

煤化工废水中氨氮测定方法的探究

潘延明 (国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 结合煤化工废水化学组成复杂, 氨氮含量较高的特点; 采用全自动凯氏蒸馏定氮仪法快速测定煤化工废水中氨氮的含量, 本方法具有实验步骤简单、试剂毒性小、样品分析速度快等优点; 经过标准样品和煤化工各种废水样品的测定, 其回收率在 98%-100.4% 之间; 同时, 经过与纳氏试剂分光光度法比较, 该方法在测定组成复杂、高浓度的煤化工工艺废水时, 结果表明其具有干扰因素少、操作方便快捷、测定结果重复性和准确度更高的优点。

关键词: 氨氮; 全自动凯氏定氮仪; 煤化工; 纳氏试剂分光光度法

0 引言

煤化工废水中一般含有大量固体悬浮颗粒和溶解性有毒有害化合物, 其化学组成复杂: 除含有酚类化合物、稠环芳烃、油、醇等有毒有害有机物质外; 还有很多无机物 (如: 氨氮、硫化物、无机盐等), 且水样中氨氮含量较高。

在分析过程中, 在 HJ537-2009 标准中的预处理蒸馏装置时间过于冗长, 操作繁琐, 蒸馏过程中氨氮易逸出蒸馏装置, 造成损失, 致使结果偏低, 蒸馏过程的重复性不易控制。采用全自动凯氏蒸馏装置, 极大的减少了人为因素, 且操作简单, 蒸馏过程控制更加准确、精密密度更高, 更加安全。

根据煤化工废水的氨氮含量普遍较高、干扰组分较多的特点, 宜采用滴定法。

本篇通过对煤化工各类水样的大量实验数据论证了采用全自动凯氏定氮仪的方法 (以下简称定氮仪法), 其准确度符合各项技术要求, 且操作简单, 安全性高, 可用于实际测试工作。

1 实验部分

1.1 仪器方法原理

水样加入氢氧化钠碱化后, 蒸馏释出的氨用硼酸溶液吸收, 以溴甲酚绿-甲基红为指示剂, 用盐酸标准溶液滴定馏出液中的氨氮, 同时做空白实验。

1.2 规范性引用文件

①水质, 氨氮的测定, 蒸馏中和滴定法, HJ537-2009;

②水质, 氨氮的测定, 纳氏试剂分光光度法, HJ535-2009。

1.3 试剂与仪器

除非另有说明, 定氮仪法分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂, 实验用水用市售纯水器制备。

①硼酸 (H_3BO_3) 溶液, $\rho = 40g/L$ 。称取 40g 硼酸溶于水, 定容至 1000mL。硼酸不易溶解, 可以在 60℃左右加热 1-6 个小时溶解;

②氢氧化钠 (NaOH), 35%。称取 35g 氢氧化钠溶

于水, 稀释至 1000mL;

③盐酸溶液 $C(HCl) = 0.1000mol/L$, 国家标准物质, 在 20℃时, 相对扩展不确定度为 0.2%, $K=2$;

④无水乙醇, 98% (市售);

⑤溴甲酚绿指示剂: 在 100mL 乙醇 (3.3) 溶液溶解 0.1g 溴甲酚绿, 避光棕色瓶子盛放;

⑥甲基红: 在 100mL 乙醇 (3.3) 溶液溶解 0.1g 甲基红, 避光棕色瓶子盛放;

⑦溴甲酚绿-甲基红混合指示剂: 按溴甲酚绿比甲基红为 2:1 混合溶液备用;

⑧全自动凯氏定氮仪;

⑨紫外可见分光光度计。

1.4 实验方法

全自动凯氏定氮仪法:

①首先打开仪器冷却水, 放置空的 U 型玻璃管, 然后开机预热;

②预热完成后设置方法条件, 主要设置加入 NaOH、 H_3BO_3 、水的加入量, 盐酸滴定剂的浓度和延迟时间等;

③进入清洗程序清洗仪器管路;

④空白值测定: 取适量蒸馏水于 U 型玻璃管中, 点击测试, 测定空白值 V_0 并保存, 空白值应该测定多次, 直至稳定为止;

⑤样品的测定: 取适量待测样品于 U 型玻璃管中, 设置取样体积 V , 记录标准溶液的滴定体积 V_1 ;

⑥结果计算:

$$P_{N(mg/L)} = \frac{(V_1 - V_0)}{V} \times C_{(HCL)} \times 14.01 \times 1000$$

V_1 : 滴定试样所消耗的盐酸溶液的体积, mL。

$C_{(HCL)}$: 盐酸标液的浓度 0.1mol/L。

V_0 : 滴定空白所消耗的盐酸溶液的体积, mL。

V : 试样的体积, mL。

14.01: 氮的原子量。

2 实验结果与讨论

2.1 方法检出限: 空白实验中检出目标物质

按方法分析步骤重复 21 ($n \geq 7$) 次空白试验, 将

各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 21 次平行测定的标准偏差，按下式计算方法检出限。

$$MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

t: 自由度为 n-1, 置信度为 99% 的 t 分布 (单侧)。
S: n 次平行测定的标准偏差。

当自由度为 20 时, 置信度为 99% 时, 查环境检测分析方法标准制定技术指导 (HJ168-2020) 表 A.1 t 值得 $t_{(20, 0.99)}=2.528$ 。

见表 1。

2.2 定氮仪法重现性和准确度实验

分别对含氨氮浓度为 (1mg/L, 10mg/L, 100mg/L, 500mg/L) 的标准样品进行 6 次重复测定。实验室相对误差为: 0.07%-5.94% 之间, 标准偏差为: 0.023-0.12 之间。

