

气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮的改进方法

吴卓智 莫怡玉 吴银笑 陈宇波

(湛江市海洋与渔业环境监测站 广东 210036)

摘要 本法用硫酸代替盐酸,使反应溶液获得合适的温度和酸度,加入三氯化钛使硝酸盐氮分解生成一氧化氮气体,测定其吸光度,进而求得硝酸盐氮的含量,省去恒温水浴加热和挑选反应瓶等工作。改进方法较原方法更简便、快捷、可靠,更适合水中微量硝酸盐氮的测定。

关键词 气相分子吸收光谱 硝酸盐氮 改进方法

前言

气相分子吸收光谱法是一种新型的分析手段。这种方法具有灵敏、准确、抗干扰能力强、操作简便等特点。目前已成功地应用于地面水和工业废水中含氮、含硫化物等项目的测定。但由于是新的方法,仍有待完善之处。臧平安在这方面做了大量的工作¹⁻³,制订的硫化物和5种氮化物的气相分子吸收光谱法,已纳入“水和废水监测分析方法”第四版;并研制和正在生产销售商品仪器,使气相分子吸收光谱法在我国进入实质性的应用阶段。我站使用这种仪器和方法后感到,在测定硝酸盐氮的方法中,使用恒温水浴加热升温的办法,不太方便;尤其使用多个反应瓶加热后进行样品测定,会因反应瓶的差异引入测定误差。

本文提出用浓硫酸作为测定介质,借助于硫酸溶解时的放热反应,使25℃的水样自行升温至57~69℃,接近原方法要求的70℃±2℃的温度。省去水浴锅加热和挑选反应瓶的麻烦,使测定更为方便、分析结果更可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器:AJ-2100气相分子吸收光谱仪(上海安杰环保科技有限公司制造)。

1.1.2 试剂:浓硫酸GR,ρ=1.84/mL;氨基磺酸,AR,100g/L水溶液;还原剂溶液,15%三氯化钛+0.5%焦性没食子酸,摇匀;无水氯化钙,AR;去离子水,电导率≤0.5μs/cm;20μg/mL的硝酸盐氮标准使用液。

1.2 试验方法

参照文献[3]连接好管路,干燥管内装入颗粒状

无水氯化钙。待仪器稳定后使用。

1.2.1 标准曲线的绘制 用微量移液器逐个吸取0.00mL、0.05mL、0.10mL、0.15mL、0.20mL、0.25mL的标准使用液,按顺序先在反应瓶中,加入5mL去离子水,2滴氨基磺酸溶液,沿反应瓶壁加入2mL浓硫酸,盖上反应瓶盖,摇动两下,加入0.4mL还原剂后,再摇动两下,放置60s±2s。迅速调节仪器零点,启动空气泵(通入0.7L/min的空气)、按下读数按钮,测定出零标准液的吸光度。再按同样操作,依次用同一反应瓶测定各标准液的吸光度,绘制出硝酸盐氮的校准曲线。

1.2.2 水样的测定 取样5mL(含氮量小于50μg,大于50μg时少取样,加水至5mL)放入测定校准曲线同一个反应瓶中,按上述操作测定吸光度,计算出水样中硝酸盐氮的分析结果。

1.3 条件试验

1.3.1 硫酸的用量将水样保持在70℃温度下,加入不同量的浓硫酸时,得到不同的吸光度,酸度低,温度也低,吸光度变低,酸度增加温度升高,吸光度也下降,浓硫酸加入量在1.5~2.0mL时,可得较高较平稳的吸光度(见图1)。为保持温度,取5.0mL 25℃的水样时,浓硫酸的用量定为2.0mL。(注意:每次吸取浓硫酸后要盖好瓶盖,变稀变黑的硫酸不能用)。

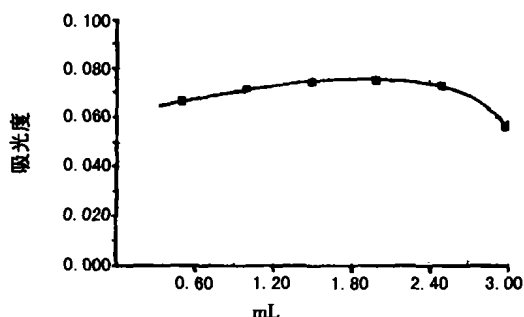


图1 硫酸用量的影响

1.3.2 反应时间的影响 实验表明,使用硫酸代替

盐酸,加入还原剂后需要一段反应时间,即使预先升温至70℃也是如此。图2证明,加入还原剂后马上测定,吸光度很小,1min达到最大值,时间再延长时吸光度缓慢下降,本法选用反应时间1min。

