

# 水中氨氮测定不确定度的评定

杨静, 黄刚, 马帆, 夏莉, 高艳清

(普光天然气净化厂, 四川达州 636150)

**摘要:** 采用蒸馏-中和滴定法测定水中氨氮, 建立数学模型, 找出影响不确定度的来源并进行各分量不确定度的评价, 如实反映测量的置信度和准确度。

**关键词:** 蒸馏-中和滴定法; 氨氮; 不确定度评定

中图分类号: X824

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)05-0056-03

## EVALUATION OF UNCERTAINTY IN DETERMINATION OF AMMONIA NITROGEN IN WATER

YANG Jing, HUANG Gang, MA Fan, XIA Li, GAO Yao-qing

(Puguang natural gas purification plant, Sichuan, Dazhou 636150, China)

**Abstract:** The ammonia nitrogen of water quality is detected by the neutralization-titration method. Through building mathematical model, finding out the sources which influence the uncertainty, each component's uncertainty will be evaluated. It reflects the degree of confidence and degree of accuracy truthfully.

**Keywords:** Neutralization-titration method; ammonia nitrogen; evaluation of uncertain degree

### 1 引言

氨氮含量超标造成菌藻类增加, 一般情况将对系统进行置换, 投加更多的非氧化杀菌剂, 但效果常常不明显, 严重情况时危害人体健康、破坏生态环境, 造成系统瘫痪。在普光天然气净化厂, 氨氮检测对象为原水、汽提后净化水、循环水、生活饮用水以及外排水。设备腐蚀泄露、停机检修时胺液进入除盐水和低压蒸汽系统等均会影响整个联合装置水质, 加剧系统腐蚀以及堵塞换热器等设备。

### 2 概述

#### 2.1 实验方法

依据 HJ 537-2009 《水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》;

盐酸标准滴定溶液的配制和标定依据 GB/T 601-2002(4.2)。

#### 2.2 环境条件

分析时实验室温度:  $20 \pm 4^\circ\text{C}$

分析时实验室湿度:  $\leq 70\%$

仪器检定温度:  $20^\circ\text{C}$

### 3 数学模型

$$\rho = \frac{V_1 - V_0}{V} \times C \times 14.01 \times 1000 \text{ mg/L}$$

$$C_f = \frac{m \times 10^3}{(V_H - V_h) \times M}$$

$$C_f = \frac{m \times 10^3 \times F}{(V_H - V_h) \times M}$$

式中:

$C$  为滴定用盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

$V_1$  为滴定试样所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

$V_0$  为滴定空白所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

$V$  为试样的体积, mL;

$M$  为无水碳酸钠的摩尔质量的数值, g/mol [M

收稿日期: 2012-12-26

第一作者简介: 杨静 (1986-), 女, 重庆, 西南石油大学, 大学, 硕士, 从事水质分析工作。

$$\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)=52.994];$$

$m$  为无水碳酸钠的质量, g;

$V_H$  为标定用盐酸溶液体积, mL;

$V_h$  为标定时空白试验消耗盐酸的体积, mL。

$F$  为稀释因子

## 4 标准不确定度的评定

### 4.1 盐酸标准滴定溶液 ( $C=0.02\text{mol/L}$ ) 配置及标定不确定度评定

按照经验, 配置 10 000mL, 1mol/L 盐酸标准滴定溶液需要量取  $\rho=1.179\text{g/L}$  的盐酸 890mL。

称取 270~300°C 高温炉中灼烧至恒重的工作基准试剂无水碳酸钠, 溶于 50mL 水中, 加 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液, 用配好的盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色, 煮沸 2 min, 冷却后继续滴定至溶液再出现暗红色。同时做空白试验。

#### 4.1.1 无水碳酸钠质量 ( $m$ )

称量不确定度: (a) XS205 型电子天平鉴定证书给出检定的最大允差为  $\pm 0.5\text{mg}$ , 按均匀分布转换成标准偏差为  $0.5/\sqrt{3}=0.29\text{mg}$ ; (b) 称量变动性, 用天平反复称量 10 次, 得到天平变动性标准偏差为 0.031 mg, 可直接作为标准不确定度<sup>[1]</sup>。两项合成不确定度为:

$$u(m)=\sqrt{0.29^2+0.031^2}=0.29\text{mg}$$

相对不确定度为:

$$\frac{u(m)}{m}=\frac{0.29\times 10^{-3}}{1.56}=0.00019$$

#### 4.1.2 碳酸钠的纯度 ( $P$ )

供应商给出碳酸钠的纯度为  $100\pm 0.05\%$ , 因此  $P=1.0000\pm 0.05\%$ 。假设为矩形分布, 标准不确定度:

$$u(P)=0.0005/\sqrt{3}=0.00029$$

可直接用作相对不确定度。

#### 4.1.3 碳酸钠的摩尔质量 ( $M$ )

从 IUPAC《纯粹和应用化学杂志》不确定度评值的原子量表查出:

