

焦化厂蒸氨废水中氨氮快速检测方法的研究

黄家伟¹, 赵敏², 鲍彦舟¹, 胡杰³, 颜家保^{1*}

(1. 武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;

2. 武汉科技大学信息科学与工程学院, 湖北 武汉 430081;

3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要: 蒸氨废水中存在较高浓度的 S^{2-} , 严重影响离子选择性电极法测定结果的准确性, 因此, 焦化厂蒸氨废水中氨氮的检测一般采用纳氏试剂比色法, 但该方法操作过程烦琐、测定时间长, 分析结果滞后。鉴于此, 研制了全固态铵离子选择性电极, 通过向废水中加入适量的醋酸锌消除 S^{2-} 的干扰, 进而建立一种适用于蒸氨废水中氨氮快速检测的电化学分析方法。调节水样的 pH 至 4~7, 加入适量的醋酸锌, 测量铵离子选择性电极与 Ag/AgCl 参比电极间的电位差, 通过标准曲线即可快速获得水样中氨氮的浓度。该方法对氨氮的检测线性范围为 0.14~1 400 mg/L, 检出限为 0.011 mg/L, 相对标准偏差 RSD 为 1.14%~3.02%, 加标回收率为 99.85%~104.18%。该方法操作简便, 测定时间短, 可快速分析焦化厂蒸氨废水中的氨氮, 并具有开发氨氮在线监测装置的良好应用前景。

关键词: 蒸氨废水; 氨氮快速测定; 离子选择性电极; 纳氏试剂比色法; 硫离子

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0232-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.043

Research on rapid detection method for ammoniacal nitrogen in ammonia distillation wastewater at coking plants

HUANG Jia-wei¹, ZHAO Min², BAO Yan-zhou¹, HU Jie³, YAN Jia-bao^{1*}

(1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. School of Information Science and Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: There is a high concentration of S^{2-} in ammonia distillation wastewater, which seriously affects the accuracy of the determination results by ion-selective electrode method. Therefore, Nessler's reagent colorimetry is generally employed to detect ammoniacal nitrogen in ammonia distillation wastewater at coking plants, but it has a complicated operation process, needs long determination time and obtains analysis results lagged. Thus, an all-solid ammonium ion selective electrode is developed, and an electrochemical analysis method is established for rapid detection of ammoniacal nitrogen in ammonia distillation wastewater through adding a moderate amount of zinc acetate into wastewater to eliminate the interference of S^{2-} . Adjusting the pH of wastewater sample to 4~7, adding a moderate amount of zinc acetate, then the potential difference between ammonium ion selective electrode and Ag/AgCl reference electrode is measured, and finally the concentration of ammoniacal nitrogen in wastewater sample is obtained by means of standard curve. The linear detection range of ammoniacal nitrogen by this method is 0.14~1 400 mg·L⁻¹, the detection limit is 0.011 mg·L⁻¹, the relative standard deviation RSD is 1.14%~3.02%, and the recovery rate is 99.85%~104.18%. This method is easy to operate, needs a short detection time, can rapidly analyze ammoniacal nitrogen in ammonia distillation wastewater at coking plants, and shows a good application prospect in developing ammoniacal nitrogen online monitoring device.

Key words: ammonia distillation wastewater; rapid determination of ammoniacal nitrogen; ion selective electrode; Nessler's reagent colorimetric; sulfide ion

蒸氨废水中氨氮含量是焦化厂主要的监测指标^[1], 实时准确地测定蒸氨前后废水中氨氮的浓度, 对蒸氨工段及后续生化处理工段有着重要的指导作用^[2]。监测氨氮浓度一方面可以及时调节蒸

氨工艺参数和加碱量, 提高蒸氨效率、降低蒸氨成本, 另一方面可以准确评定蒸氨效果, 发现蒸氨设备存在的问题, 保证后续生化处理工段正常运行^[3-4]。目前, 蒸氨废水中氨氮的测定主要采用纳氏试剂分

收稿日期: 2024-01-15; 修回日期: 2024-08-04

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目(2017ACA179); 武汉科技大学“十四五”湖北省优势特色学科(群)项目(2023B0501)