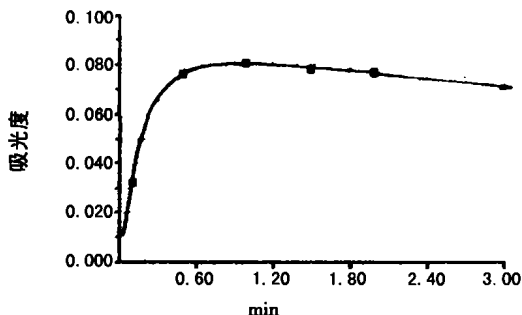


图2 反应时间的影响

1.3.3 干燥剂的选用 原方法推荐使用的无水高氯酸镁干燥剂,在测定低含量样品时,需要一段时间进行所谓的“熟化”过程,因新用的干燥剂随着测定次数的增加,吸光度一次比一次高,使用一段时间后吸光度才能稳定。否则,校准曲线上弯、截距出现较大的负值,测定样品的结果偏高。新的高氯酸镁使吸光度偏低,可能是高氯酸镁中含有碱性杂质,如MgO、Mg(OH)₂、CaO和Ca(OH)₂等,它们与部分被测酸性气体(NO)发生反应所致。

为此,我们采用廉价的无水氯化钙作为干燥剂,经试验,效果也不错。它的pH值接近中性,“熟化”问题不突出,只要在正式测定之前测定几次高浓度样品或高浓度标准液就“熟化”好了,它的优点是测定灵敏度较高且稳定。不过它的干燥效果不及高氯酸镁,且潮湿后成液体,易堵塞干燥管进气孔,使用过程中要注意观察,及时更新。

1.3.4 空白值的影响 本法用硫酸代替盐酸后,有时会出现空白值较高且不稳定的情况,原因有三,一是硫酸中含微量硝酸、亚硝酸、亚硫酸等,会使空白值增高,应使用空白值低的硫酸;二是沿反应瓶壁加入硫酸至瓶底,轻轻摇动使样液温度均匀,效果较好;三是干燥剂失效或被污染也会影响空白值,应及时更换。更换测定项目时,干燥剂未失效也应更换。

1.3.5 干扰及其消除 原方法未提到硫化物的影响和消除方法。采用装入含Pb(Ac)₂棉花的吸收管串入反应瓶出气管和吸光管进气管之间,使硫化物生成的H₂S分子与Pb(Ac)₂生成PbS沉淀而消除其干扰。

2 结果与讨论

2.1 线性关系及灵敏度

气相分子吸收光谱法校准曲线的线性关系一般

都能达到0.9995~0.9999,或更好。本法也是如此。图1是低含量硝酸盐氮的校准曲线,相对吸光度已很低,但曲线的相关系数仍能达到0.9999(见图3)。这说明,用一个反应瓶比多个反应瓶的测定结果确实精确。在5mol/L硫酸介质中测得的校准曲线斜率约在0.0065,与3mol/L盐酸介质测得的校准曲线斜率相差无几,说明改进方法与原方法灵敏度一致。

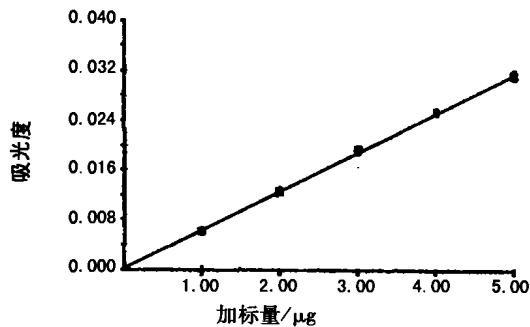


图3 校准曲线的线性关系

2.2 方法的重现性

对两份不同浓度的海水水样,各进行6次重复测定,得到吸光度的平均值分别为0.0069Abs和0.0152Abs,其标准偏差分别为0.0001和0.0004,相对标准偏差分别为1.88%和2.49%。

2.3 方法的准确度

以2.00mg/L标准溶液和4.00mg/L标准溶液为样品进行测定,结果分别为2.05mg/L和4.05%,相对误差分别为2.5%和1.2%;测定浓度为1.384mg/L±0.026mg/L的统一标准样品,结果为1.375mg/L,相对误差为0.65%,远小于允许值。

用本法进行水样加标回收试验,所得回收率在99%~105%之间(见表1)。

表1 加标回收率

水样名称	水样含量/ μg	加标量/ μg	测得量/ μg	回收率/%
吉兆(海水)	0.493	2.00	2.595	104
吴阳(海水)	0.009	2.00	2.107	105
草潭(海水)	0.001	2.00	1.990	99.5
黄坡(河水)	3.926	2.00	6.198	104
王村港(海水)	0.307	2.00	2.355	102
塘尾闸(河水)	4.226	2.00	6.333	102
鉴江(河水)	4.651	2.00	6.635	99.8

