测定的相对标准差为 2.7%,方法精密度较好。标准样的给定值与测定值的相对误差为 2.7%,方法准确度亦较好。

1.3 氨氮自动分析仪的准确度

以自行配制的氨氮标准溶液质量浓度 12.7 mg/L,用自动分析仪测定。结果为 12.48 mg/L、13.30 mg/L 和 13.38 mg/L,均值为 13.05 mg/L,相对误差 2.8%,仪器测定结果准确可靠。

1.4 氨氮浓度与信号值电导率的相关性

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 3。

表 3 氨氮浓度与信号值的线性关系

氨氮 / ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.000	0.203	0.508	1.02	1.52	2.03
电导率 / ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	26.52	27.75	38.36	62.02	80.09	99.84

已扣除本底值。

将表 3 中的氨氮浓度值与对应信号值进行回归,得回归方程:  $y = 37.885x + 22.419$ ,  $r = 0.996$ ,线性关系良好。

1.5 最低检出限

按规定方法作 10 组空白平行样,数据见表 4。

表 4 10 组空白样信号值

空白样	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
电导率	27.06 27.95	28.73 29.13	28.53 28.34	28.34 28.06	26.88 28.06	29.12 26.97	26.00 27.75	26.28 27.76	27.95 29.03	29.13 29.63

已扣除本底值。

将表 4 中数据作单因素方差分析,得  $F = 1.933 < F_{0.1(9,10)} = 2.42$ ,说明批间无显著差异,重复性良好。计算批内标准差为  $0.8282 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,查  $t$  表,单侧  $t_{10} = 1.812$ ,由此得最低检出限  $L = 2 \times 1.414 \times 1.812 \times 0.8282 = 4.249 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,除以曲线斜率 37.9 得  $0.112 \text{ mg}/\text{L}$ 。由此,  $\text{NH}_3 - \text{N}$  最低检出限为  $0.1 \text{ mg}/\text{L}$ 。

2 结语

(1)在规定的条件下,从反应液中吹出的氨,被吸收液吸收后,吸收液电导率的变化量与反应液中氨氮的浓度成正相关,相关系数大于 0.99,可据此进行氨氮的定量测定。

(2)改变反应液中试样与稀释水之比,仪器的氨氮测定范围可从  $0 \text{ mg}/\text{L} \sim$  (下转第 35 页)

### 2.2 精密度和加标回收率

在扩散管中加入乙酸模拟含乙酸的空气和废气,在方法线性范围内,取两只吸收管(分别装入蒸馏水和乙酸加标样品),经三通管与扩散管相连,对模拟气进行采样后分别测定( $n = 6$ ),结果见表 1。

表 1 精密度和加标回收率 ( $n = 6$ )

样品	平均值 / ( $\text{mg L}^{-1}$ )	相对标准差 / %	加标回收率 / %
1#	0.014	5	85 ~ 101
2#	0.143	2	87 ~ 99
3#	1.412	4	88 ~ 106

### 2.3 采样效率

取两只吸收管,其中 1 只吸收管前端连接一扩散管,同时采样,用微量注射器在扩散管的前端缓慢加入一定量的乙酸标准溶液,采样结束后分别测定。采样效率为两只吸收管中乙酸含量的差值除

以加入的乙酸量。

采样时,有小部分乙酸随水蒸气流失。环境温度越高,采样时间越长,则乙酸的流失量越大,采样效率越低。在 22 环境温度下采样 60 min,其采样效率变化范围在 92.5% ~ 97.7% 之间。

采用含甲基橙指示剂的参比吸收管可有效控制采集高浓度乙酸的采样时间,避免采样的盲目性。甲基橙指示剂完全变色时吸收液中乙酸的质量浓度约为 0.03 mg/mL。

### 2.4 实例

对某醋酸纤维有限公司的环境空气及其废气进行了乙酸监测,其周围 4 个环境空气测点均未检出;醋片车间面源 4 个测点某日上、下午各测两次,其均值:1# 点 0.36  $\text{mg/m}^3$ , 2# 点 1.04  $\text{mg/m}^3$ , 3# 点 0.45  $\text{mg/m}^3$ , 4# 点 0.44  $\text{mg/m}^3$ ;醋片车间 6 个排气筒废气中乙酸值为 1.33  $\text{mg/m}^3$  ~ 23.0  $\text{mg/m}^3$ ,平均值 7.12  $\text{mg/m}^3$ 。

(上接第 31 页)

2 mg/L 扩展到 0 mg/L ~ 20 mg/L 或 0 mg/L ~ 50 mg/L。

(3)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) 类水 $\text{NH}_3 - \text{N}$  限值为 0.15 mg/L,故基本能满足 类水的测定要求,完全能满足 类 ~ 类水的要求。

研制的仪器样机,在试用中表现出以下特点:

(1)由于采取吹脱法分离,仪器抗干扰能力强。黄河边国家水质自动监测站试用的一台样机,连续运转了一个半月没有出现故障;停机 7 d 后再次使用,仍正常运行。济南市水质净化一厂试用的另一台样机,对含氨氮 20 mg/L 以上的污水作长期连续监测,结果也很理想。

(2)操作简便,结果可靠。一个半月,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 95.0%,回收范围为 87.2% ~ 106.5%,回收率的相对标准差为 8.1%。

以该方法为基础设计的仪器,已于 2002 年 9 月 20 日,在济南通过了由国家环保总局组织的鉴定。专家一致认为:“首次将吹脱 - 电导法应用于氨氮的在线自动监测,设计思想创新性强,研制的仪器具有简便、抗干扰、准确、省时等特点。”提供的仪器样机,设计合理、操作简便,测定结果不受浊度和色度等干扰,在黄河及城市污水处理场试用表明,该仪器可用于地表水和污水中氨氮浓度的在线自动监测。整机性能指标达到国内领先水平。”

## · 简讯 ·

### “河北省污染源在线计算机监控网络系统”通过鉴定

2002 年 12 月 21 日,由河北省环境监测中心站承担的“河北省污染源在线计算机监控网络系统”通过了河北省环保局组织的专家鉴定。该项目应用 SMS 无线传输技术、VSAT 卫星通信网络、网络数据库、WEBGIS 等通信及计算机技术,实现了应用 WEBGIS 作为污染源在线监控数据的发布平台,在省一级的环保网络构架下统一了污染源在线设备的串口输出协议。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2002 年第 12 期