如表 2。

2.3 定氮仪法回收率

分别对平均测定浓度为 (1.69mg/L, 16.34mg/L, 66.36mg/L, 205.40mg/L) 的实际样品和加标 (0.1mg、1mg、2mg、10mg) 含量的加标样品进行测定, 计算加标回收率在 98%-100.40% 之间。

如表 3。

2.4 定氮仪法与纳氏试剂分光光度法对比实验

定氮仪法与纳氏试剂分光光度法分析同一样品对比数据如表 4, 由表 4 可知, 定氮仪法在测定高浓度的氨氮含量水样时, 相对标准偏差更低, 测定样品的重复性

更好。

3 结论

①由于煤化工废水的组成复杂多样, 采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮时, 水中的有机物、硫化物、油类、重金属等会参与反应生成异色或浑浊引起干扰, 影响测定结果的准确度和精密度。采用蒸馏滴定法, 可以避免用纳氏试剂分光光度法测定时由于水样干扰引起的测量误差;

②定氮仪法采用仪器自动蒸馏与中和滴定法相结合的方法, 仪器由多种传感器精密控制, 加液速度更加精准, 可精确到 0.002mL, 使终点更加准确, 蒸馏过程相比手动蒸馏安全可靠, 干扰因素少; 且在测定高浓度氨氮含量的水样时具有比纳氏试剂分光光度法测定的准确度和精密度更高的优点, 可满足煤化工废水氨氮分析的日常工作。

参考文献:

- [1] 国家环保局《水和废水检测分析方法》编委会. 水和废水检测方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 张永胜. 煤化工生产废水处理及回用技术方案探讨 [J]. 石油化工应用 2014, 11(11).
- [3] HJ168-2020. 环境检测分析方法标准制订技术指导 [S]. 生态环境部, 2021.
- [4] 于晓峰. 纳氏试剂分光光度法测定煤化工废水中氨氮的影响因素 [J]. 化工设计通讯, 2020(6).

表 1 方法检出限测定数据表 (mg/L)

平行测定结果	序号	测定值	序号	测定值	序号	测定值
	1	0.392	8	0.588	15	0.560
	2	0.420	9	0.588	16	0.560
	3	0.420	10	0.869	17	0.504
	4	0.420	11	0.869	18	0.504
	5	0.420	12	0.644	19	0.532
	6	0.532	13	0.644	20	0.672
	7	0.588	14	0.560	21	0.672
标准偏差 S: 0.13						
MDL (mg/L) : 0.33						
测定下线 (mg/L) : 1.32						

结果: 由空白值计算新方法最低检出限浓度为 0.33mg/L, 测定下线记为 4 倍检出限, 结果为: 1.32mg/L。

表 2 方法重现性和准确度实验数据 (空白: 0.023mL)

铵标液 (mg/L)	平行测定 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (S)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			

1	1.022	0.990	1.050	1.008	0.994	0.992	1.01	0.023	5.94
10	10.227	10.185	10.143	10.115	10.087	10.129	10.15	0.051	1.38
100	100.003	99.947	100.087	100.031	100.115	100.115	100.05	0.068	0.17
500	500.213	500.353	500.016	500.269	500.158	500.128	500.19	0.12	0.07

注 1: 试样浓度 1 在测定下限附近取值

表 3 实际样品加标回收率测试数据 (空白: 0.023mL)

名称	水样 1		水样 2		水样 3		水样 4	
平行号	结果	加标结果	结果	加标结果	结果	加标结果	结果	加标结果
1	1.597	2.965	16.251	30.261	66.463	75.994	205.358	337.897
2	1.653	2.965	16.335	30.331	66.323	75.894	205.218	337.827
3	1.737	3.105	16.419	30.448	66.407	75.774	205.526	337.851
4	1.681	3.035	16.307	30.425	66.267	75.934	205.442	337.804
5	1.653	3.012	16.223	30.144	66.183	75.794	205.470	337.851
6	1.793	3.082	16.503	30.472	66.491	75.834	205.358	337.781
平均值 (mg/L)	1.69	3.03	16.34	30.35	66.36	75.87	205.40	337.84
加标量 μ (mg)	0.10		1.00		2.00		10.0	
加标回收率	98		100.40		99.50		100.00	

表 4 定氮仪法与纳氏试剂分光光度法分析同一样品对比数据 (空白: 0.023mL)

样品测定数据 (mg/L)	名称	水样 1		水样 2		水样 3		水样 4	
	平行样	分光法	定氮仪	分光法	定氮仪法	分光法	定氮仪法	分光法	定氮仪法
	1	1.592	1.580	29.834	29.056	89.260	86.862	360.712	341.202
	2	1.595	1.602	29.922	29.224	88.363	86.946	362.826	341.318
	3	1.586	1.585	28.971	29.168	87.625	86.833	359.970	341.106
	4	1.604	1.573	28.850	29.280	90.428	86.777	349.603	341.049
	5	1.582	1.566	29.176	29.056	88.506	86.918	360.712	341.280
	6	1.613	1.591	29.636	29.112	89.761	86.665	356.166	341.320
平均值 (X)		1.60	1.58	29.40	29.15	88.99	86.83	358.33	341.21
标准偏差 (S)		0.01	0.01	0.46	0.09	1.02	0.10	4.80	0.11
相对标准偏差 (%)		0.62	0.63	1.56	0.31	1.15	0.12	1.34	0.03