

doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2014.03.017

# 塔河油田废水测定中的分光光度计期间核查

王欢

(中国石化西北油田分公司工程监督中心)

**摘要** 文章介绍了保证可见分光光度计在两次检定间隔期间准确性的两种期间核查方法:标准滤光片核查法和标准物质核查法,并对这两种方法进行了分析与效果的比较。结果表明:标准滤光片法结果准确,但费用高;标准物质核查法方便,但准确性低。

**关键词** 可见分光光度计;标准滤光片核查法;标准物质核查法

文章编号:1005-3158(2014)03-0055-02

## 0 引言

分光光度计在塔河油田环境监测中使用比较频繁,因此在使用一段时间后,直接影响检测结果。

可见分光光度对波长的要求特别高,仪器的信噪比、单色光带宽、杂色光强度和样品室、比色皿的污染等都可能影响仪器的灵敏度和准确度<sup>[1-2]</sup>。在两次检定期间或使用过程中还会因为仪器的不稳定,容易产生漂移或出现过载而造成损坏,此影响检测结果的准确性和可靠性,因此对仪器进行期间核查非常必要。期间核查目的是在两次正式检定期间防止使用不符合技术规范要求的设备,利用期间核查以保持设备校准状态的可信度<sup>[3]</sup>。期间核查基本上以等精度核查的方式进行,如仪器间比对、方法比对、标准物质验证、加标回收、单点自校等<sup>[4]</sup>。本文介绍了标准滤光片和标准物质两种可见分光光度计期间核查的方法,并对两种方法做了比对。

## 1 仪器与试剂

分析时所用试剂均为符合国家标准和分析纯化学试剂,实验用水均为无氨水,定量器皿和量具均经过检定合格,且在检定周期之内。

### 1.1 仪器与材料

7230G型可见分光光度计;可见光透射比滤光片 $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{29}$ 。

### 1.2 试剂

①氨氮标准使用液( $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ ):由浓度为 $500\text{ mg/L}$ 的氨氮标准溶液(环境保护部标准样品研究所,GBW 102210)在绘制标准曲线前用蒸馏水稀释得

到;②氨氮标准样品: $(0.501\pm0.027)\text{ mg/L}$ (环境保护部标准样品研究所 GBW 200544);③酒石酸钾钠溶液:称取 $50.0\text{ g}$ 酒石酸钾钠溶于 $100\text{ mL}$ 水中,加热煮沸以驱除氨,充分冷却后稀释至 $100\text{ mL}$ ;④纳氏试剂:称取 $16.0\text{ g}$ 氢氧化钠,溶于 $50\text{ mL}$ 水中,冷却至室温;称取 $7.0\text{ g}$ 碘化钾和 $10.0\text{ g}$ 碘化汞,溶于水中,然后将此溶液在搅拌下,缓慢加入到上述 $50\text{ mL}$ 氢氧化钠溶液中,用水稀释至 $100\text{ mL}$ ,储存于聚乙烯瓶中。

## 2 方法

### 2.1 标准滤光片核查法

经中国计量科学院检定合格的可见光透射比滤光片 $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{29}$ 有一组标准值。用7230G型可见分光光度计测量可见光透射比滤光片 $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{29}$ ,分别在 $440, 546, 635\text{ nm}$ 的波长处,以空气作参比,测量各滤光片的透射比,重复测量3次,得到3个数据与标准值相比,计算出每片滤光片在各波长处的透射比准确度 $\Delta T$ 。

### 2.2 标准物质核查法

用可见分光光度计测出国家有证标准样品的样品浓度,和标准值进行比较,在标准值范围内即合格。以HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度计法》测定氨氮标准样品为例。

标准曲线制备:在8个 $50\text{ mL}$ 比色管中,分别加入 $0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00$ 和 $10.00\text{ mL}$ 氨氮标准使用液,其所对应的氨氮含量分别为 $0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0$ 和 $100\text{ }\mu\text{g}$ ,加

水至标线。加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液,摇匀,再加入纳氏试剂 1.0 mL 摇匀。放置 10 min 后,在波长 420 nm 下,用 20 mm 比色皿,以水做参比,测量吸光度。以空白校正后的吸光度为纵坐标,以其对应的氨氮含量( $\mu\text{g}$ )为横坐标,绘制校准曲线<sup>[5]</sup>。氨氮浓度与吸光度的关系式为  $Y=0.00786X+0.007$ 。

