

F-HZ-HJ-SZ-0016

水质—铵的测定—蒸馏和滴定法

1 范围

本方法适用于饮用水及废水中铵的测定。

采用 10mL 试份，可测定试份中铵氮含量高达 10mg，相当于样品浓度高达 1000mg/L。

1.1 最低检出浓度

使用 250mL 试份，实际测定的(自由度为 4)最低检出浓度为含氮 0.2mg/L。

1.2 灵敏度

使用 100mL 试份，1.0mL 0.02mol/L 的盐酸相当于含氮 2.8mg/L。

1.3 干扰

尿素可能是主要干扰，它在规定条件下以氨馏出，从而引起结果偏高，挥发性胺类也引起干扰，它们会被馏出并在滴定时与酸反应，因而使结果偏高。氯化物样品中存在的氯胺亦会以这种方式被测定。

2 原理

调节试份的 pH 在 6.0~7.4 的范围内，加入氧化镁使呈微碱性，蒸馏释出的氨被接收瓶中的硼酸溶液吸收。以甲基红—亚甲蓝为指示剂，用酸标准溶液滴定馏出液中的铵。

3 试剂

分析中仅使用公认的分析纯试剂及按 3.1 叙述制备的水。

3.1 水：无氨，用下述方法之一制备。

3.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱，将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加 10g 同样的树脂，以利于保存。

3.1.2 蒸馏法

在 1000mL 的蒸馏水中，加 0.1mL 硫酸($\rho = 1.84\text{g/mL}$)，在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50mL 馏出液，然后将约 800mL 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加 10g 强酸性阳离子交换树脂(氢型)。

3.2 盐酸(HCl)： $\rho = 1.18\text{g/mL}$ 。

3.3 盐酸标准滴定液：相当于 0.10mol/L。

稀释盐酸(3.2)制备此溶液，用常规分析操作进行标定。

3.4 盐酸标准滴定液：相当于 0.02mol/L。

稀释盐酸(3.2)制备此溶液。用常规分析操作进行标定，或将盐酸标准滴定液(3.3)稀释使用。

3.5 盐酸溶液，0.12mol/L。

将 10mL 盐酸(3.2)用水稀释到 1000mL。

3.6 氢氧化钠溶液，1 mol/L。

将 40g 氢氧化钠(NaOH)溶于约 500mL 水中，冷至室温，稀释至 1000mL。

3.7 轻质氧化镁：不含碳酸盐。

在 500℃下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

3.8 硼酸—指示剂溶液。

3.8.1 将 0.5g 水溶性甲基红(methyl red)溶于约 800mL 水中，稀释至 1000mL。

3.8.2 将 1.5g 亚甲蓝(methylene blue)溶于约 800mL 水中，稀释至 1000mL。

3.8.3 将 20g 硼酸(H_3BO_3)溶于温水，冷至室温，加入 10mL 甲基红指示剂溶液(3.8.1)和 2mL 亚甲蓝指示剂溶液(3.8.2)，稀释至 1000mL。

3.9 溴百里酚蓝(bromthymol blue)指示液。

将 0.5g 溴百里酚蓝溶于水，稀释至 1000mL。

3.10 防爆沸颗粒。

3.11 防沫剂：如石蜡碎片。

4 仪器

常用实验室仪器及：

蒸馏器：由一个 500~800mL 的蒸馏烧瓶及防喷头和一个垂直放置的冷凝管组装而成。冷凝管末端可连接一适当长度的滴管，使出口尖端浸入吸收液液面下约 2cm。

蒸馏器清洗：向蒸馏烧瓶中加入 350mL 水，加 2 粒防爆沸颗粒(3.10)，装好仪器，蒸馏到至少收集了 100mL 水，将馏出液及瓶内残留液弃去。

5 采样和样品

实验室样品应收集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，要尽快分析，否则应在 2~5℃下存放，或用硫酸($\rho = 1.84\text{g/mL}$)将样品酸化，使其 $\text{pH} < 2$ 。应注意防止酸化样品吸收空气中的氨而被污染。

