

· 工作经验 ·

氨氮分析仪与连续流动分析仪对测定水中氨氮的比较

叶树才, 徐迅宇

(中山市环境监测站, 广东 中山 528403)

中图分类号: X 830

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2006)03-44-01

面对地表水采样分析越来越定时、大量的特点, 很多监测部门都开始用仪器分析代替原来的手工分析, 其中, 氨氮分析仪与连续流动分析仪(CFA)是两种用的较多的仪器。现比较两种仪器的分析方法, 说明两种仪器的分析方法在灵敏度、稳定性和回收率方面都达到测定要求。

1 实验

1.1 方法原理

氨氮分析仪是一种复合电极, 以 pH 玻璃电极为指示电极, 银-氯化银电极为参比电极。此电极对被置于盛有 0.1 mol/L 氯化铵内充液的塑料套管中, 管底用一张微孔疏水透气膜与试液隔开, 并使透气膜与 pH 玻璃电极间有一层很薄的液膜。当测定水样中的氨氮时, 加入强碱, 使铵盐转化为氨, 氨气通过透气膜的气体传输, 使膜两边的氨气分压平衡。达到平衡时, 在传感器膜和玻璃电极膜之间的内充液薄层中, 氨的浓度等于样品中氨的浓度, 此时, pH 电极对即可测量薄层中 pH 值产生的变化, 并产生与样品中氨浓度有关的输出电压。与大多数离子选择电极一样, 氨传感器的输出电压与氨浓度的对数成正比。

连续流动分析仪在亚硝基铁氰化钠存在下, 水样中的氨氮与水杨酸钠和二氯异氰酸钠盐(DIC)反应生成蓝色化合物, 在 660 nm 处测定吸光度。由于采用的是分光光度法, 所以在水样浑浊或带色情况下, 会对测定结果产生较大影响, 为此在分析时需作适当的预处理。对较清洁的水样、污染严重的水样或工业废水的预处理均按《水和废水监测分析方法》(第四版)。

1.2 主要仪器与试剂

氨氮分析仪, 连续流动分析仪(CFA)。铵盐储备液: 硫酸铵 1.6518 g 用去离子水稀释至

100 mL; 标准液 1(氨氮质量浓度为 1.4 mg/L): 移取铵盐储备液 2 mL, 加入 0.5 mol/L 的硼酸溶液 100 mL, 用去离子水稀释至 5 L; 标准液 2(氨氮质量浓度为 5.6 mg/L): 移取铵盐储备液 8 mL, 加入 0.5 mol/L 的硼酸溶液 100 mL, 用去离子水稀释至 5 L; 500 mg/L 氨氮标准液; 缓冲液: 柠檬酸钠 40 g 用去离子水稀释至 1 L, 加入 30% Brij-35 溶液 1 mL; 水杨酸钠溶液: 水杨酸钠 40 g 硝普钠 1 g 用去离子水稀释至 1 L; DIC 酸: 氢氧化钠 20 g 二氯异氰酸钠盐(DIC) 3 g 用去离子水稀释至 1 L。

2 结果与分析

2.1 工作曲线

(1) 氨氮分析仪。采用“动态校准”法代替传统的校准法算出水样的氨氮结果。在每次分析氨氮时, 通过动态校准, 该仪器都会用标准液 1 和标准液 2 得到新的校准数据。标准数据包括: 在确保标准液 1 的质量浓度为 1.4 mg/L 氨氮和标准液 2 的质量浓度为 5.6 mg/L 氨氮时, 标准液之间的差值为 (6.000 ± 0.500) mV。 (电极斜率, 对电极特性起绝对性的作用); 确保每次测量时, 使由温度或漂移带来的影响得到补偿 (该实验采用的氨氮分析仪每次进样量为 40 mL, 分析周期为 23 min)。

(2) 连续流动分析仪。该仪器采用分光光度法, 需要用标准液配制质量浓度分别为 4 mg/L、2 mg/L、1 mg/L、0.5 mg/L、0 mg/L 的标准曲线。标准曲线相关系数 $r = 0.9996$ 回归直线 $y = 12.170x + 3.607.3$ (该实验所用的仪器每次进样量为 8 mL, 分析周期 10 min)。

(下转第 48 页)