3 结论

本法用硫酸与水样的放热反应,获得了较合适的还原反应温度。使气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮的方法更方便可靠。根据标准样品和实际水样测定结果的精确度来看,这一改进方法是可行的。

(下转第32页)

比较。仪器应用于实际水样的测定,平均相对误差 $\leq 15\%$,测定结果列于表3。

表2 本法与重铬酸钾法的比较

	电化学法	重铬酸钾法
测量周期	4~5min	约2h
试剂	无危险及有害药品	需加氧化剂及无机酸
重现性	$\pm 5\%$	$\pm 10\%$
排放物	无污染物排放	含有铬、汞等有害物质
温度	室温	高温蒸煮

表3 实际测定结果(%)

水样类型	高	中	低
制药废水	8.3	2.7	0.4
化工废水	4.4	1.9	3.0
石化废水	3.2	3.3	2.4
农药废水	3.1	5.7	2.1
食品废水	6.2	4.6	8.7

3 结束语

在化学耗氧量的检测中引入电化学的分析方法及计算机在线检测手段,一方面大大缩短测定所需的时间,一般只需4~5min即可,而且可以设定测量频率,最短只需10min一次,在线检测过程中可以实时的对污水进行检测,并可将数据存于内部数据库,使得检测数据更加接近实际废水的COD值。同时由于仪器采样只有管道和测量槽与试液接触,因此对易腐蚀设备基本没有破坏,设备维护方便。同时该仪器在测量过程中没有有毒试剂的引入,从而有效避免测量的二次

污染。适用于化工、石油、焦化、造纸、冶金、酿造、医药等工业废水及各生活污水广泛监测应用,且在强碱及强酸的环境下仪器不受影响。总之,该仪器的研发成功将能够弥补我国在电化学方法进行COD快速测量领域的空白,进一步促进我国环境监测技术的提高,有利于我国环境改善工程的实施。

参考文献

- 1 杨先锋,但德忠. 化学需氧量(COD)测定法的现状及最新进展,重庆环境科学,1997,19(8): 4~6
- 2 齐文启,孙宗光,李岩等. COD自动在线监视仪的研制与应用,现代科学仪器,1999,(1~2): 87~91
- 3 丁则信. 工业废水化学需氧量自动检测仪,石油与天然气化工,2000,3: 1
- 4 水和废水监测分析方法(第三版),中国环境监测,1994,1: 15~18
- 5 朱守法,许卫星. 库仑滴定法测定煤矿废水中COD的实践与认识,煤炭科技,2000,1: 19~20
- 6 赖斯 R G,涅泽尔 A. 臭氧技术应用手册,北京:中国建筑工业出版社,1991,56~66
- 7 陈繁忠,付家谟等,电催化氧化法降解水中有机物的研究进展,中国给水排水,1999,3: 18~21
- 8 干敏梁,干宁. 基于虚拟仪器技术的示波分析方法的实现,计算机与应用化学,2001,18(6): 561~563
- 9 LabVIEW User Manual, National Instruments. 1998, 1

Development and performance analysis of on-line rapid detection of COD in waste water

Zhang Sixiang Liu Weiling Ran Duogang Li Xiaoxiao Wang Jianying

(Measuring and Control Technology Department, Hebei University of Technology Tianjin 300130)

Abstract This paper introduces the principle of on-line detecting COD in waste water based on Virtual Instrument Platform. The hardware, software and capability parameters are expounded. This system can realize rapid On-Line determination of COD in waste water successfully.

Key words COD Chemical oxygen demand LabVIEW Three-electrode system

(上接第24页)

参考文献

- 1 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根离子的研究,分析化学,1991,19(12): 1363~1366
- 2 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮的研究,宝钢技

术,1995,24(3)

- 3 国家环保局“水和废水监测分析方法”编委会. 气相分子吸收光谱法(B),水和废水监测分析方法,第四版,北京:中国环境科学出版社,2002

The improvement method to determine the Nitrate Nitrogen with gaseous molecular absorption spectrum method

Wu Zhuozhi Mo Yiyu Wu Yinxiao Cheu Yubo

(The ocean and fishery environment monitor stand of Zhanjiang city, Guangdong 210036)

Abstract This method replace the hydrochloric acid with sulfuric acid, and make the reaction aq to acquire the proper temperature and acidity, add reducing agent to make nitrate to dissociate out the nitrous gas. While measures its absorption, and enter to acquire the nitrate nitrogen contain. That can avoid the works to heat with the water pot to make the stability of the temperature, and to choose the reaction bottle. The improvement method is simpler, more convenient, faster, more dependable, and more suitable for determination of micro nitrate nitrogen in water than original method.

Key words Gaseous molecular absorption Nitrate nitrogen Improvement method