表 1 碳酸钠各元素原子量和不确定度

元素	原子量	不确定度	标准不确定度
Na	22.98976928	$\pm 0.0000002$	0.00000012
C	12.0107	$\pm 0.0008$	0.00046
O	15.9994	$\pm 0.0003$	0.00017

对于每个元素来说, 标准不确定度是将 IU-PAC 所列不确定度作为矩形分布的极差计算得到的, 故相应的标准不确定度等于查得数值除以  $\sqrt{3}$ <sup>[2]</sup>, 见表 2。

表 2 各元素对摩尔质量的贡献及其不确定度

元素	计算式	结果	不确定度
Na <sub>2</sub>	$2\times 22.98976928$	45.97953856	0.00000024
C	12.0107	12.0107	0.00046
O <sub>3</sub>	$3\times 15.9994$	47.9982	0.00051

碳酸钠的摩尔质量:

$$M=45.97953856+12.0107+47.9982$$

$$=105.9884 \text{ g/mol}$$

上述数值独立不相关, 则标准不确定度

$$u(M)=\sqrt{0.00000024^2+0.00046^2+0.00051^2}$$

$$=0.00069\text{g/mol}$$

相对不确定度为:

$$\frac{u(M)}{M}=\frac{0.00069}{105.9884}=0.00065\%$$

#### 4.1.4 标定用盐酸体积 ( $V_H$ ) 和标定时空白试验消耗盐酸体积 ( $V_h$ )

对无水碳酸钠溶液进行重复性滴定, 得标准偏差 0.60mL; 50mL A 级滴定管 20°C 时容量误差为  $\pm 0.05\text{mL}$ <sup>[3]</sup>, 假设为三角分布, 标准不确定度 mL; 温度: 溶液膨胀体积为  $2.1\times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 明显大于容器的膨胀体积 (硅酸盐玻璃  $1\times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>, 得  $30.04\times 2.1\times 10^{-4}\times 4=0.025\text{mL}$ , 假设为矩形分布, 转换成标准不确定度为:  $0.025/\sqrt{3}=0.014\text{mL}$ 。合成不确定度为:

$$u(V_H)=\sqrt{0.060^2+0.020^2+0.014^2}$$

$$\frac{u(V_H)}{V_H}=\frac{0.60}{30.04}=0.20$$

标定时空白滴定用体积  $V_{h1}=0.01\text{mL}$ , 该结果属于估读数值; 另一方面, 从操作过程来看, 空白用水符合 GB/T6682-1992 用水规格, 并经煮沸驱赶  $\text{CO}_2$ 。则空白滴定体积不确定度可以忽略不计。

配置 1mol/L 的盐酸滴定液可称取无水碳酸钠 1.5g 至 1.9g, 符合滴定液消耗体积最好为滴定管体积的三分之二的经验要求。

盐酸滴定液的浓度  $C_T=0.9830\text{mol/L}$ , 在规定浓度值 1mol/L 的  $\pm 5\%$  的范围内, 符合 GB/T601-2002 要求, 结果见表 3。

表 3 1mol/L 盐酸配置、滴定过程分量

无水碳酸钠 质量/g	15225	15251	16023	15428	15768	15832	15736	15936
盐酸滴定液 滴定体积/mL	2919	2928	3076	2962	3027	3039	3021	3059
盐酸滴定液的 浓度/(mol/L)	098301	098295	098302	098295	098304	098313	098299	098312

4.1.5 稀释因子(F)

依据 GB/T601-2002, 标准滴定溶液的浓度小于等于 0.02 mol/L 时, 应于临用前将浓度高的标准滴定溶液用煮沸并冷却的水稀释, 必要时重新标定。