作者简介: 黄家伟(2001-), 男, 硕士生; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为废水生物强化、深度处理及在线监测, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

光光度法^[5],该方法为国家标准分析方法,测定结果准确,但受废水色度、浊度及悬浮物等因素干扰,必须进行预处理,操作过程烦琐、测定周期长、检测结果滞后^[6-7]。

离子选择性电极法的检测原理是将水样中的 NH_4^+ 浓度值转化为可测量的电位值,实现对氨氮含量的直接测定^[8],是一种简便、快速、灵敏的方法,在水质监测领域有广阔的应用前景。目前,针对铵离子选择性电极的制备工艺,Coutinho等^[9]、Schwarz等^[10]、刘斯洋等^[11]、李先兵等^[12]已取得不少进展,并成功应用于河流、湖泊等相对清洁的水环境中氨氮的监测。但用于蒸氨废水时,由于废水中存在较高浓度的 S^{2-} ,严重干扰电极对氨氮的测定结果。因此,亟需研究出一种简单快速消除 S^{2-} 干扰的方法。

本文中制备了一种全固态铵离子选择性电极,考察了 S^{2-} 对电极性能的影响规律,研究出醋酸锌沉淀法作为预处理工艺,可有效消除 S^{2-} 的干扰,为快速分析焦化厂蒸氨废水中的氨氮含量提供了技术依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器、材料与试剂

仪器:CHI760E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);紫外分光光度仪(日本岛津集团);pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司);超声波清洗机(昆山美美超声仪器有限公司)。

材料与试剂: ϕ 3 mm 玻碳电极、R115 铂丝电极、R0303 氯化银电极;铵离子载体 I、癸二酸二异辛酯(DOS)、四(4-氯苯基)硼酸钾(KTCIPB)、聚氯乙烯(PVC)、四氢呋喃(THF)、盐酸、苯胺、硝酸铵、氯化铵、酒石酸钾钠、纳氏试剂(碘化汞-碘化钾-氢氧化钠)、硫化钠、醋酸锌、硫酸铜、无水乙醇。所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 全固态铵离子选择性电极的制备

参照文献^[11]中电极的制备方法:先用砂纸和 Al_2O_3 抛光粉对玻碳电极基底进行抛光处理,然后分别使用无水乙醇和超纯水超声清洗电极表面。以盐酸掺杂苯胺溶液为电解液,采用循环伏安法在电极基底上电沉积聚苯胺固态接触层。将铵离子敏感膜溶液(铵离子载体 I、DOS、KTCIPB、PVC 溶解于 THF 中)滴涂于固态接触层表面,待残留的 THF 完全挥发后,即可制得全固态铵离子选择性电极(GC/

PANI/ NH_4^+ -ISE)。使用前,将电极放在 10^{-3} mol/L NH_4NO_3 溶液中活化 24 h。

1.2.2 分析方法

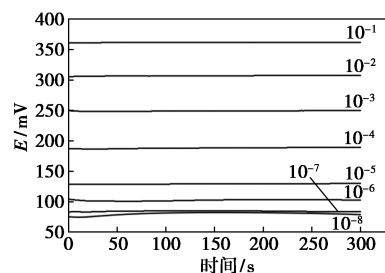
以研制的 GC/ $\text{PANI}/\text{NH}_4^+$ -ISE 电极为工作电极,与 Ag/AgCl 参比电极组成二电极体系,使用电化学工作站测试开路电位。检测电极在梯度浓度 NH_4NO_3 标准溶液中的开路电位,以开路电位为纵坐标,铵离子浓度值的负对数为横坐标,绘制标准曲线。测定电极在待测水样中的开路电位,根据标准曲线换算成氨氮浓度。

