

气相分子吸收光谱法在炼油废水水质分析中的应用

吕秀荣,陈爱华,刘江华

(克拉玛依石化公司炼油化工研究院,新疆 克拉玛依 834000)

摘要:文中从标准曲线的建立、精确度考察、准确度考察及样品干扰消除等方面分析了气相分子吸收光谱法对炼油废水中硝酸盐氮(NO_3^- -N)分析的适用性。结果表明,在采取了正确的消除干扰措施后,气相分子吸收光谱法能准确地测定炼油废水中 NO_3^- -N含量。

关键词:收光谱法;硝酸盐氮;干扰;挥发性有机物

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1671-4962(2011)04-0055-03

气相分子吸收光谱法是利用基态的气体分子吸收特定紫外光谱的一种测量方法。用于测定氨氮、总氮、硫化物、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、凯氏氮。该法通过化学反应,将溶液中的离子或分子转化为某种气体。气体分子接受到特定波长的光辐射时,产生相应的分子振动。发生分子振动所需能量是一定的,这种特定的能量称为分子特征谱线。在气相分子吸收光谱法中,选特定波长的光源,气态分子对该光源发出的特征波长光产生

分子振动吸收,根据光的被吸收程度计算出分子浓度^[1]。

硝酸盐氮(NO_3^- -N)浓度的测定结果是炼油废水生化处理过程中对氨氮的降解过程跟踪及处理效果评价的重要参数。目前硝酸盐氮分析方法^[2]有酚二磺酸法、镉柱还原法、戴式合金还原法、离子色谱法、紫外分光光度法、电极法和气相分子吸收光谱法。

气相分子吸收光谱法已被国家环保部定为废

3.4 反应温度的计算

反应温度的6个影响因素当中,(2)和(3)2个因素在温度影响上很微小,为了简化计算,只考虑其它4个影响因素,计算温度变化率 dt_x ,再通过循环累加计算出 T_x 。

$$dt_x = (Q_{F1} + Q_{FR} - Q_s + H_R) / v_t x dt$$

$$T_x = T_x + dt_x$$

式中 Q_{F1} —进料由温度 T_0 进入反应器升温至 T_x 吸收的热量; Q_{FR} —循环液经冷却后进入反应器升温至 T_x 吸收的热量; Q_s —釜体与外部环境换热量; H_R —反应生成热; $v_t x$ —釜体热容。

4 结论

ACH装置中CSTR众多,每个CSTR都要进行反应速率、反应热、反应温度等计算。在ACH装置仿真系统中,在其他仿真模型不变的情况下,采用简化表征数据计算,针对缩合釜进行流程处理和参数修正,大大缩短了仿真系统数据的计算时间,使整个仿真系统计算1遍的耗时缩短至1s以内,完全满足ACH装置实时仿真快速运行的需要,且

仿真运行过程中各CSTR上的仪表显示的有关工艺参数值与设计数据相当吻合,各数据之间相互影响的因果关系也完全符合实际情况,系统用于培训目的效果良好。

参考文献:

- [1] 薛定宇.控制系统仿真与计算机辅助设计(第2版)[M].北京:机械工业出版社,2009:59-62.
- [2] 肖田元,范文慧.系统仿真导论(第2版)[M].北京:清华大学出版社,2010:15-16.
- [3] 臧福录,应金良.石油化工工艺工程师必读[M].北京:中国石化出版社,1998:32-34.
- [4] 郁浩然,鲍浪.化工计算[M].北京:中国石化出版社,1987:63-65.
- [5] 陈甘棠.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,1981:55-57.
- [6] 许国根,许萍萍.化学化工中的数学方法及MATLAB实现[M].北京:化学工业出版社,2008:29-31.

