

气相分子吸收光谱法 测量富含阴离子表面活性剂水样中氨氮的研究

陈光华

(上海市崇明区环境监测站, 上海 202150)

摘要: 气相分子吸收光谱法测量富含阴离子表面活性剂的氨氮水样时, 在盐酸-乙醇载流液中加入适量消泡剂, 可以明显降低水样中通入载气时造成的泡沫过多现象, 从而避免泡沫随载气进入仪器吸光管, 保障测定进程。通过加入消泡剂与不加消泡剂的实验比较, 结果表明, 加入消泡剂具有明显的消除泡沫作用而不影响测定的准确度和精密度。

关键词: 气相分子吸收光谱仪 氨氮 阴离子表面活性剂 消泡剂

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2018.02.025

Study on determination of ammonia-nitrogen in water samples rich in anionic surfactant by gas-phase molecular absorption spectrometry. *Chen Guanghua (Environmental Monitoring Station, Chongming District, Shanghai 202150, China)*

Abstract: When measuring, the gas bubble produced by the entry of carrier gas into the water can be significantly reduced by the addition of antifoams in hydrochloric acid-ethanol carrier liquid. Therefore, the determination process can be ensured through the decrease of the entry rate for the bubble into the instrument light absorption tube with the carrier gas. The experimental results showed that the bubble production could be effectively eliminated by adding antifoams, and the accuracy and precision of measurement had no effect.

Key words: Gas-phase molecular absorption spectrometry; Ammonia-nitrogen; Anionic surfactant; Antifoams

近年来,我国化学合成表面活性剂工业发展迅速,表面活性剂的产量逐年增加。而目前绝大部分的表面活性剂使用后未经妥善处理即排放到河流、海洋等自然水体中,不仅泡沫泛滥,同时消耗了水中的溶解氧,影响了水体质量,造成水体污染。水体中的表面活性剂来源很多,其中阴离子表面活性剂(以十二烷基苯磺酸钠为主)占总量的70%,非离子表面活性剂占总量的20%,其他约占10%^[1]。国家地表水环境质量标准中规定V类水的阴离子表面活性剂含量小于等于0.3mg/L^[2],旱作农田灌溉用水略高,可达8mg/L^[3],餐饮废水、洗浴废水和洗衣废水的阴离子表面活性剂质量浓度一般为1~10mg/L,而阴离子表面活性剂生产废水的质量浓度一般为200mg/L左右^[4]。

与此同时,氨氮作为水环境监测和评价的重要指标,国家各级环境监测站都会对地表水、地下水

的氨氮含量进行定期的监测,其中气相分子吸收光谱法已经较为广泛的应用于各环境检测领域。该方法的检测原理为:在次溴酸盐氧化剂的氧化作用下,水样中的氨氮氧化成等量亚硝酸盐氮,再加入盐酸-乙醇载流液将亚硝酸盐氮转化成二氧化氮气体,通过载气将生成的二氧化氮气体载入吸光管中进行吸光度检测,从而测算出氨氮的含量。该方法的优势在于能够避免色度、浊度以及钙、镁、铁等金属离子的影响,但是,当水体中有表面活性剂存在时,通入的载气会造成水体产生泡沫,一般高于1mg/L浓度的阴离子表面活性剂的水样,就容易导致气相分子吸收光谱仪在测量氨氮时,反应起泡冒液,影响测量过程。而在盐酸-乙醇载流液中加入适量消泡剂,可以降低水样中由表面活性剂产生泡沫的量。本文研究了在盐酸-乙醇载流液中加入消泡剂对氨氮测定吸光度以及准确度与精密度的影响,

以解决测量富含阴离子表面活性剂的氨氮水样时起泡冒液的问题,提高气相分子吸收光谱仪的适用性。

1 材料与方法

1.1 检测仪器

AJ-3000 Plus 气相分子吸收光谱仪(上海安杰环保科技股份有限公司生产)(含自动进样系统、在线氧化系统、自动除水系统、在线加热系统、在线稀释系统等)。

1.2 试剂配置

次溴酸盐贮备液:2.81g 溴酸钾与 20g 溴化钾定容至 500mL,储于棕色试剂瓶中;

次溴酸盐氧化剂:于 200mL 纯水中先后加入次溴酸盐贮备液 6mL、6mol/L 盐酸 12mL,密闭遮光 8min 后加入 40%氢氧化钠溶液 200mL,摇匀待用;

盐酸-乙醇载流液:6mol/L 盐酸 800mL,乙醇 160mL 混合而成;

