

气相分子吸收光谱法氨氮氧化反应优化研究

刘盼西¹ 刘丰奎³ 郝俊³ 周晓萍² 刘聪² 祖文川^{2*}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 北京市理化分析测试中心, 北京 100089;

3. 上海安杰环保科技有限公司, 上海 201906)

摘要: 基于气相分子吸收光谱法氨氮氧化反应原理, 研究各类影响氧化效率的因素, 探讨对应的改进和消除措施, 通过系列的对比验证实验得出可实施的操作流程及试剂配比方案。配比方案遵循现有行业及企业标准, 能够有效提高氨氮氧化剂氧化能力、拓展氧化范围、延长氧化剂保存有效期、提高氧化稳定性。

关键词: 气相分子吸收光谱法 氨氮氧化反应 试剂

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2018.06.026

Research on optimization of ammonia nitrogen oxidation reaction in gas-phase molecular absorption spectrometry. Liu Panxi¹, Liu Fengkui³, Hao Jun³, Zhou Xiaoping², Liu Cong², Zu Wenchuan^{2*} (1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China; 3. Shanghai AnJie Environmental Protection Science & Technology Co., Ltd, Shanghai 201906, China)

Abstract: The research is based on principle of the instrument. The operation procedure and reagent ratio scheme were optimized by series experiments of comparison validation. The reagent ratio scheme is in agreement with the current industrial and enterprise standards, which can improve the oxidative capacity of ammonia nitrogen oxidizer and extend the oxidative range effectively. Meanwhile, the guarantee period of the oxidizer can be prolonged and the oxidative stability can be improved as well.

Key words: Gas-phase molecular absorption spectrometry; Ammonia nitrogen oxidation reaction; Reagent

1 引言

气相分子吸收光谱法是国内近 30 年新兴研究开发的一种简便、快捷的分析手段, 通过化学反应将氮、硫化物从待检测液体中转换为气态进行光谱检测。方法不受水体浊度、色度、金属离子干扰等影响, 能够快速、准确地测定待检物质含量及浓度。能够测定多类水体中的氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、凯氏氮、总氮、硫化物等项目。适用于环境检测、水文监测、海洋、渔业等各部门, 为水体氮硫化物检测提供了新方法、新手段、新仪器, 填补了水质无机物气相检测的空白。

该方法在测定氨氮的过程中采用次溴酸盐氧化法^[1,2], 将水体中的氨氮氧化为亚硝酸盐氮, 再对

亚硝酸盐氮进行测定, 从而间接测定氨氮浓度及含量, 本研究旨在通过氨氮次溴酸盐的氧化反应原理分析并完善现有试剂配方以及试剂配比过程中各类问题和故障原因对应的处理解决办法。

分析并掌控次溴酸盐氧化的化学反应机理及影响因素对气相分子吸收光谱仪的氨氮测定方案优化有着直接地推动作用, 能够有效拓展氨氮氧化的样品浓度范围, 提高氨氮氧化的氧化效率, 延长氧化剂的保存使用时间, 提高测定数据的稳定性与可靠性。

本研究基于氨氮氧化剂配置的化学反应原理, 分析了各类影响因素的影响机理及影响后果, 探讨了对应的改进和避免措施, 通过系列的对比验证实验得出可实施的操作流程及试剂配比方案。配比

基金项目: 北京市市级财政项目 (PXM2018_178305_000006; PXM2018_178305_000007); 北京市改革与发展自立课题 (2018ZL0101)。

方案遵循现有行业及国家现行标准,能够有效提高氨氮氧化剂氧化能力、拓展氧化范围、延长氧化剂保存有效期、提高氧化稳定性,为气相分子吸收光谱仪的测定可靠性提供基础保障。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

气相分子吸收光谱仪:型号为 AJ-3000 Plus(上海安杰环保科技有限公司)。

无氨水:将普通去离子水用硫酸调至 $\text{pH} < 2$ 后进行蒸馏,弃去最初 100 mL 馏出液,收集后面的馏出液,密封保存在聚乙烯容器中。

盐酸溶液 1:浓度 3 mol/L。

盐酸溶液 2:浓度 6 mol/L。

无水乙醇:分析纯。

氢氧化钠溶液:称取 200.0 g 氢氧化钠置于 1000 mL 烧杯中,加入约 700 mL 水溶解,盖上表面皿,加热煮沸,蒸发至体积 500 mL,冷却至室温,于聚乙烯瓶中密闭保存。

