

文章编号:1002-1124(2013)08-0025-03

# 全自动间断分析技术微型反应法 测定炼油废水中氨氮的研究\*

林春凤<sup>1</sup>,陈总威<sup>2</sup>,邓 跃<sup>1</sup>,林培喜<sup>3</sup>(1.中国石化茂名分公司质检中心,广东 茂名 525000;2.深圳市朗诚实业有限公司,广东 深圳 518029;  
3.广东石油化工学院,广东 茂名 525000)

**摘要:**采用 CleverChem200 型全自动间断分析仪快速测定炼油废水中氨氮的含量,考察了方法的测量条件,结果表明:在取样量 40 μL、试剂 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 分别为 160、50、30 μL、反应时间 8min,同时与蒸馏滴定法进行比较,在氨氮浓度 0.10~25.0 mg·L<sup>-1</sup> 范围内,最大相对标准偏差为 3.3%,最大相对误差为 5.1%。回收率在 92%~106% 之间。本方法速度快,每小时能分析 100 个样品、同时样品和试剂的用量少,有效降低分析成本和实验室的二次污染,特别适合于多样品、多项目的分析。

**关键词:**全自动间断分析技术;炼油废水;氨氮;蒸流滴定法

中图分类号:O657

文献标识码:A

## Determination of ammonia nitrogen in sewage of oil refining technology by automatic analysis of intermittent\*

LIN Chun-feng<sup>1</sup>, CHEN Zong-wei<sup>2</sup>, DENG Yue<sup>1</sup>, LIN Pei-xi<sup>3</sup>

(1.Quality Inspection Center of Maoming Company, SINOPEC, Maoming 525000, China; 2.Shenzhen Langcheng Industrial Co., Ltd., Shenzhen 518029, China; 3.Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

**Abstract:** The ammonia nitrogen in refinery wastewater was determined by using CleverChem200 automatic continuous analyzer. The determination conditions were investigated, and the results showed that in the range of the ammonia concentration 0.10~25mg·L<sup>-1</sup>, the maximum relative standard deviation is 3.3% and the maximum relative error is 5.1% compared with steam flow titration in the sample volume was 40 μL, agent R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> respectively 160, 50, 30 μL and reaction time was 8min. The recovery is 92%~106%. The method is rapid that hourly analysis of 100 samples, the sample and reagent consumption were lower down, and the secondary pollution was reduced. It is suitable for multiple samples and projects analysis.

**Key words:** automatic analysis of intermittent technology; refinery wastewater; ammonia nitrogen; distillation titration method

全自动间断分析技术是近几年发展起来的一种自动化程度高、分析速度快、采用微型反应的一门全新的分析技术,其每小时可以完成 100 个以上样品参数的测定,在国内已广泛应用于海水、烟草等领域中氨氮、总磷、磷酸盐、氯化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐、六价铬、挥发酚、硫化物等指标的监测<sup>[1]</sup>。但由于炼油污水水质比较复杂,干扰严重,全自动间断分析技术在炼油化工污水中的应用研究还很少见到报道。本文研究了采用 CleverChem200 型全自动间断分析仪直接测定炼油污水

中的氨氮,取得了良好的效果,该技术由于是机器人取样,准确度和重现性都较好,特别适合于多参数、多水样的测定,有效降低了工人的劳动强度,由于采用微型反应,化学试剂和样品的量都是以微升计算,降低了分析成本,同时也降低了实验室的二次污染。直得在各行业中推广应用。

## 1 实验部分

### 1.1 方法原理

在碱性条件下,微量水样中的氨分子与微量次氯酸盐(或二氯异三聚氰酸钠)、微量水杨酸钠发生反应,生成显色的配合物,整个反应是在硝普钠的催化下进行,在 CleverChem200 全自动间断分析仪中,在 660nm 波长下比色测定,自动得到分析结果<sup>[2]</sup>。

收稿日期:2013-05-20

基金项目:茂名石化科技攻关项目(15650000-12-ZC0607-0004)

作者简介:林春凤(1978-),女,工程师,2012 年 7 月毕业于广东石油化工学院化学工程专业,本科,主要从事水质监测的研究工作。

## 1.2 主要仪器和试剂

CleverChem200 型全自动间断分析仪(德国)。

R<sub>1</sub> 缓冲溶液：溶解 3.73g KCl、1.3gNaOH、5.5g 酒石酸钾钠(NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O)于 400mL 蒸馏水中，定容至 500mL(或减量配制)，摇匀(冰箱 4℃冷藏可保存数周)；