2 结果与讨论

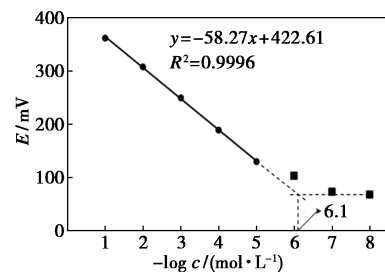
2.1 研制的铵离子选择性电极的检测性能

2.1.1 研制的铵离子选择性电极的电位响应

图 1(a) 为电极在 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ mol/L 梯度浓度 NH_4NO_3 标准溶液中的动态电位响应曲线,可以看出,电极电位波动较小,且溶液中 NH_4^+ 的浓度越高,电极的电位响应曲线越平稳。图 1(b) 是电极的标准曲线,结果显示,电极在 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L NH_4NO_3 标准溶液中呈现良好的能斯特响应, R^2 为 0.999 6,响应斜率为 58.27 mV/dec,电极对氨氮的检测线性范围为 0.14~1 400 mg/L,检出限为 0.011 mg/L,具有较宽的检测线性范围和较低的检出限。



(a) 动态电位响应曲线



(b) 标准曲线

图 1 电极的电位响应曲线和标准曲线

2.1.2 研制的铵离子选择性电极对部分实际水样中氨氮的测定

为检验电极的可靠性和实用性,取武汉市青山段长江水、武汉某石化废水处理厂的循环水和生化

二沉池出水作为测试水样,3种实际水样的氨氮浓度为 0.23~6.85 mg/L, S^{2-} 浓度为 0~0.5 mg/L。氨氮加标浓度分别设置为 0.42、1.40、7.00 mg/L, 每种水样平行测定 3 次, 计算加标回收率, 结果如表 1 所示。

表 1 3 种实际水样加标测试结果

水样	水样氨氮浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮加标浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标测定浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %	平均加标回收率/ %
长江水	0.23	0.42	0.68	107.15	103.15
			0.64	97.09	
			0.67	105.22	
石化循环水	1.23	1.40	2.65	101.39	102.39
			2.71	105.86	
			2.63	99.92	
石化二沉池出水	6.85	7.00	13.78	99.06	97.54
			13.52	95.26	
			13.73	98.29	

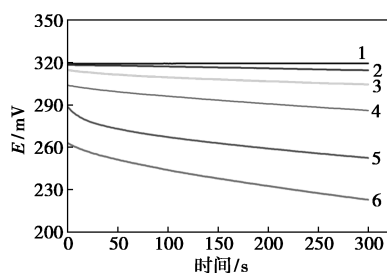
由表 1 可以看出,3 种实际水样的加标回收率在 97.54%~103.15% 之间, 说明研制的电极对氨氮具有良好的检测性能, 对于不含或者低 S^{2-} 水样, 可直接检测氨氮浓度。

2.2 S^{2-} 对研制电极检测性能的影响

焦化蒸氨废水中含有较高浓度的 S^{2-} , 会影响电极的稳定性和重现性。为考察 S^{2-} 的影响规律, 配制了含有不同 S^{2-} 浓度的模拟蒸氨废水。

2.2.1 S^{2-} 对研制电极稳定性的影响

将电极依次放置于氨氮浓度均为 280.00 mg/L, S^{2-} 浓度分别为 0.00、3.20、6.40、16.00、32.00、64.00 mg/L 的溶液中, 测试电极的开路电位, 结果如图 2 所示。可以看出, S^{2-} 会使电极电位持续向下



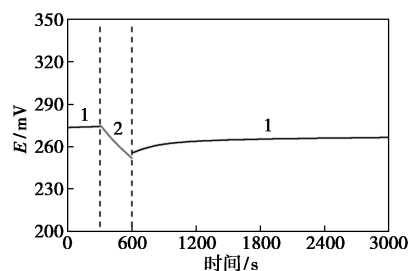
1—0.01 mg/L; 2—3.20 mg/L; 3—6.40 mg/L; 4—16.00 mg/L;
5—32.00 mg/L; 6—64.00 mg/L

图 2 不同 S^{2-} 浓度的溶液中电极的电位响应曲线

漂移, 1~6 号电位响应曲线的电位漂移率分别为 0.08、0.74、2.16、3.58、7.28、8.08 mV/min, 说明 S^{2-} 会影响电极的稳定性, S^{2-} 浓度越高, 影响程度越大, 即使溶液中只有 3.20 mg/L 的 S^{2-} , 也会产生明显的干扰。