量取浓度为  $C_f=0.9830\text{mol/L}$  的盐酸滴定液 20mL( $V_f$ ), 稀释至 1000mL( $V_k$ )。建立数学模型:

$$F=V_f/V_k$$

20mL A 级单标线移液管在 20°C 的体积 (20±0.03)mL<sup>[3]</sup>, 假设为三角分布, 标准不确定度为  $0.03/\sqrt{6}=0.012\text{mL}$ ; 温度产生的不确定度为  $20\times 2.1\times 10^{-4}\times 4=0.017\text{mL}$ , , 假设矩形分布, 转换成标准不确定度为:  $0.017/\sqrt{3}=0.0098\text{mL}$ ; 重复性: 该规格移液管重复性测试 8 次的标准偏差是 0.0066mL (8 次重复性测定结果是 19.8704、19.8766、19.8825、19.8694、19.8784、19.8640、19.8695、19.8814mL), 可直接用作标准不确定度<sup>[1]</sup>。合成以上三项, 20mL 单标线移液管的标准不确定度为:

$$u(V_f)=\sqrt{0.012^2+0.0098^2+0.0066^2}=0.017\text{mL}$$

$$\text{相对不确定度: } 0.017/20=0.00085$$

1000mL A 级容量瓶不确定度: (a)  $0.40/\sqrt{6}=0.16\text{mL}$ <sup>[3]</sup>; (b) 溶液充满至标线时, 估读误差估计为  $0.005V$  <sup>[4]</sup>, 其产生的不确定度:  $0.005\times 1000/\sqrt{3}=2.89\text{mL}$ ; (c) 温度:  $1000\times 2.1\times 10^{-4}\times 4/\sqrt{3}=0.48\text{mL}$ 。

1000mL 容量瓶的标准不确定度为:  $u(V_k)=\sqrt{0.16^2+0.48^2+2.89^2}=2.93\text{mL}$  相对不确定度:  $2.93/1000=0.0029$

$$\text{计算: } F=V_f/V_k=0.02$$

$$u(F)=\sqrt{0.00085^2+0.0029^2}=0.0030\text{mL}$$

$$\text{相对不确定度: } 0.00098/0.02=0.15$$

4.1.6 盐酸标准滴定溶液浓度 C 的不确定度合成

影响盐酸标准滴定液浓度的相关因子见表 4。

$$\text{盐酸标准滴定溶液浓度: } C_f=\frac{m\times 10^3\times F}{(V_H-V_h)\times M}=C_f\times F=$$

$$0.9830\times 0.02=0.01966\text{mol/L}$$

表 4 影响盐酸标准滴定液浓度相关因子

因子	数值	标准不确定度	相对不确定度
m	1.56	0.29	0.00019
P	1.0000	0.00029	0.00029
M	105.9884	0.00069	0.0000065
VH	30.04	0.60	0.020
F	0.02	0.0030	0.15

$$\text{合成各分量: } \frac{u(C)}{C} =$$

$$\sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V_H)}{V_H}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2}$$
$$= \sqrt{0.0019^2 + 0.00029^2 + 0.0000065^2 + 0.020^2 + 0.15^2}$$
$$= 0.15$$

$$u(C)=0.01966\times 0.15=0.0029\text{mol/L}$$

4.2 水样量取体积(V)不确定度的评定

同 4.1.5, 250mL A 级量筒不确定度: (a)  $2.0/\sqrt{3}=1.15\text{mL}$  <sup>[3]</sup>; (b) 重复测量 8 次标准偏差是 0.26mL (8 次测定结果为 250.5、250.2、250.0、250.1、249.9、250.2、250.4、249.7mL), 可直接用作标准不确定度 <sup>[1]</sup>; (c) 温度:  $250\times 2.1\times 10^{-4}\times 4/\sqrt{3}=0.12\text{mL}$ 。

合成标准不确定度:

$$u(V)=\sqrt{1.15^2+0.26^2+0.12^2}=0.12\text{mL}$$

$$\text{相对不确定度: } 1.19/250=0.00476$$

4.3 样品滴定体积(V<sub>1</sub>)和空白滴定体积(V<sub>0</sub>)不确定度评定

同 4.1.4, 10mL A 级滴定管不确定度: (a)  $0.020/\sqrt{6}=0.0082\text{mL}$ <sup>[3]</sup>; (b) 重复性测定 8 次得标准偏差 0.0082mL (8 次测定结果是 9.9928、9.9998、9.9810、9.9836、9.9745、9.9829、9.9883、9.9779mL), 可直接用作标准不确定度<sup>[1]</sup>; (c) 温度:  $2.8\times 2.1\times 10^{-4}\times 4/\sqrt{3}=0.0014\text{mL}$

合成不确定度为:

$$u(V_1)=\sqrt{0.0082^2+0.00082^2+0.0014^2}=0.012\text{mL}$$

$$\text{相对不确定度: } u(V_1)/V_1=0.012/2.80=0.0043$$

同标定盐酸空白试验盐酸滴定体积  $V_h$  相同, 空白滴定体积  $V_0$  不确定度可忽略不计。

氨氮测定的有关中间分量见表 5。

(1) 关闭或封场后, 表面坡度一般不超过 0.33, 标高每升高 3m~5m, 需建造一个台阶。所建台阶应满足以下要求: 宽度不小于 1m、坡度为 0.02~0.03 并能经受暴雨冲刷。