次溴酸盐母液:称取 2.80 g 溴酸钾及 20.0 g 溴化钾,溶解于水中并搅拌均匀,定容至 500 mL,于棕色玻璃瓶中 4 °C 冷藏贮存。

氨氮标准溶液:国家标准样品编号 GSB 04-2832-2011,1000mg/L,184023-2 有效期至:2019 年 10 月 10 日

亚硝酸盐氮标准溶液:国家标准样品编号 GSB 04-2840-2011,1000mg/L,183082-1 有效期至:2019 年 10 月 10 日

2.2 实验原理

气相分子吸收光谱法中氨氮项目的测定采用次溴酸盐氧化法,将待测物质中的氨氮氧化为亚硝酸盐氮,利用亚硝酸盐氮在乙醇催化作用下,快速分解生成 NO_2 气体,使用气相分子光谱仪于 NO_2 特征吸收峰 214.6nm 处进行检测。整个测定反应过程分为两个步骤,第一步通过次溴酸盐氧化反应得到亚硝酸盐氮,第二步通过亚硝酸盐氮的催化反应生成 NO_2 气体而测得含氮量。

2.3 实验方法

2.3.1 氨氮气化反应限制性因素研究

亚硝酸盐氮标准物质气相分子吸收光谱法测定:

(1)根据仪器方法参数设置,选择测定项目“亚

硝酸盐氮”,测定方式“峰面积”,测量模式“含量”,其它选项默认设置。

(2)在标准曲线样品设置界面,选择标准曲线法“直线回归”,标准测定方式“单标准定标法”,设置最高点浓度 2mg/L,,其它选项默认设置。

(3)在待测样品标设置界面选择样品个数“3”,测量次数“7”,勾选样品空白选项,其它选项默认设置。

(4)按照设置的样品盘为放置标准溶液与待测样品及试剂、纯水,点击开始测量,设备自动完成全部测量任务。

2.3.2 氨氮氧化反应次溴酸盐氧化剂配置

《HJ/T195—2005 水质 氨氮的测定气相分子吸收光谱法》及《上海安杰环保科技有限公司企业标准 Q31/0113000124C001—2016》两种方式配置

2.3.3 不同次溴酸盐氧化剂对氨氮检测标准曲线线性的影响

亚硝酸盐氮标准物质气相分子吸收光谱法测定(测定步骤同 2.3.1)

2.3.4 不同次溴酸盐氧化剂对氨氮检测数据稳定性的影响

氨氮标准物质气相分子吸收光谱法测定:

(1)根据仪器方法参数设置,选择测定项目“氨氮”,测定方式“峰面积”,测量模式“含量”,其它选项默认设置。

(2)在标准曲线样品设置界面,选择标准曲线法“直线回归”,标准测定方式“单标准定标法”,设置最高点浓度 2mg/L,,其它选项默认设置。

(3)在待测样品标设置界面选择样品个数“0”,其它选项默认设置。

(4)按照设置的样品盘为放置标准溶液与待测样品及试剂、纯水,点击开始测量,设备自动完成全部测量任务。

3 结果与讨论

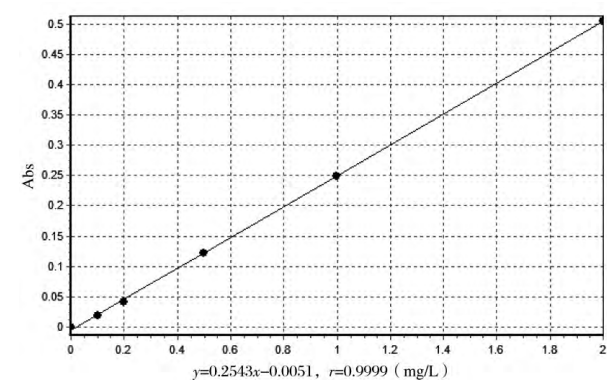
3.1 氨氮气化反应限制性因素

通过图 1 及表 1 可以看出,亚硝酸盐氮在催化剂作用下标准曲线线性为 0.9999,数据相对标准偏差 $< 1.00\%$,测量误差 $> 99.00\%$,这表明亚硝酸盐氮化学反应生成 NO_2 稳定性能极佳,整个氨氮测定项目数据的质量主要取决于氨氮氧化为亚硝酸盐

氮的过程,所以次溴酸盐氧化剂的氧化效率成为决定性因素。

表 1 亚硝酸盐氮标准物质气相分子吸收光谱法测定曲线

实验序号及 误差分析	0.1mg/L		1mg/L		2mg/L	
	吸光度	浓 度	吸光度	浓 度	吸光度	浓 度
1	0.0237	0.1011	0.2327	0.9958	0.4644	1.9877
2	0.0239	0.1019	0.233	0.9971	0.4668	1.9979
3	0.0238	0.1015	0.2327	0.9958	0.4666	1.9971
4	0.0234	0.0998	0.2321	0.9932	0.4658	1.9937
5	0.0234	0.0998	0.2318	0.9920	0.4667	1.9975
6	0.0235	0.1002	0.2325	0.9949	0.4655	1.9924
7	0.0238	0.1015	0.2328	0.9962	0.4648	1.9894
相对标准偏差(%)	0.87		0.18		0.20	
测量误差 (%)	100.87		99.50		99.68	



