

气相分子吸收光谱法测定印染废水中氨氮的影响因素

刘琳娟, 李丽, 汤春艳, 胡小玲, 纪灵娴
(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘要:采用气相分子吸收光谱法测定印染废水中的氨氮,并对相关影响因素进行探讨。结果证实,硫化物和尿素会对氨氮的测定产生负干扰,硫化物干扰可用乙酸锌-乙酸钠固定液沉淀法去除,尿素干扰可以用稀释法去除,但仅适用于氨氮质量浓度 >0.10 mg/L且稀释后尿素质量浓度 ≤ 100 mg/L的水样;苯胺、浊度和色度对测定无干扰,可直接检测。

关键词:气相分子吸收光谱法;印染废水;氨氮;影响因素

中图分类号:X832;O657.7

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)01-0038-04

Determination of Ammonia Nitrogen in Printing and Dyeing Wastewater by Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry

LIU Lin-juan, LI Li, TANG Chun-yan, HU Xiao-ling, JI Ling-xian

(Nantong Environmental Monitoring Center Station, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: Gas phase molecular absorption spectrometry was adopted to determine the ammonia nitrogen in printing and dyeing wastewater, and the related influencing factors were discussed. Results confirm that, in printing and dyeing wastewater, sulfide and urea produce negative interference. The sulfide interference can be removed by zinc acetate and sodium acetate precipitation method, while the urea interference can be removed by dilution method. But the dilution method is only suitable for the water sample with the concentration of ammonia nitrogen more than 0.10 mg/L and the concentration of urea less than 100 mg/L after dilution. Aniline, turbidity and colority don't interfere with the determination.

Key words: Gas-phase molecular absorption spectrometry; Printing and dyeing wastewater; Ammonia nitrogen; Influence factor

水中的氨氮主要来源于生活污水中含氮有机物的微生物分解、某些工业废水及农田排水等,可作为水体受含氮有机物污染程度的评价指标。目前测定氨氮的国家标准方法有纳氏试剂分光光度法^[1]、气相分子吸收法^[2-3]和连续流动-水杨酸分光光度法^[4]。由于印染废水色度和浊度较高,纳氏试剂法无法直接测定,经絮凝沉淀后,仍然会存在色度的影响^[5]。连续流动比色法需要在线蒸馏或离线过滤,一般用于检测清洁水。气相分子吸收光谱法对于浊度、色度高的印染废水可以直接进样,但当存在硫化物、有机胺等物质时,会出现不同程度的干扰,需要进行相应的预处理。现就气相分子吸收光谱法测定印染废水中氨氮过程中的干扰因素及去除方法进行研究,为准确测定印染废水中的氨氮提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GMA3380 气相分子吸收光谱仪(上海北裕仪器有限公司)。

氨氮标准溶液(500 mg/L,国家标物研究所),实验所用其他试剂均为分析纯,实验用水为无氨水。溴酸盐混合储备液:称取 2.81 g 溴酸钾及 30 g 溴化钾,溶解于 500 mL 水中,摇匀,贮存于棕色玻璃瓶中,使用前确保溴酸钾和溴化钾未光解变质。次溴酸盐氧化剂:吸取 3.0 mL 溴酸盐混合储备液于棕色磨口试剂瓶中,加入 100 mL 水及 6.0 mL 盐酸(1+1),立即密塞,轻微摇匀,暗处放置 5 min 后,加入 50 mL 氢氧化钠溶液(40%),待小气泡逸尽后使用,该试

收稿日期:2016-08-29;修订日期:2016-10-24

作者简介:刘琳娟(1979—),女,高级工程师,本科,主要从事环境监测仪器分析工作。

剂临用现配。实验所用其他溶液的配制参考文献[2]。

1.2 水样预处理

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶中, 并应充满样品瓶。采集好的水样应立即测定, 否则应加硫酸至 pH 值 < 2 (酸化时, 防止吸收空气中的氨而沾污), 在 2 ~ 5 °C 保存, 24 h 内测定, 调节水样至 pH 值 > 7 后, 直接上机测定。

1.3 水样的测定

取适量待测试样于样品反应瓶中, 用气相分子

吸收光谱仪直接测定, 同步空白试样进行校正。具体方法参照《HJ 195—2005》^[2]。

2 结果与讨论

2.1 影响因素

2.1.1 浊度和色度

取 6 家印染厂排口废水各 3 份, 分别用气相分子吸收光谱法直接测定、纳氏试剂法直接测定和经蒸馏后用纳氏试剂法测定, 结果见表 1。

表 1 浊度和色度干扰下氨氮的测定结果

废水	色度	ρ (悬浮物) /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮测定值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			相对标准偏差 ^① /%
			气相分子吸收光谱法	纳氏试剂法(直接)	纳氏试剂法(蒸馏)	
1#	棕色 8 倍	32	0.246	0.439	0.251	-1
2#	红色 8 倍	34	3.91	4.57	3.88	0.4
3#	红色 4 倍	28	0.338	0.51	0.341	-0.4
4#	绿色 8 倍	25	1.4	1.73	1.38	0.7
5#	棕色 2 倍	34	1.53	1.77	1.50	1
6#	乳白色 8 倍	46	0.056	0.139	0.058	-1.8