2.2.2 S^{2-} 对研制电极重现性的影响

配制氨氮浓度为 280.00 mg/L 的 NH_4^+ 检测液和氨氮浓度为 280.00 mg/L、 S^{2-} 浓度为 64.00 mg/L 的 $\text{NH}_4^+ + S^{2-}$ 混合液, 将电极依次放置于 NH_4^+ 检测液、 $\text{NH}_4^+ + S^{2-}$ 混合液、 NH_4^+ 检测液中, 测试电极的开路电位, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以观察到, 300 s 时, 将电极从 NH_4^+ 检测液中切换至 $\text{NH}_4^+ + S^{2-}$ 混合液后, 电极电位因 S^{2-} 干扰持续向下漂移; 600 s 时, 将电极从 $\text{NH}_4^+ + S^{2-}$ 混合液中切换至 NH_4^+ 检测液后, 因离开 S^{2-} 干扰, 电极电位逐渐向上恢复。然而, 即使经过 2 400 s 的恢复, 电极电位与受 S^{2-} 影响前相比仍存在较大偏差, 表明电极在受到 S^{2-} 影响后, 电极的绝对电位值产生了不可逆的下降, S^{2-} 会影响电极的重现性。



1— NH_4^+ 检测液; 2— $\text{NH}_4^+ + S^{2-}$ 混合液

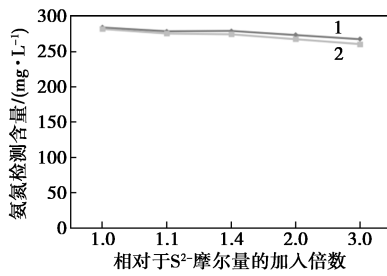
图 3 S^{2-} 对电极重现性的影响

2.3 S^{2-} 干扰的消除

由于 S^{2-} 影响电极的稳定性和重现性, 检测焦化蒸氨废水中的氨氮时必须先脱除 S^{2-} , 消除 S^{2-} 的干扰。醋酸锌和硫酸铜均能和 S^{2-} 发生沉淀反应, 沉淀物 ZnS 和 CuS 的溶度积常数分别为 1.9×10^{-22} 和 8.9×10^{-35} , 都比较小, 所以理论上二者均可以使 S^{2-} 完全沉淀, 对沉淀后的上清液检测完全不受 S^{2-} 的干扰。

2.3.1 沉淀剂加入量对研制电极氨氮检测结果的影响

向氨氮浓度为 280.00 mg/L、 S^{2-} 浓度为 64.00 mg/L 的 $\text{NH}_4^+ + S^{2-}$ 混合液中分别加入不同含量的醋酸锌或硫酸铜溶液, 静置使之完全沉淀后, 取上清液, 使用电极法进行氨氮分析, 结果如图 4 所示。



1—醋酸锌;2—硫酸铜

图4 不同沉淀剂加入量下的氨氮检测结果

由图4可以看出,加入 S^{2-} 摩尔量的1.0、1.1、1.4倍理论量的沉淀剂后,电极对氨氮的检测结果均接近理论值,说明加入1.0~1.4倍理论量的醋酸锌或硫酸铜均可以有效消除 S^{2-} 的干扰,产生的误差很小;但加入 S^{2-} 摩尔量的2.0、3.0倍理论量的沉淀剂后,氨氮的检测结果明显偏低,这是因为过量的沉淀剂留下的 Zn^{2+} 或 Cu^{2+} 会干扰电极的电位响应,同时发现过量的醋酸锌引起的负偏差明显小于硫酸铜。因此,适宜的沉淀剂为醋酸锌。

