

文章编号: 1000-5013(2007)01-0109-02

应用离子选择性电极法测定废水中氨氮

李 敏

(浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310013)

摘要: 研究应用氨气敏电极对工业废水中氨氮进行测定时, pH 值、电极响应时间、氨逃逸时间, 以及废水中干扰物对氨气敏电极的电极电位的影响。结果表明, 当 pH 值大于 11 时, pH 值对测定电极电位没有影响; 氨浓度越高, 电极响应时间越短, 氨逃逸时间越迟; 氨气敏电极具有很高的选择性, 在强碱性条件下, 采用 EDTA 作掩蔽剂, 13 种干扰物质对测定没有明显干扰。

关键词: 氨气敏电极; 氨氮; 电极响应时间; 氨逃逸时间; pH 值; 工业废水
中图分类号: O 657.15; X 832 **文献标识码:** A

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) pH S-3e 型酸度计; 501 型氨气敏电极; 磁力加热搅拌器。(2) 铵标准贮备液。称取 3.820 1 g 经 100 °C 干燥过的氯化铵(NH_4Cl) 溶于水中, 移入 1.0 L 容量瓶中稀释。此溶液的氨氮浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠- $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 二钠盐混合溶液; 实验所用水均为蒸馏水(不含氨)。

1.2 操作步骤

(1) 标准曲线的绘制。取浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0.1, 1.0, 10, 100, 1 000 的标准溶液 10.0 mL 于 25 mL 烧杯中, 插入电极, 恒速搅拌, 加入 1.0 mL $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH- $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 二钠盐混合溶液, 在电磁搅拌下测定平衡时的电位值。(2) 氨氮浓度的测定。氨气敏电极^[1]为一复合电极, 以 pH 玻璃电极为指示电极, 银-氯化银电极为参比电极。通过测得的水样的电极电位, 可以直接在校准曲线上确定样品中氨氮的浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对测定电极电位的影响

实验表明, 当 pH 值大于 11 时, 有 99 % 以上的 NH_4^+ 转化为 NH_3 。此时, pH 值对测定电极电位没有影响。本实验与传统的氨氮分析方法^[2]不同, 它不需对样品进行预蒸馏。

2.2 电极响应及氨逃逸时间的影响

电极响应时间除与温度、氨气敏内极充液层厚度、电极透气膜的厚度、膜的孔径等有关外, 还与氨浓度(c) 有关。实验表明, 当氨浓度($c/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 1.0, 10, 100 时, 电极平衡时间(t_1/s) 分别为 195 ~ 220, 150 ~ 180, 134 ~ 150, 而电极平衡时的电位(E_0/mV) 分别为 16, 74, 132。实验还表明, 氨的逃逸时间(t_2) 与氨浓度有关, 如表 1 所示。表中, 当氨浓度($c/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 1.0, 10, 100 时, 其电极电位分别为 E_1 , E_2 , E_3 。由此可知, 氨浓度越高, 电极响应时间越短, 氨逃逸时间越迟。但水样温度较高, 搅拌速度太快时, 氨逃逸速度加快, 测量时需注意。

表 1 氨浓度与氨逃逸时间的关系

Tab. 1 The relation between ammonia concentration and ammonia escape time

t_2/min	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E_1/mV	12	14	15	16	16	15	15	15	14	14
E_2/mV	60	70	74	74	74	74	73	73	73	73
E_3/mV	116	128	133	134	135	135	135	135	135	136

收稿日期: 2006-06-15

作者简介: 李 敏(1969-), 女, 工程师, 主要从事化学分析的研究。E-mail: zhouyilin1995@yahoo.com.cn.