收稿日期:2011-06-18

作者简介:王芝红,女,助理工程师,2007年毕业于中国石油大学(华东)化学工程与工艺专业,现从事化工工艺流程模拟、仿真培训系统的开发和培训工作。

水中硝酸盐氮(NO_3^- -N)分析的行业标准(HJ/T 197-2005),能简单快速的分析水中的硝酸盐氮,但对于成分较为复杂的炼油废水的适用性还未见报道。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

气相分子吸收光谱仪AJ-2100,上海安杰环保科技有限公司。

盐酸、氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)、三氯化钛(TiCl_3)、无水高氯酸镁($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)均为分析纯;硝酸盐氮标准液(GSBZ50008-88)。

1.2 实验方法

(1) 标准曲线建立。分别取0.05、1.00、1.50、2.00、2.50 mL硝酸盐标准使用液($10.00 \mu\text{g/L}$),用水稀释至2.50 mL,滴加适量氨基磺酸和盐酸,加热反应后加入三氯化钛后测定各标准溶液吸光度,绘制吸光度与相对应的硝酸盐氮量的标准曲线^[3]。

(2) 标准样的准确度考察。取国家环境监测总站提供的标准水样(GSBT50008-88),依该水样的配置办法,测定该水样的 NO_3^- -N含量,考察标准样测定的准确度

(3) 炼油废水生化处理单元水样的测量。取炼油废水A/O工艺生化处理单元污水水样,在水样中分别加入一定量的10%氨基磺酸以消除 NO_2^- 的正干扰,测得其 NO_3^- -N含量。

(4) 活性炭吸附对挥发性有机物质干扰消除作用和测量精确度考察。从以上的炼油废水A/O工艺生化处理单元污水水样中分取等量水样,分别加入一定量的10%氨基磺酸以消除 NO_2^- 的正干扰后,再分别加入水样重量0.1%、0.2%、0.5%的细颗粒活性炭,搅拌30 min后测得其 NO_3^- -N含量。

(5) 炼油废水生化处理单元水样 NO_3^- -N测定的准确度考察。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的建立

分别取0.05、1.00、1.50、2.00、2.50 mL硝酸盐按标准使用液($10.00 \mu\text{g/L}$),滴加氨基磺酸和盐酸,加热反应后加入适量三氯化钛后测定各标准溶液吸光度,绘制吸光度与相对应的硝酸盐氮的量绘制标准曲线^[4],见图1。

由图1可得: $y=141.90x+0.109$
式中 x —吸光度, y —加标量, μg 。

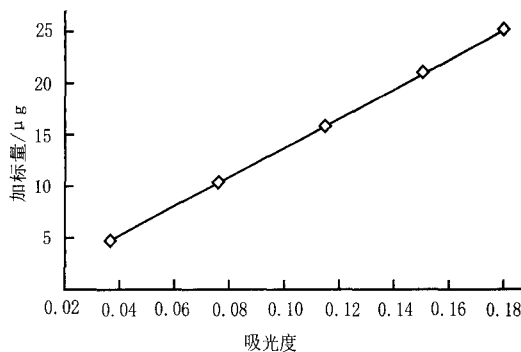


图1 硝酸盐氮加标量与吸光度的标准曲线

由该曲线的线性相关系数 $R=0.9998$,可见其线性相关性较好,符合建立标准曲线的要求。

2.2 标准样的准确度考察

依据国家环境监测总站提供的标准GSBT50008-88取水样,该水样的成分为 NO_3^- -N,标准值为 0.604 mg/L ,不确定度为 $\pm 0.030 \text{ mg/L}$,测定该水样的 NO_3^- -N含量,测定结果见表1。

表1 标准样的准确度考察

编号	吸光度	含量/ μg	分析结果/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
1	0.0103	1.5706	0.6282
2	0.0097	1.4854	0.5942
3	0.0101	1.5422	0.6169
平均值	0.0100	1.5327	0.6131

表1显示,其测定结果符合标准水样的测量范围。这表明气相分子吸收光谱法能准确分析标准水样的 NO_3^- -N含量。

2.3 废水生化处理单元水样的测量

从炼油废水A/O工艺生化处理单元污水水样中分取6份等量水样中分别加入一定量的10%氨基磺酸以消除 NO_2^- 的正干扰,测得其 NO_3^- -N含量,测定结果见表2。

表2 炼油废水消除 NO_2^- -N后的测定结果

编号	吸光度	含量/ μg	分析结果/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
1	0.0275	3.930	1.572
2	0.0208	2.975	1.190
3	0.0314	4.476	1.790
4	0.0198	2.841	1.136
5	0.0299	4.270	1.708
相对标准偏差/%			27.50

从表2可见,对同一水样消除亚硝酸氮的干扰后,其硝酸盐氮的测定并不稳定,考虑本水样为炼油废水,其中可能含有一定量的有机物,在测定过程中这些有机物的挥发对分光光度计的吸光度产