消泡剂:安杰科技生产专用消泡剂;

氨氮标准使用液:2 mg/L,由 1000 mg/L 氨氮标准溶液逐级稀释制得;

表面活性剂标准使用液:配置浓度 100mg/L、50 mg/L、20mg/L、10 mg/L、1 mg/L、0.1 mg/L 的十二烷基苯磺酸钠阴离子表面活性剂标液各 100mL,逐级稀释而成;

氨氮质控样(环境保护部标准样品研究所 编号:200596、2005101、200597);分别取质控 20mL 于 500mL 容量瓶,纯水定容,混匀待用;

含表面活性剂的氨氮质控样:取氨氮质控样 20mL,各浓度表面活性剂标准使用液 25mL 于 500mL 容量瓶,纯水定容,混匀待用

1.3 仪器条件设置

软件:选择测量氨氮项目;光源:氘灯;波长:扫描氨氮项目最大光吸收后,设定为 214.7nm;测量方式:峰面积。

1.4 数据分析

采取单因素方差分析对试验结果进行分析,将测量结果与氨氮质控样浓度相比较表示准确度,采取相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)表示精密度。 $RSD = \frac{\text{标准偏差}(SD)}{\text{平均值}(X)} \times 100\%$ 。

2 结果与分析

2.1 消泡剂对氨氮测定吸光度的影响

氨氮测试,一组在 960mL 盐酸-乙醇载流液中加入专用消泡剂 56.5mL,配置成含 5%浓度消泡剂的载流液,另一组在 960mL 盐酸-乙醇载流液中加入纯水 56.5mL,分别对 2mg/L 浓度的氨氮标准使用液进行光吸收度检测,重复 7 次。结果见表 1。

表 1 盐酸-乙醇载流液中加入 5%消泡剂对氨氮测定吸光度的影响

次数	2mg/L 氨氮标准使用液吸光度(Abs)							平均值	标准偏差
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次		
载流液含 5%消泡剂	0.441	0.437	0.437	0.435	0.433	0.436	0.440	0.437	0.0028
载流液无消泡剂	0.438	0.437	0.435	0.435	0.438	0.440	0.439	0.437	0.0019

用单因素方差分析对上述数据进行分析,结果见表 2。

表 2 盐酸-乙醇载流液中加入消泡剂与不加消泡剂氨氮吸光度值的方差分析

差异源	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
组间	5.63E-07	1	5.63E-07	0.116022	0.738447	4.60011
组内	6.79E-05	14	4.85E-06			
总计	6.84E-05	15				

由表 2 可见,F 值远小于 Fcrit 值,说明在盐酸-乙醇载流液中加入 5%消泡剂与未加消泡剂的氨氮吸光度值没有明显差异,说明加入消泡剂对测定结果无影响。

2.2 测试消泡剂对氨氮测定准确度和精密度的影响

氨氮测试,一组在 960ml 盐酸-乙醇载流液中加入专用消泡剂 56.5mL,配置成含 5%浓度消泡剂的

载流液,另一组在 960mL 盐酸-乙醇载流液中加入 200597 进行检测,测定各质控精密度、准确度,结果纯水 56.5mL,分别对氨氮质控 200596、2005101、见表 3。

表 3 载液加入消泡剂测量氨氮质控样的准确度和精密度

项目	氨氮质控 200596 (0.438~0.468mg/L)		氨氮质控 2005101 (1.05~1.19mg/L)		氨氮质控 200597 (3.36~3.74mg/L)	
	载流液加入 5%消泡剂	载流液未加 入消泡剂	载流液加入 5%消泡剂	载流液未加 入消泡剂	载流液加入 5%消泡剂	载流液未加 入消泡剂
浓度(mg/L)	0.456	0.444	1.096	1.074	3.468	3.435
	0.453	0.449	1.083	1.078	3.484	3.465
	0.463	0.441	1.080	1.076	3.480	3.444
	0.448	0.440	1.096	1.065	3.423	3.439
	0.454	0.442	1.077	1.078	3.446	3.454
	0.462	0.441	1.081	1.064	3.461	3.451
浓度平均(mg/L)	0.460	0.453	1.091	1.054	3.503	3.458
RSD(%)	0.457	0.444	1.086	1.070	3.466	3.449
	1.19	1.10	0.73	0.85	0.76	0.31