①气相分子吸收法与纳氏试剂法(蒸馏)测定值的相对标准偏差。

由表 1 可知, 色度和浊度^[6]对纳氏试剂法有很大的影响, 蒸馏可消除这种影响。而气相分子吸收光谱法是基于被测组分所分解成的气体对光的吸收强度与被测组分浓度之间遵守光吸收定律这一原则来进行定量测定的, 所以浊度和色度对其不构成干扰。

2.1.2 硫化物

分别向适量质量浓度为 0.40 和 2.00 mg/L 的氨氮标准溶液中加入 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 和 10.0 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 S^{2-} 标准溶液, 并用对应浓度的氨氮标准溶液定容至 100 mL, 每个干扰浓度均设 3 个平行样, 气相分子吸收光谱法测定水样中氨氮的浓度, 结果见表 2。

由表 2 可知, 当硫化物加入量 ≥ 2 mL 时, 即 S^{2-} 的质量浓度 ≥ 2 mg/L 时, 会明显干扰氨氮的测定, 且 S^{2-} 的浓度越高, 干扰作用越强。

根据表 2, 选取氨氮浓度突变的 S^{2-} 加入量进行去干扰实验。取上述配置的 S^{2-} 干扰溶液加入量为 2.0 mL 的质量浓度约为 0.40 mg/L 的氨氮溶液和 S^{2-} 干扰溶液加入量为 10.0 mL 的质量浓度约为 2.00 mg/L 的氨氮溶液各 50 mL, 分别采用沉淀法和稀释法^[7]进行去干扰, 去除干扰后的测定结果见表 3。沉淀法去干扰为向水样中加入 1 mL 的 ZnAc - NaAc 溶液 (50 g/L) 和 0.1 g 活性炭,

10 min 后过 0.45 μm 滤膜测定。稀释法为将水样酌情稀释后测定, 如 5 倍、10 倍。

表 2 硫化物干扰下氨氮的测定结果

水样	测定值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					
	0 mL	0.5 mL	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL	10.0 mL
1	0.407	0.405	0.402	0.227	0.038	0.007
2	0.406	0.407	0.404	0.22	0.044	0.005
3	0.404	0.403	0.405	0.222	0.036	0.006
4	2.042	2.015	1.966	1.836	1.577	0.903
5	2.024	2.004	1.952	1.844	1.593	0.911
6	2.029	1.998	1.970	1.838	1.589	0.923

表 3 硫化物去干扰后氨氮测定结果

水样	测定值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				
	加干扰前	加干扰后	沉淀法去干扰	稀释 5 倍去干扰	稀释 10 倍去干扰
1	0.407	0.227	0.410	0.265	0.311
2	0.406	0.220	0.408	0.254	0.306
3	0.404	0.222	0.406	0.260	0.305
4	2.042	0.903	1.993	1.204	1.084
5	2.024	0.911	2.046	1.211	1.076
6	2.029	0.923	2.018	1.216	1.080

由表 3 可见, 沉淀法去除 S^{2-} 干扰较稀释法效果更明显, 与加干扰前测定结果的相对误差 < $\pm 5\%$ 。

2.1.3 尿素

分别向适量质量浓度为 0.40 和 2.00 mg/L 的

氨氮标准溶液中加入 0, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0 和 10.0 mL 质量浓度为 10 g/L 的尿素溶液, 并用对应浓度的氨氮标准溶液定容到 100 mL, 气相分子吸收光谱法测定氨氮浓度, 结果见表 4。

表 4 尿素干扰下氨氮的测定结果

水样	测定值/(mg·L ⁻¹)					
	0 mL	0.2 mL	0.5 mL	1.0 mL	5.0 mL	10.0 mL
1	0.407	0.380	0.359	0.251	0.147	0.076
2	0.406	0.381	0.356	0.246	0.144	0.072
3	0.404	0.374	0.351	0.248	0.143	0.069
4	2.042	1.979	1.870	1.535	0.637	0.451
5	2.024	1.981	1.868	1.529	0.630	0.448
6	2.029	1.990	1.877	1.537	0.633	0.453