(2) 关闭或封场后, 需安排专人维护管理, 直到场地稳定为止。尤其需时刻关注覆土层裂开及下沉情况, 若发现类似情况应及时采取稳定措施并上报环境保护部门。

(3) 关闭或封场后, 应在醒目位置设置警示牌, 明确标注封场范围及封场时间, 以及使用该封场区域应注意的事项。

(4) 封场后, 应及时对填埋场进行覆土。以避免所填埋的垃圾裸露地表及雨水侵入垃圾体。

(5) 封场后, 填埋场水质监测系统应维持在正常运行状态, 并将监测结果记录成册, 直至监测结果稳定为止。

## 7 结语

综上所述, 在生活垃圾填埋场项目环境影响评价中不仅要严格把握环境-源强-影响-措施这

(上接第 58 页)

表 5 氨氮测定中间分量

有关因子	数值	标准不确定度	相对不确定度
C	0.01966	0.0029	0.15
V <sub>1</sub>	2.80	0.012	0.0043
V	2.50	1.19	0.00476

氨氮浓度:

$$\rho = \frac{2.80}{250} \times 0.01966 \times 14.01 \times 10^3 = 3.09 \text{ mg/L}$$

合成各分量:

$$\frac{u(\rho)}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0.15^2 + 0.0043^2 + 0.00476^2} = 0.15$$

合成不确定度:

$$u(\rho) = 3.09 \times 0.15 = 0.46 \text{ mol/L}$$

扩展不确定度(包含因子 k=2)

$$U(\rho) = u(\rho) \times k = 0.46 \times 2 = 0.92 \text{ mol/L}$$

根据上述计算, 水中氨氮测量结果是: 3.09±0.92mg/L。

## 5 结论

(1) 配置、标定盐酸溶液: 对比各分量, 无水碳

一环评主线, 而且还需要尤其关注填埋场选址、库区防渗工程设计、渗滤液及填埋气体收集与处理方案、污染防治对策、环境风险及公众参与等问题。通过认真仔细的现场调查及资料收集, 结合工程实际情况及填埋场周边环境特征, 提出切实可行的环境保护措施, 从而使得生活垃圾填埋场真正起到卫生填埋的作用。

## 参考文献

- [1] 沈东升. 生活垃圾填埋生物处理技术[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2003.
- [2] 孙亚敏, 唐萍. 城市生活垃圾卫生填埋场环境影响评价[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2007, 30(2): 196-199.
- [3] 钟祥浩, 刘淑珍, 王小丹, 等. 西藏生态环境脆弱性及生态安全战略[J]. 山地学报, 2003, 21(12)增刊: 1-6.
- [4] 黄磊, 安琪, 程璜鑫. 垃圾填埋场环境影响预测与环保对策研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2005, 20(1): 83-86.
- [5] 环境评价技术导则 地面水环境(S). HJ/T2.3-93.
- [6] 张均丽, 陈家军. 垃圾填埋二次污染的危害及控制[J]. 污染防治技术(J), 2002, 15(1): 14-17.
- [7] 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准(S). GB18599-2001.

酸钠的摩尔质量对合成不确定度的影响微乎其微, 可以忽略不计; 稀释因子是最具影响分量。

(2) 评定结果显示: 盐酸标准溶液的浓度在氨氮不确定度评定中为最具权重的分量。其中又以稀释因子分量占的比例最大。当然, 标定盐酸体积也是需要重视的。故而, 选择精密的玻璃仪器, 保持良好的实验环境将得到较小的不确定度, 测量结果精密度也将大大提升。

(3) 盐酸标准溶液的配制和标定依据的是 GB/T601-2002(4.2), 并未采用 HJ 537-2009 中规定步骤。相关分量的计算完全按照实际情况, 反应了不确定度评定的准确性。

## 参考文献

- [1] 李圣增, 李进科, 秦华. 水中 COD 测量不确定度的评定[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(7): 144-146.
- [2] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. CNAS-GL06:2006. 中国计量出版社, 2006年6月. 45-60.
- [3] JJG196-2006. 常用玻璃量器[S].
- [4] 戴大清, 范红卫. 滴定法测定的不确定度评定-以 EDTA 法测定水中钙镁为例[J]. 污染防治技术, 2006, 19(6): 58-60.
- [5] JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S].