2.3.2 醋酸锌沉淀法预处理过程中适宜的pH范围

pH对溶液中氨氮的存在形态和沉淀物 ZnS 的溶解度有较大影响。向不同pH的 $NH_4^+ + S^{2-}$ 混合液中,分别加入1.2倍理论量的醋酸锌进行预处理,测试研制电极在各溶液中的开路电位,结果如图5所示。图5表明,当溶液的pH为4~7时,电极电位波动不大;pH为8时,电极电位与pH为7时相比下降了2.1 mV,因为此时溶液中少量 NH_4^+ 转化为 NH_3 ,电极电位因 NH_4^+ 浓度减小而降低;pH为3时,电极电位持续向下漂移,因为此时溶液的pH过低,导致部分 ZnS 沉淀溶解生成 S^{2-} ,从而影响电极的稳定性。因此,醋酸锌沉淀法预处理过程中适宜的pH范围为4~7。

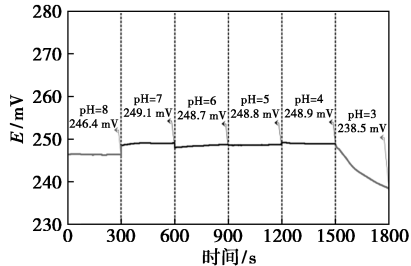


图5 pH对电极电位的影响

2.3.3 准确度和精密度测试

配置不同浓度的 $NH_4^+ + S^{2-}$ 混合液,调节溶液的pH至4~7,分别加入1.2倍理论量的醋酸锌进行预

处理,使用研制电极进行加标回收实验和6次重复测定,结果如表2、表3所示。可以看出,不同浓度的 $NH_4^+ + S^{2-}$ 混合液经过醋酸锌沉淀法预处理后,电极测定氨氮的加标回收率均在99.85%~104.18%之间,RSD为1.14%~3.02%,说明本方法具有较高的精密度和准确度。

表2 准确度测试结果

溶液氨氮浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	溶液 S^{2-} 浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	氨氮加标浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	加标测定浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	加标回收率/ %
280.00	64.00	140.00	421.88	101.34
		280.00	565.58	101.99
140.00	32.00	70.00	209.90	99.85
		140.00	284.67	103.33
70.00	16.00	35.00	106.46	104.18
		70.00	141.08	101.55

表3 精密度测试结果

溶液氨氮浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	溶液 S^{2-} 浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	氨氮测定浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)			RSD/ %
280.00	64.00	279.19	279.51	295.49	3.02
		291.89	301.13	289.58	
140.00	32.00	139.37	145.78	142.72	1.55
		142.35	140.49	142.62	
70.00	16.00	73.70	72.84	74.24	1.14
		73.90	73.63	71.95	

2.3.4 蒸氨废水中氨氮的测定

以某焦化厂三回收车间蒸氨废水为检测对象,氨氮浓度为150~300 mg/L,硫化物浓度为40~100 mg/L,分别使用国标法(纳氏试剂分光光度法)和本方法进行氨氮检测,结果如表4所示。从表4可以

表4 国标法和对本方法对蒸氨废水中氨氮的检测结果

测定次数	国标法测定值/ ($mg \cdot L^{-1}$)	国标法测定均值/ ($mg \cdot L^{-1}$)	本方法测定值/ ($mg \cdot L^{-1}$)	与国标法的相对误差/ %
1	212.05	215.77	217.95	0.52
2	224.86		222.38	2.58
3	215.84	215.77	219.11	1.06
4	214.42		227.39	4.90
5	202.56		218.80	0.92
6	224.86		213.10	-1.72

看出,本方法测定值与国标法测定均值的相对误差在-1.72%~4.90%范围内,2种方法的测定结果无显著性差异。说明采用醋酸锌沉淀法可以有效消除蒸氨废水中 S^{2-} 的干扰,使电极能快速、准确地测定出蒸氨废水中氨氮的浓度。

3 结论

(1)研制的铵离子选择性电极对氨氮的检测线性范围为0.14~1400 mg/L,检出限为0.011 mg/L,对长江水、石化循环水和二沉池出水3种水样进行氨氮检测,加标回收率可达97.54%~103.15%。

(2)水样中的 S^{2-} 严重影响电极的检测性能,一方面会影响电极的稳定性,使电极电位快速向下漂移,另一方面会影响电极的重现性,使电极的绝对电位值产生不可逆的下降。