由表 4 可知, 当尿素溶液加入量超过 1.0 mL 时, 即水样中尿素质量浓度超过 100 mg/L 时, 就会对氨氮测定产生负干扰, 且尿素浓度越高, 干扰越明显。这是因为尿素会和氧化剂次溴酸盐发生反应^[8], 消耗次溴酸盐, 使得水中的氨氮无法被次溴酸盐完全氧化生成 NO₂, 因而使氨氮测定值偏低, 且尿素浓度越高, 对次溴酸盐的消耗就越多, 氨氮的测定值也就越低。

取上述配置的尿素干扰溶液加入量为 1.0 mL 的 2 种浓度的氨氮溶液 (0.40 和 2.00 mg/L) 各 50 mL, 分别采用蒸馏法^[1]和稀释法进行去干扰, 去除干扰后氨氮测定结果见表 5。

表 5 尿素去干扰后氨氮测定结果

水样	测定值/(mg·L ⁻¹)				
	加干 扰前	加干 扰后	蒸馏法 去干扰	稀释 5 倍 去干扰	稀释 10 倍 去干扰
1	0.407	0.251	1.422	0.415	0.411
2	0.406	0.246	1.410	0.372	0.388
3	0.404	0.248	1.413	0.375	0.390
4	2.042	1.535	3.134	2.013	1.994
5	2.024	1.529	2.930	2.108	2.040
6	2.029	1.537	3.213	2.020	2.051

由表 5 可见, 经蒸馏后氨氮的测定值变大, 但去干扰效果仍不理想, 这主要是因为尿素在碱性条件下会和氨氮一起被蒸馏出来, 继而被硼酸吸收, 作为氨氮被检出, 使氨氮测定值较蒸发前偏高, 无法反映氨氮的正确浓度。

稀释法去干扰效果较好, 样品稀释一定倍数后, 样品值会接近某一定值, 不再有明显变化, 即视为干扰基本去除。这是因为当稀释达到一定倍数

后, 尿素的质量浓度就会低于 100 mg/L, 消耗的次溴酸盐的量就会比较低, 使得剩余的次溴酸盐仍能将水中的氨氮完全氧化, 因而氨氮测定值会趋于稳定, 不再有明显的变化, 此时即为干扰完全消除。

但稀释法不适用于干扰物浓度很高且氨氮浓度很低的水样, 现配制接近检出下限 (检出下限为 0.080 mg/L) 的氨氮模拟水样 2 份 (0.10 和 0.20 mg/L), 各取适量分别加入 1.0 mL 质量浓度为 10 g/L 的尿素溶液后用对应浓度氨氮模拟水样定容到 100 mL, 用水稀释不同倍数后测定氨氮值, 每个浓度各设 3 个平行样, 测定结果见表 6。

表 6 稀释法尿素去干扰后氨氮测定结果^① mg/L

处理方式	0.10 mg/L 水样			0.20 mg/L 水样		
	1	2	3	1	2	3
原样品	0.103	0.107	0.102	0.201	0.201	0.206
加干扰后	0.062	0.065	0.068	0.131	0.125	0.126
稀释 2 倍	0.084	0.088	0.080	0.156	0.150	0.152
稀释 5 倍	0.095	—	0.096	0.230	0.225	0.210
稀释 10 倍	—	—	—	0.230	0.221	0.210

①为稀释液上机测试值小于方法检出限。

由表 6 可见, 100 mg/L 的尿素对 0.10 mg/L 的氨氮模拟水样有负干扰, 且随稀释倍数的增大会出现测定值低于检出限的情况, 故稀释法去除尿素干扰仅适用于氨氮质量浓度 > 0.10 mg/L 且稀释后尿素质量浓度 ≤ 100 mg/L 的水样。

2.1.4 苯胺

分别向适量质量浓度为 0.40 和 2.00 mg/L 的氨氮标准溶液中加入 0.5, 1.0, 2.0 和 5.0 mL 质量浓度为 100 mg/L 的苯胺溶液, 并用对应浓度的氨氮标准溶液定容到 100 mL, 气相分子吸收光谱法测定氨氮浓度, 结果显示, 加入不同量的苯胺测定结果较加苯胺前测定结果的相对误差均 < ± 5%, 即苯胺对氨氮的测定无干扰作用。

2.1.5 亚硝酸盐

分别向适量质量浓度为 0.40 和 2.00 mg/L 的氨氮标准溶液中加入 0.5, 1.0, 2.0 和 5.0 mL 质量浓度为 10 mg/L 的亚硝酸盐溶液, 并用对应浓度的氨氮标准溶液定容到 50 mL, 气相分子吸收光谱法测定氨氮浓度, 结果显示, 加入不同量的亚硝酸盐测定结果较加亚硝酸盐前测定的相对误差均 < 5%, 即苯胺对氨氮的测定无干扰作用。这是因为气相分子吸收法测定氨氮为分段测定, 仪器会自动