注:RSD为相对标准偏差。

由表 3 可见,在盐酸-乙醇载流液中加入消泡剂后,测量氨氮各浓度质控时,测量结果与不加消泡剂的相差不大,且均在质控范围内,说明加入消泡剂不影响测量的准确度;另外,两种载流液的测量精密度(RSD)均小于 1.2%,测量精密度变化不明显,且完全满足环境检测要求的 3~5%。

2.3 使用消泡剂对含 50mg/L 表面活性剂的样品精密度和准确度的测定

氨氮测试,在 960mL 盐酸-乙醇载流液中加入 5%消泡剂,分别对氨氮质控 200596、含 50mg/L 活性剂的氨氮质控 200596、氨氮质控 2005101、含 50mg/L 活性剂的氨氮质控 2005101、氨氮质控 200597、含 50mg/L 活性剂的氨氮质控 200597 样品进行测量,每个样品测量 7 次,测定过程中观察反应瓶液面变化,并保存测试数据。结果见表 4

表 4 样品加入表面活性剂测量氨氮质控样的精密度和准确度

项目	氨氮质控 200596 (0.438~0.468mg/L)		氨氮质控 2005101 (1.05~1.19mg/L)		氨氮质控 200597 (3.36~3.74mg/L)	
	质控加入 50mg/L 表面活性剂	质控未加 表面活性剂	质控加入 50mg/L 表面活性剂	质控未加 表面活性剂	质控加入 50mg/L 表面活性剂	质控未加 表面活性剂
浓度(mg/L)	0.456	0.456	1.102	1.096	3.494	3.468
	0.464	0.453	1.089	1.083	3.444	3.484
	0.453	0.463	1.082	1.080	3.480	3.480
	0.446	0.448	1.098	1.096	3.466	3.423
	0.448	0.454	1.078	1.077	3.417	3.446
	0.443	0.462	1.094	1.081	3.450	3.461
浓度平均(mg/L)	0.454	0.460	1.096	1.091	3.483	3.503
RSD(%)	0.452	0.457	1.091	1.086	3.462	3.466
	1.56	1.19	0.80	0.73	0.77	0.76

注:RSD为相对标准偏差。

由表4可见,在960mL盐酸-乙醇载流液中加入5%消泡剂,待测样品中加入50 mg/L表面活性剂时,测试结果均在质控范围内,且RSD<1.6%,说明加入消泡剂不影响测量的准确度和精密度。同时经过观察气液分离器中的气泡液面,发现加入消泡剂后,液面较未加入消泡剂的明显降低,极大改善了仪器冒液的风险。

3 结论

在盐酸-乙醇载流液中加入5%消泡剂,可以对含有50mL/L以下表面活性剂的水样起到良好的消泡作用,且对测量的准确度和精密度结果无影响。该方法可作为解决AJ3000 PLUS气相分子吸收光谱仪氨氮测试冒液的途径之一,能够提高气相

分子吸收光谱仪测量含一定浓度表面活性剂水样的适用性。

参考文献

- [1]李轶,干栋,周集体.我国表面活性剂LAS废水的处理技术进展[J].环境污染治理技术与设备,2000,1(1):65-70.
- [2]GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].
- [3]GB 5084-2005 农田灌溉水质标准[S].
- [4]国家环境保护总局《水和废水监测分析法》编委会.水和废水监测分析方法(4版)(增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.

收稿日期:2018-03-13

作者简介:陈光华,男,1960年出生,大学专科学历,工程师,主要从事环境监测与管理。

信息简讯

北理工高灵敏度手持式拉曼光谱探测仪制造项目通过验收

2018年1月23日,北京理工大学材料学院刘吉平教授主持的中央在京高校重大成果转化项目“高灵敏度手持式拉曼光谱探测仪制造”顺利通过结题验收。

刘吉平率领团队经过近4年技术攻关,研发了一系列具有自主知识产权的软硬件技术与装备。研制的探测仪整机具有重量轻、便携性好等优点,能够快速完成爆炸物、胶体物质、毒品、有毒气体和粉末的探测,可广泛用于地铁、机场、国家机关等重

要场所和重大活动的安检。

通过与北京华泰诺安探测技术有限公司合作,推进产业化进程,已经建立了一套年产2000台的生产装配线,应用前景广阔。先后向公安、海关一线提供拉曼光谱探测仪1600余台,从2016年8月至今,该项目成果已在北京地铁4号线安检中得到应用,并完成了十九大、“一带一路”峰会、厦门金砖国家会议等重大活动的安保任务,产生了较大的社会效益和经济效益。(北京理工大学新闻网)