1 亚硝酸盐氮标准物质气相分子吸收光谱法测定曲线

3.2 不同次溴酸盐氧化剂对氨氮检测的影响

3.2.1 不同次溴酸盐氧化剂对氨氮检测标准曲线线性的影响

图 2 与图 3 为分别用环境保护行业标准(HJ/T 195—2005)的氧化剂配比方案与上海安杰环保科技有限公司现行企业标准(Q31/0113000124C001—2016)氧化剂配比方案采用同一标准物质绘制的标准曲线对比,从图中可以看出由于安杰企标的标准曲线线性为 0.9999 优于行标方法线性的 0.9993,而两者配比的区别在于企标中增加了溴酸钾与溴化钾的用量,此用量的增加导致氧化剂的氧化能力提高,从而进一步提高了样品被氧化的浓度范围,使得标准曲线的线性范围更大,所

以能够直接测定更宽浓度范围样品。

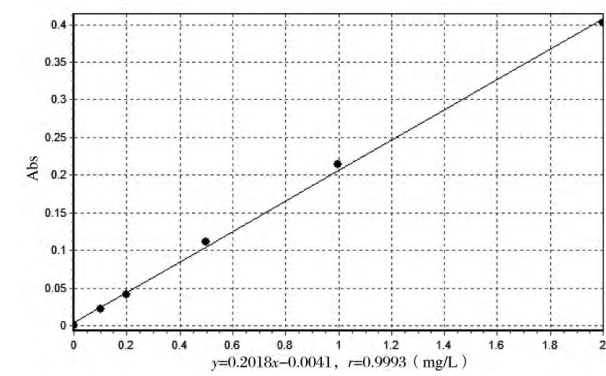


图 2 环境保护行业标准的氧化剂方案绘制标准曲线

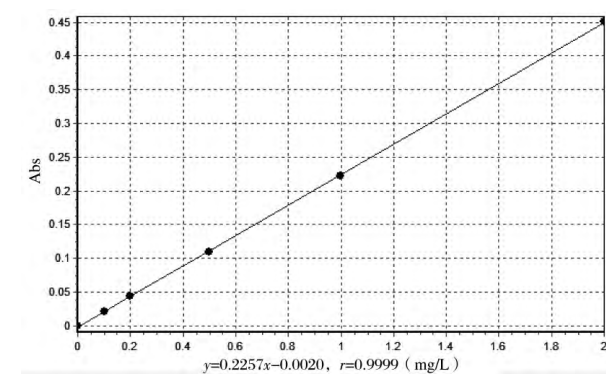


图 3 上海安杰环保科技有限公司企业标准氧化剂方案绘制标准曲线

3.2.2 不同次溴酸盐氧化剂对氨氮检测数据稳定性的影响

从表 2 中两种不同配比用量的氧化剂对于氨氮氧化效率的吸光度值对比可以看出,可以验证通过增加了溴酸钾与溴化钾的用量确实能够有效提高氨氮氧化效率,并提高氧化反应的稳定性。

表 2 两类氧化剂配比测定 2mg/L 氨氮标准溶液吸光度值对比

实验序号	吸光度	吸光度
1	0.3921	0.4238
2	0.3885	0.4243
3	0.3938	0.4226
4	0.3911	0.4189
5	0.3962	0.4219
6	0.3877	0.4193
7	0.3941	0.4233
相对标准偏差(%)	0.78	0.51
相对氧化效率(%)	93	100

4 结语

通过改变溴酸钾与溴化钾的用量可以显著提高气相分子吸收光谱法中氨氮的氧化效率,但是随着溴酸钾与溴化钾的用量提升,样品空白的吸光度值也随之升高,其原因可能是过量的次溴酸钠(NaBrO)与载液(主要成分为盐酸及催化剂)发生反应,反应生成的溴单质具有挥发性,随着载气进入吸光池,形成干扰峰,使得测定值偏大。该不利因素会导致空白值偏大,对于极低浓度样品测定结果会有显著影响,因此,溴酸钾溴化钾的用量也需根据测量对象等具体情况配置,并非越多越好。

参考文献

- [1] 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J]. 宝钢技术, 1996 (1): 49-52.
- [2] 张健, 等. 氨氮次溴酸钠氧化测定法的改良[J]. 环境科学与技术, 2011, (11): 126-128.

收稿日期: 2018-10-12

作者简介: 刘盼西, 男, 1987 年生, 博士研究生, 主要从事分析化学及仪器研究, E-mail: panxiliu@163.com。

通讯作者: E-mail: zuhongshuai@126.com。