扣除亚硝酸盐的值,因此亚硝酸盐对气相分子吸收光谱法测定氨氮无干扰。

2.2 实际水样测定

取6家印染企业的废水,用气相分子吸收光谱法测定加标前后氨氮的浓度,每个废水样品平行测定6次,结果见表7。

表7 实际水样氨氮测定结果

水样	测定值/(mg·L ⁻¹)		加标质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标回收率/%
	加标前	加标后		
厂1	1.29	3.22	2.00	96.5
厂2	0.029	0.082	0.05	106
厂3	0.072	0.127	0.05	110
厂4	0.626	1.550	1.00	92.4
厂5	2.39	4.33	2.00	97.0
厂6	19.7	28.8	10.0	91.0

由表7可见,气相分子吸收光谱法适用于测定印染废水中的氨氮,加标回收率为91.0%~110%。

3 结语

采用气相分子吸收光谱法测定印染废水中的氨氮时,苯胺、悬浮物^[9]、亚硝酸盐和色度对测定无干扰,可直接上机;硫化物、尿素均产生负干扰,硫化物干扰可用乙酸锌-乙酸钠固定液沉淀法去除,尿素干扰可以用稀释法去除,但仅适用于氨氮

质量浓度>0.10 mg/L且稀释后尿素质量浓度≤100 mg/L的水样。与纳氏试剂法(蒸馏)相比,气相分子吸收光谱法测定印染废水氨氮的适用性更强,干扰去除操作起来更方便。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法:HJ 535—2009[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [2] 国家环境保护总局. 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 195—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [3] 何流,宋国强,尚吟竹,等. 气相分子吸收光谱法在环境污染分析中的应用[J]. 理化检验:化学分册,2010,46(6):705-711.
- [4] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法:HJ 665—2013[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [5] 徐运,肖国起. 气相分子吸收光谱法测定印染废水中的氨氮[J]. 福建分析测试,2011,20(6):39-40.
- [6] 陈俊,魏蔚,尹小红,等. 离心法应用于高浊度地表水中氨氮测定预处理过程中的方法[J]. 环境监控与预警,2015,7(6):33-37.
- [7] 张邦喜,夏品华,李存雄,等. 氨氮测定过程中几个问题的探讨[J]. 中国环境监测,2012,28(1):37-40.
- [8] 章维维,潘腊青,周娜. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J]. 理化检验:化学分册,2015,51(10):1474-1475.
- [9] 刘琳娟,汤春艳,胡小玲,等. 气相分子吸收光谱法测定海水中氨氮[J]. 环境监控与预警,2016,8(2):16-19.

栏目编辑 胡伟

· 简讯 ·

全国环保系统环评机构按期脱钩

环境保护部2017年1月5日向媒体通报,全国环保系统环评机构按期全部完成脱钩,彻底退出建设项目环评技术服务市场。

环境保护部环境影响评价司负责人介绍,全国环保系统环评机构脱钩是环境保护部坚决落实中央巡视组专项反馈意见要求的一项重大政策举措,是贯彻国务院深化行政审批改革和政府职能转变的重要体现。2015年3月以来,全国环保系统全力推动环评机构脱钩工作,截至2016年12月底,358家环评机构分三批全部完成脱钩,其中179家通过取消或者注销资质形式完成脱钩,179家通过原环评机构职工自然人出资设立环评公司或整体划转至国有资产管理等部门等形式完成脱钩。

该负责人说,一年多来,为确保脱钩工作有序按期完成,环保部门开展了大量工作。一是《全国环保系统环评机构脱钩工作方案》发布后,环境保护部多次召开座谈会、开展专题调研积极推进脱钩工作,特别针对业务平稳过渡、防止国有资产流失、人员妥善安置等方面给予及时指导。二是做到按月调度、动态督办,针对脱钩过程中遇到的普遍性政策问题,先后印发了一系列指导性文件,规范脱钩工作。三是对办理脱钩手续的机构,做到严格审查,确保全部、彻底、干净摘掉红顶,严防任何形式的“假脱钩”。四是脱钩受理、审查、审批全过程信息公开,接受社会监督,对公众反映的情况全部核实,并将核实处理情况予以公开。五是各地环保部门对脱钩工作给予高度重视,均制定详细的脱钩计划和保障措施,确保按期完成任务。六是各环评机构对脱钩工作给予充分理解和支持,在人员安置、业务转型等方面克服了各种困难,严格执行了脱钩各项要求。

该负责人表示,脱钩工作从体制上彻底解决了环评技术服务市场“红顶中介”问题,防止产生利益冲突和不当利益输送;从机制上推进了环评资质管理方式的转变,有助于建立更加有序健康的环评技术服务市场。

摘自 www.jshb.gov.cn 2017-01-06