(3)调节水样的pH至4~7,并加入适量的醋酸锌,能消除 S^{2-} 的干扰。运用本方法测定某焦化三回收蒸氨废水中的氨氮,本方法测定值与国标法测定均值的相对误差在-1.72%~4.90%范围内,测定结果准确,表明本方法可用于焦化厂蒸氨废水中氨氮的快速检测。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 炼焦化学工业污染物排放标准: GB 16171—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [2] 吴玲. 焦化厂蒸氨节能工艺的研究[J]. 山西化工, 2020, 40(5): 103-105.
- [3] 刘燕, 张宁. 焦化污水中氨氮含量测定的影响因素及方法改进[J]. 科技风, 2017, (18): 122.
- [4] 陈晓东, 晏荣山, 胡建波, 等. 兰炭废水汽提蒸氨工艺的氨氮深度处理[J]. 化学工程, 2021, 49(9): 64-68, 78.
- [5] 中华人民共和国环境保护部. 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法: HJ 536—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [6] 周煜. 纳氏试剂分光光度法测定氨氮前处理方法的改进研究[J]. 化工管理, 2022, (5): 20-23.
- [7] 张春苗, 李彩然. 纳氏试剂分光光度法测定氨氮浓度的影响因素[J]. 资源节约与环保, 2023, (10): 29-32.
- [8] Hamad O Q, Karim W O. An ion selective electrode construction based on phosphomolybdic acid for atropine sulfate detection[J]. Chemistry Select, 2023, 8(19): 1-9.
- [9] Coutinho Cláudia F B, Muxel Alfredo A, Rocha Crystian G, et al. Ammonium ion sensor based on SiO_2/ZrO_2 /phosphate- NH_4^+ composite for quantification of ammonium ions in natural waters[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(1): 189-194.
- [10] Schwarz Johannes, Trommer Kathrin, Mertig Michael. Solid-contact ion-selective electrodes based on graphite paste for potentiometric nitrate and ammonium determinations[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2018, 9(12): 591-601.
- [11] 刘斯洋, 颜家保, 夏正海, 等. 全固态新型铵离子选择性电极的制备及性能[J]. 现代化工, 2020, 40(12): 231-234.
- [12] 李先兵, 刘可可, 诸立康, 等. 以氧化铜锡为导电基体材料构建新型全固态铵离子选择电极及其应用[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(12): 15-17. ■
- [11] Adahchour M, Brandt M, Baier H U, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer: principles and applications[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1067(1/2): 245-254.
- [12] Aloisi I, Zoccali M, Tranchida P Q, et al. Analysis of organic sulphur compounds in coal tar by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry[J]. Separations, 2020, 7(2): 26.
- [13] Mgiba S S, Mhuka V, Hintsho-Mbita N C, et al. Trends in the direct and indirect chromatographic determination of organosulfur compounds in various matrices[J]. Separation & Purification Reviews, 2022, 51(1): 117-129.
- [14] 孙鑫源, 李长秀. 全二维气相色谱技术在石油馏分组成分析中的应用研究进展[J]. 石油化工, 2023, 52(7): 1019-1027.
- [15] Guo P, He S, Zhu S, et al. Formation and identification of unresolved complex mixtures in lacustrine biodegraded oil from Nanxiang Basin, China[J]. The Scientific World Journal, 2014, 2014(1): 102576.
- [16] 张红庆. 全二维气相色谱质谱定量分析地下水中75种多环芳烃衍生物[D]. 北京: 中国地质科学院, 2022.
- [17] Mahé L, Dutriez T, Courtiade M, et al. Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(3): 534-544.
- [18] 盖青青, 刘聪云, 朱豫飞, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱分析煤直接液化深度加氢馏分油中特殊气味的分子组分[J]. 分析仪器, 2022, (5): 6-12.
- [19] 郑月明, 冯峰, 国伟, 等. 全二维气相色谱-四极杆质谱法检测植物油脂中脂肪酸[J]. 色谱, 2012, 30(11): 1166-1171.
- [20] 徐金龙, 刘中勇, 华斌, 等. 分析化学中检出限问题探讨[J]. 检验检疫学刊, 2012, 22(6): 74-76. ■

(上接第231页)