收稿日期: 2005-05-31 修订日期: 2006-03-15

作者简介: 叶树才(1978-), 男, 广东中山人, 助理工程师, 学士, 从事环境监测工作。

表 2 COD 水质自动在线分析仪不同行业废水的测试结果

类别	比对次数/次	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 /%
印染废水	12	65~210	3.0~50.0
皮革废水	10	80~300	8.0~60.0
生活污水	10	40~130	9.5~90.0

印染和皮革两行业的废水往往含有较多的悬浮物,致测定值出现较大偏差,生活污水中的 COD 值一般都较低,在 30 mg/L~75 mg/L 范围,但仪器的测量范围一般是 50 mg/L~300 mg/L,故样品测定值在 < 60 mg/L 时,就会发生严重偏差。另外,当废水中悬浮物过多时,容易堵塞采样泵管或造成管路故障,也使测定结果异常,而当排污企业废水中 COD 浓度变化较大时,仪器需自校正,但实际工作要靠人为操作,也会造成结果偏移。

1.3 仪器日常运行维护的职责不清

在日常生产管理中,在线监测系统的生产单位和排污企业之间互相推委,排污企业不关心仪器是否正常运行,在出现停产维修、停电、停水时,不能及时与管理与维护部门联系,造成仪器意外停止运转,甚至出现故障。仪器生产单位对故障不能及时维修,环保部门的标准曲线校正、溶液配制等工作也不能及时做到位。

(上接第 44 页)

2.2 精密度

根据工作曲线分别用两种分析仪对无氨水和氨氮浓度为 1.00 mg/L 的标液进行检测,该实验采用的两种分析仪的最低检出限分别为 0.08 mg/L 和 0.01 mg/L,结果见表 1。

表 1 连续流动分析仪和氨氮分析仪的精密度的试验结果

仪器	样品	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	标准偏差 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD /%
连续流动 分析仪	无氨水	0.005(y)	0.003	-
	标准溶液	1.013	0.011	1.1
氨氮 分析仪	无氨水	0.04(y)	0.002	-
	标准溶液	1.000	0.012	1.2

从表 1 可见,两种分析仪的空白样均达到预期目的,标样的相对标准偏差(RSD)均 < 2%,说明两种分析仪都具有较高的重现性和稳定性。

2.3 准确度

— 48 —

2 建议

(1)用硫酸亚铁铵作为量程液时,由于保存期较短,临用前必须标定,并且操作烦琐,浓度的变化受环境温、湿度影响很大,建议改用邻苯二甲酸氢钾溶液代替。

(2)放宽现场实际废水的比对测定指标^[2],当废水 COD 质量浓度 $\leq 50 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $\leq 50\%$;当废水 COD 质量浓度 $> 50 \text{ mg/L}$, $\leq 100 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $\leq 30\%$;当废水 COD 质量浓度 $> 100 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $\leq 20\%$ 。

(3)明确排污企业、仪器生产单位和环保部门在仪器日常管理上的职责,对排污企业人员适当培训,仪器应有保护设施,避免无关人员直接接触,防止数据人为更改。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版, 2002.
- [2] 李艳红. 废水 COD 在线监测系统现场比对试验及管理的几点建议 [J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 33-35.

本栏目责任编辑 张启萍

分别用两种分析仪对实际水样进行加标回收检验,其中水样取 50 mL, 标液取 0.5 mL, 结果见表 2。

表 2 样品加标回收试验 (n=6)

仪器	水样底值 $m / \mu\text{g}$	加标量 $m / \mu\text{g}$	测得总量 $m / \mu\text{g}$	回收率 /%
连续流动分析仪	9.0	10.0	18.3	93.0
氨氮分析仪	9.0	10.0	18.5	95.0

表 2 可见,两种仪器加标回收率都在 90%~110% 之间,符合《环境水质监测质量保证手册》要求。两种方法的统计检验见表 3。

表 3 两种方法的统计检验

t 检验		F 检验		r 检验	
t	$t_{0.05}(30)$	F	$F_{0.05}(30, 30)$	r	$r_{0.05}(30)$
0.747	2.042	0.60	1.84	0.8984	0.3494

结果表明,氨氮分析仪和连续流动分析仪测定地表水中氨氮,均具有高准确度和精密度等优点。