R<sub>2</sub> 水杨酸钠溶液：溶解 75g 水杨酸钠(NaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)于 300mL 蒸馏水中，加入 0.15g 硝普钠(Na<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>5</sub>NO·2H<sub>2</sub>O)溶解并定容至 500mL(或减量配制)，摇匀。盛装于琥珀色容器，冰箱 4℃冷藏可保存 3 周以上；

R<sub>3</sub> 二氯异三聚氰酸溶液：溶解 1g 二氯异三聚氰酸钠于蒸馏水中，定容至 500mL。

标准储备溶液：溶解 3.819g 无水氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)，在 105℃下干燥，用蒸馏水稀释至 1000mL，配制成 1000mg·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-N 标准母液(或根据需要减量配制)。该母液亦可从国家标物中心购买。

标准溶液(NH<sub>3</sub>-N 浓度为 25.00 mg·L<sup>-1</sup>)：准确移取标准储备液 6.25mL，定容 250.0mL。

## 1.3 实验步骤

1.3.1 蒸馏滴定法 分取 250mL 水样(如含氨氮含量较高，分取适量并加水至 250mL，使氨氮含量不超过 2.5mg)。移入凯氏烧瓶中，加数滴溴白里酚蓝指示液，用 NaOH 溶液或 HCl 溶液调节 pH 值为 7 左右。加入 0.25g 轻质 MgO 和数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管，导管下端插入硼酸吸收液液面下，加热蒸馏，至馏出液达 200mL 时，停止蒸馏，用标准 HCl 溶液滴定到终点，计算出氨氮的含量<sup>[2,3]</sup>。

### 1.3.2 CleverChem200 型全自动间断分析仪法

(1) 开机(按下机器后背的电源和机器前的启动键)，打开电脑，点击工作站软件，则系统自动进入清洗和预热阶段(一般设定为 37℃)，当出现“嘀--”响声时，预热和清洗结束，可以进入下一步工作<sup>[1]</sup>；

(2) 把标准溶液、蒸馏水和样品分别装入特制的样品杯中，置于样品旋转盘中；把试剂 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 分别装入特制的试剂盒中，置于试剂旋转盘中，记好对应的位置<sup>[1]</sup>；

#### (3) 工作站软件的设置

① 测量条件的设置 测量条件主要是考察取样量、试剂 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 的加入量、反应时间等；

② 工作曲线浓度设置 标准溶液(NH<sub>3</sub>-N 浓度为 20.00mg·L<sup>-1</sup>)稀释倍数分别为：1：1、1：2、1：5、1：10、1：30，则对应工作曲线浓度为：25.00、12.50、5.00、2.50、0.833 mg·L<sup>-1</sup>，以表 1 的测量条件作图，得到如下图 1 的工作曲线，回归方程为 Y=0.0389x-0.0064，相关系数为 r=0.9994。具有良好的线性关系。

## 2 结果及讨论

### 2.1 水样的前处理

水样如果浑浊、有沉淀物，则过滤后可直接测定；如果含 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 浓度过高，可能干扰反应，可加适量固体 EDTA 掩蔽干扰；如果样品有颜色，且在测定波长范围内有吸收，则不能直接测定，必须蒸馏后再测定<sup>[2,3]</sup>。

### 2.2 测量条件的设置

测量条件主要是考察取样量、试剂 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 的加入量、反应时间等。样品量可根据样品浓度的大小在 1~300 μL 之间改变，氨氮浓度高的样品，取样量适当减少，反之，氨氮浓度低的样品，则取样量适当增加，这样，可以使吸光度在一个合适的范围，有效提高测定结果的准确度，但样品取样量不能超过 300 μL；试剂 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 也可作相应调整，但总体积不应超过 500 μL。通过多次试验，氨氮浓度小于 25.00mg·L<sup>-1</sup> 的水样，采用表 1 的试验条件可以得到满意的结果。对于氨氮浓度高于 25.00mg·L<sup>-1</sup> 的水样，可以采用自动稀释水样的方法达到测定要求。

表 1 测量条件的设置

Tab.1 Measurement condition settings

样品和试剂名称	加入量 / μL	延迟时间 / s	其它测量条件
样品量	40	36	测定波长:660nm
试剂 R <sub>1</sub>	160	0	测定方法:终点法
试剂 R <sub>2</sub>	50	36	线性:直线
试剂 R <sub>3</sub>	30	480	试剂空白:不使用试剂空白

试剂空白:不使用试剂空白。

### 2.3 工作曲线

以标准溶液 NH<sub>3</sub>-N 浓度为 25.00mg·L<sup>-1</sup>，稀释倍数分别为：1：1、1：2、1：5、1：10、1：30，则对应工作曲线浓度为：25.00、12.50、5.00、2.50、0.833 mg·L<sup>-1</sup>，以表 1 的测量条件作图，得到如下图 1 的工作曲线，回归方程为 Y=0.0389x-0.0064，相关系数为 r=0.9994。具有良好的线性关系。