生一定的影响,故考虑采用活性炭吸收以消除挥发性的有机物对硝酸盐氮测定结果的干扰。

2.4 活性炭吸附对挥发性有机物质干扰消除作用

从炼油废水 A/O 工艺生化处理单元污水水样

中分取等量水样,分别加入一定量的 10% 氨基磺酸以消除 NO_2^- 的正干扰后,再分别加入水样重量 0.1%, 0.2%, 0.5% 的细颗粒活性炭,搅拌 30 min 后测得其 NO_3^- -N 含量,测定结果见表 3。

表 3 加入活性炭后的测定结果

编号	活性炭加入量/%	吸光度	含量/ μg	分析结果/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1-1	0.1	0.019 0	2.722	1.091
1-2		0.018 9	2.715	1.086
1-3		0.019 1	2.740	1.097
1-4		0.019 0	2.722	1.091
1-5		0.018 8	2.705	1.082
相对标准偏差/%				0.48
2-1	0.2	0.019 0	2.722	1.091
2-2		0.018 7	2.680	1.076
2-3		0.018 9	2.710	1.086
2-4		0.018 7	2.692	1.076
相对标准偏差/%				
3-1	0.5	0.018 7	2.692	1.076
3-2		0.018 6	2.662	1.065
3-3		0.018 8	2.705	1.082
3-4		0.018 5	2.652	1.061
相对标准偏差/%				
总体相对标准偏差/%				0.96

从表 3 可见,对于炼油废水生化处理过程中的实际水样的硝酸盐氮的测量结果的相对标准偏差在 0.48%~1.18% 范围内。由此可见该水样中加入水样质量的 0.1%~0.5% 的活性炭,能较好的消除炼油废水的挥发性的有机物质对硝酸盐氮测定结果的干扰。

2.5 实际炼油废水硝酸盐氮测定的准确度考察

从以上的炼油废水 A/O 工艺生化处理单元污水水样中取出一定量的水样,该水稀释 10 倍后与 2.2 中配制的标准水样以 1:1 的比例混合,再分取 6 份等量水样分别加入一定量的 10% 氨基磺酸以消除 NO_2^- 的正干扰后加入水样重量 0.2% 的细颗粒活性炭,搅拌 30 min 后测得其 NO_3^- -N 含量,测定结果见表 4。

表 4 实际炼油废水硝酸盐氮测定的准确度考察

编号	吸光度	含量/ μg	分析结果/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	0.0280	4.082	1.633
2	0.0274	3.997	1.599
3	0.0286	4.167	1.667
4	0.0293	4.267	1.707
5	0.0285	4.153	1.661
平均值	0.0284	4.133	1.653

由表 4 可知,测定该炼油废水的加标回收率为 93.1%, (环境行业标准 HJ/T 197-2005 要求,加标回收率在 91.0%~106% 之间)。由此可见,在加入适量活性炭后有效预防挥发性有机物对测定结果

的干扰,从而能准确的分析炼油废水生化处理单元废水的 NO_3^- -N 含量。

3 结论

(1) 气相分子吸收光谱法适用于炼油废水中硝酸盐氮的分析。

(2) 由于炼油废水的成分较为复杂,挥发性的有机物干扰了生化处理单元水样的 NO_3^- -N 含量的准确分析。

(3) 加入水样质量的 0.1%~0.5% 的活性炭能较好的消除挥发性的有机物质对硝酸盐氮测定结果的干扰,从而能准确的分析炼油废水生化处理单元废水的 NO_3^- -N 含量。

参考文献:

- [1] 梁柱,周慧.气相分子吸收光谱法测定水中的氨氮[J].污染防治技术, 2005(4):38-40.
- [2] 陈秋红,施建兵,藏平安.气相分子仪测定水中的硫化物[J].污染防治技术, 2006(4):65-66.
- [3] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社, 2002: 132-144, 263-268.
- [4] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根离子的研究[J].分析化学, 1991, 19(2):1364-1366.
- [5] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定硝酸根离子的研究[J].宝钢技术, 1995(3):24-25.

收稿日期:2011-06-13

作者简介:吕秀荣,女,工程师,硕士研究生,2004年毕业于辽宁石油化工大学环境工程专业,现从事环境工程污水处理工艺的研究工作。