2.3 共存干扰物对测定的影响

干扰氨气敏电极测定的离子有以下两种情况. 一种是与氨形成稳定的络合离子; 另一种是在强碱性溶液中, 重金属离子含水解生成沉淀, 阻塞透气膜而影响测定. 当溶液中存在有机胺时, 会干扰测定^[3]. 在 1.0 mL 浓度为 1.0 mg · mL⁻¹ 铵标准溶液中, 分别加入不同的干扰离子, 用无氨水稀释至 10.0 mL, 混匀. 试验干扰物对测定的影响, 结果如表 2

表 2 干扰物质的影响

Tab. 2 The effect of chaff in waster water

干扰离子	<i>m</i> /mg	<i>E</i> /mV	干扰离子	<i>m</i> /mg	<i>E</i> /mV
Fe ³⁺	1.50	0	PO ₄ ³⁻	1.50	0
Cu ²⁺	0.10	2.00	CO ₃ ²⁻	2.50	0
Mg ²⁺	2.50	- 0.50	F ⁻	2.00	- 2.00
Fe ²⁺	0.50	0	Cl ⁻	4.00	0
Ca ²⁺	0.40	- 2.00	NO ₃	8.00	- 2.00
CN ⁻	0.01	- 1.50	S ²⁻	0.02	- 1.00
(NH ₂) ₂ CO	3.50	- 1.00			

所示. 表中, *m* 为加入量, *E* 为电位值偏差. 由表 2 可以看出, 氨气敏电极具有很高的选择性. 在强碱性条件下, 采用 EDTA 作掩蔽剂, 有 13 种干扰物质在上述浓度下对测定没有明显干扰.

2.4 标准偏差和回收试验

通过对中国石化总公司安庆分公司外排污水的 5 次平行样的连续 6 次测定, 计算得其相对标准偏差为 1.8 % ~ 3.7 %, 标准偏差为 0.15 ~ 1.20 mg · L⁻¹, 如表 3 所示. 表中 \overline{A} , *S*, 分别表示 5 次平行测定的均值、标准偏差和相对标准偏差. 在上述废水中加入适量铵标准溶液进行回收试验, 其回收率在 93.9 % ~ 96.4 % 之间, 如表 4 所示. 表中, *C*₁, *C*₂, *C*, 分别为试样中氨氮浓度、加入氨氮浓度、测得总氨氮浓度和回收率.

表 3 外排污水平行测定结果

Tab. 3 The result of determine in external waster water

编号	\overline{A} /mg · L ⁻¹	<i>S</i> /mg · L ⁻¹	/ <i>(%)</i>
1	4.03	0.15	3.70
2	31.60	0.66	2.10
3	44.20	1.20	2.70
4	60.60	1.07	1.80
5	26.40	0.55	2.10
6	23.60	0.49	2.10

表 4 回收率试验结果

Tab. 4 The result of recovery test

编号	<i>C</i> ₁ /mg · L ⁻¹	<i>C</i> ₂ /mg · L ⁻¹	<i>C</i> /mg · L ⁻¹	/ <i>(%)</i>	编号	<i>C</i> ₁ /mg · L ⁻¹	<i>C</i> ₂ /mg · L ⁻¹	<i>C</i> /mg · L ⁻¹	/ <i>(%)</i>
1	4.24	10.0	13.6	95.8	2	60.60	90.9	14.6	93.9
3	26.40	38.5	63.5	96.4	4	23.60	38.5	59.9	94.3

实验中还分别用电极法和蒸馏法测定上述废水中的氨氮, 结果表明两种方法测得的结果无显著性差异. 总之, 用氨气敏电极直接测定工业废水中的氨氮, 省略了预蒸馏步骤, 而精密度和准确度均较高, 证明电极法是可行的.

参考文献:

[1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1983.
[2] 刘 珍. 化验员读本[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 96.
[3] 武汉大学. 分析化学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 39.

Applying Ammonia Electrode Determire Ammonia Nitrogen in Industry Waste Water

LI Min

(Zhejiang Fangyuan Test Group, Hangzhou 310013, China)

Abstract: The effects of pH, electrode response time, ammonia escape time and chaff in waster water on electrode electric potential were investigated when determining content of ammonia nitrogen in industry waste water through ammonia electrode. It s indicated that pH value has no effect on electrode electric potential when pH > 11 and the higher the ammonia concentration, the shorter the electrode response time, the later ammonia escape time was.

Keywords: ammonia electrode; ammonia nitrogen; electrode response time; ammonia escape time; pH; industry waste water

(责任编辑: 黄仲一)