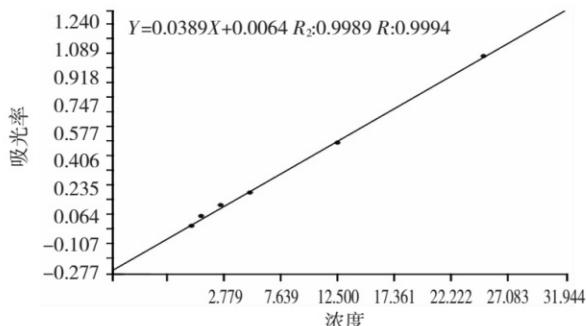


图 1 工作曲线

Fig.1 Standard curve

## 2.4 新方法重现性和准确度试验

不同浓度的氨氮平行测定 6 次, 同时与蒸馏滴定法相比较, 结果见表 2。

由表 2 可看出, 不同浓度下, 相对标准偏差和相对误差不同, 但都能满足要求, 同时, 新方法与蒸馏滴定法相比, 相对标准偏差要小一些, 这是因为新方法取样和加入试剂都是全自动的, 避免了人为因素造成的误差, 所以标准偏差要小一些。

表 2 新方法重现性和准确度

Tab.2 Reproducibility and accuracy of the new method

水样氨氮浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	本方法平行测定 6 次结果 /mg·L <sup>-1</sup>		平均值 /mg·L <sup>-1</sup>	相对标准偏差 /%	相对误差 /%	蒸馏滴定法相对 标准偏差 /mg·L <sup>-1</sup>	
	19.87	20.21	19.89	20.04	2.5	0.81	2.8
		20.35	20.71	19.41			
1.985	2.101	2.091	1.981	2.039	2.9	2.7	3.5
		2.109	1.976	1.980			
0.0971	0.1081	0.1010	0.1051	0.1021	3.31	5.1	7.3
	0.0981	0.0987	0.0985				

## 2.5 新方法回收试验

对不同水样做加标回收试验, 结果见表 3。浓度在 0.4898~37.443mg·L<sup>-1</sup> 之间, 对应回收率在 106%~92% 之间, 可以满足监测要求。

表 3 新方法的回收试验

Tab.3 Recovery test method

水样名称	新方法结果 / mg·L <sup>-1</sup>	加标 /mg·L <sup>-1</sup>	加标后结果 / mg·L <sup>-1</sup>	回收率 /%	
				/%	/%
A 池	37.443	10.00	46.82	93.8	
B 进	34.707	10.00	44.96	103.0	
O28	0.4898	1.00	1.39	92.0	
O1 池	26.361	10.00	35.89	95.3	
监控	5.636	10.00	15.21	95.7	
气进	21.687	10.00	32.32	106.0	
总排	2.916	1.00	3.86	94.0	

## 2.6 两种测量方法的比较

全自动间断微型反应分析技术与蒸馏滴定法对炼油污水的测量结果见表 4。

表 4 两种测量方法的比较

Tab.4 Comparison of two measurement methods

水样名称	全自动间断技术 / mg·L <sup>-1</sup>	蒸馏滴定法 /mg·L <sup>-1</sup>	差值 / mg·L <sup>-1</sup>	差值与蒸馏滴定法的比值 /%
浮 2	29.150	30.30	-1.15	-3.4
隔 2	27.567	29.00	-1.02	-3.4
B 出	33.201	33.60	-0.04	-1.2
6# 路	0.779	0.726	0.053	7.3
4# 净化水	19.591	20.30	-0.71	-3.5
B 进	35.215	35.90	-0.68	-1.9
A18	18.485	19.10	-0.62	-3.2
O18	13.502	14.10	-0.60	-4.2
O28	1.56	1.64	-0.08	-5.5
O1 池	35.335	36.50	-1.16	-3.2
含油	29.385	30.90	-1.51	-4.9

由表 4 可以看出: 对于不同取样口的水样, 两种测量方法基本一致。

## 3 结论

(1) 全自动间断微型反应分析技术具有分析速度快、水样、试剂用量少, 降低分析成本、减少实验室二次污染等优点;

(2) 全自动间断微型反应分析技术应用于炼油废水中氨氮的测定, 其回收率在 92%~106% 之间, 能满足水质监测的要求, 可以在生产中推广应用。

### 参 考 文 献

- [1] 深圳市朗诚实业有限公司全自动间断化学分析仪. <http://www.yi7.com/sell/show-171465.html>.
- [2] 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(4 版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 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, 2006, 36(3):54~57.