6 操作步骤

6.1 试份体积的选择

如果已知样品中大约的铵含量，可按表 1 选择试份体积。

表 1

铵浓度 C_N mg/L	试份体积 mL
< 10	250
10~20	100
20~50	50
50~100	25

注：滴定使用的试份体积是盐酸标准滴定液(3.3)。

6.2 测定

6.2.1 取 50mL 硼酸—指示剂溶液(3.8)，放入蒸馏器的接收瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。量取选定体积的试份(6.1)，放入蒸馏烧瓶内。

注：如果试份中存在余氯，应加入几粒结晶硫代硫酸钠($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)除去它。

加几滴溴百里酚蓝指示液(3.9)，必要时，用氢氧化钠溶液(3.6)或盐酸溶液 (3.5)调整 pH 在 6.0(指示剂呈黄色)~7.4(指示剂呈蓝色)之间，然后加水，使蒸馏烧瓶中液体的总体积约为 350mL。向蒸馏烧瓶中加入 0.25g 轻质氧化镁(3.7)及少许防爆沸颗粒(3.10)[对一些工业废水样品，必要时加入防沫剂(3.11)]，立即将蒸馏烧瓶与冷凝管接好。

6.2.2 加热蒸馏器，使馏出液的收集速度约为 10mL/min，收集到约 200mL 时停止蒸馏。

6.2.3 用盐酸标准滴定液(3.4)滴定馏出液到紫色终点，记录下用量。

注：①滴定由含铵量高的样品所得到的馏出液时，可能要用盐酸标准滴定液(3.3)。

②氨只要被蒸馏至接收瓶，就可以滴定它。如果氨的蒸出速度很慢，表明可能存在于干扰物质，它们在缓慢水解产生氨。

6.3 空白试验

按 6.2 的步骤进行空白试验，但用 250mL 水代替试份。

7 结果计算

7.1 计算方法

铵氮含量 c_N (mg/L)用下式计算：

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14.01 \times 1000$$

式中： V_0 ——试份(6.1)的体积，mL；

V_1 ——试份滴定所消耗的盐酸标准滴定液体积, mL;

V_2 ——空白试验(6.3)滴定所消耗的盐酸标准滴定液体积, mL;

c ——滴定用的盐酸精确浓度, mol/L;

14.01——氮的原子量, g/mol。

结果可以表示为氮的质量浓度 c_N 、氨的质量浓度 C_{NH_3} 或铵离子的质量浓度 $C_{NH_4^+}$, 单位以 mg/L 表示, 或表示为铵离子的摩尔浓度 $c(NH_4^+)$, 单位以 mol/L 表示。相应的换算系数可查表 2。

表 2

	C_N mg/L	C_{NH_3} mg/L	$C_{NH_4^+}$ mg/L	$C(NH_4^+)$ mol/L
$C_N = 1\text{mg/L}$	1	1.216	1.288	71.4
$C_{NH_3} = 1\text{mg/L}$	0.823	1	1.059	58.7
$C_{NH_4^+} = 1\text{mg/L}$	0.777	0.944	1	55.4
$C(NH_4^+) = 1\text{mol/L}$	0.014	0.017	0.018	1

例如:

铵离子浓度 $c(NH_4^+)$ 为 1mg/L, 相当于氮浓度 C_N 为 0.777mg/L

7.2 再现性

测定的再现性标准偏差如表 3 所示。

表 3*

样 品	铵含量 C_N mg/L	试份体积 mL	标准偏差 mg/L	自由度
标准溶液	4.0	250	0.23	10
标准溶液	40	250	0.56	11
澄清的污水	35	100	0.70	16
污水厂出水	1.8	25	0.16	11

* 资料来自英国。

8 参考文献

GB7478-87。