标准样品测定:小心打开氨氮标准样品安瓿,用 10 mL 干燥洁净移液管从安瓿瓶中准确量取 10 mL 浓样至 250 mL 容量瓶中,用纯水稀释定容至刻度,混匀后取两个平行样,用 7230G 型可见分光光度计在 420 nm 波长处比色测定吸光度值。

### 3 结 果

#### 3.1 标准滤光片核查法测定结果

经 7230G 型可见分光光度计检测,可见光透射比滤光片  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{29}$  在 440, 546, 635 nm 的波长处,各得到三个透射比数据见表 1。

表 1 7230G 型可见分光光度计测定可见光透射比滤光片  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{29}$  结果

| 波长/<br>nm | 滤光片      | 透射比/% |      |      | 标准值/% | $\Delta T/\%$ |
|-----------|----------|-------|------|------|-------|---------------|
|           |          | 1     | 2    | 3    |       |               |
| 440       | $T_{10}$ | 11.9  | 12.0 | 12.1 | 10.9  | 1.1           |
|           | $T_{20}$ | 21.4  | 21.3 | 20.9 | 20.7  | 0.5           |
|           | $T_{29}$ | 32.1  | 32.2 | 31.4 | 31.2  | 0.7           |
| 546       | $T_{10}$ | 10.9  | 10.5 | 10.7 | 10.1  | 0.6           |
|           | $T_{20}$ | 22.3  | 22.1 | 21.6 | 21.7  | 0.3           |
|           | $T_{29}$ | 31.5  | 31.6 | 31.7 | 30.7  | 0.9           |
| 635       | $T_{10}$ | 7.6   | 7.8  | 6.8  | 7.1   | 0.3           |
|           | $T_{20}$ | 19.1  | 18.9 | 17.8 | 18.4  | 0.2           |
|           | $T_{29}$ | 24.5  | 24.7 | 24.0 | 23.9  | 0.5           |

由表 1 数据经计算得出:可见光透射比滤光片  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{29}$  各波长透射比的准确度最大值为 1.1, ( $\Delta T_{\max}$  在  $-2.5\% \sim +2.5\%$ ), 被检查仪器合格。若准确度最大值不在  $-2.5\% \sim +2.5\%$ , 说明被核查仪器不合格。

各个波长透射比准确度计算:

$$\Delta T = 1/3 \sum (T_i - T_s)$$

式中,  $T_i$  为每一滤光片第  $i$  次透射比测量值;  $T_s$  为每一滤光片在相应波长下的透射比标准值。

#### 3.2 标准物质核查法测定结果

实验测得浓度均值 0.499 mg/L 在标准样品浓

度 ( $0.501 \pm 0.027$ ) mg/L 之内, 结果合格。结果见表 2。

表 2 标准样品测定结果(波长 420 nm)

| 吸光度值     |        |         | 测定浓度<br>$C/(\text{mg/L})$ | 标准样品浓度值<br>$C_{\text{标}}/(\text{mg/L})$ |
|----------|--------|---------|---------------------------|-----------------------------------------|
| 空白 $A_0$ | 标样 $A$ | $A-A_0$ |                           |                                         |
| 0.000    | 0.205  | 0.205   | 0.504                     | $0.501 \pm 0.027$                       |
| 0.001    | 0.202  | 0.201   | 0.494                     |                                         |

### 4 两种期间核查方法的分析

#### 4.1 标准滤光片核查法

滤光片核查法排除了其他因素干扰, 结论准确性高。因为核查标准(如滤光片)是指用来代表被测对象的一种相对稳定的仪器、产品或其他物体。它的量限、准确度等级都应接近于被测对象, 而它的稳定性要比实际的被测对象好<sup>[6]</sup>。

为了保证核查结果准确、可靠, 根据具体标准滤光片本身也应经过相关有资质的计量检定机构检定合格, 方能作为核查标准使用。普通的滤光片的单价在 1 000 元左右, 并且作为核查标准, 需要周期检定, 滤光片的检定费用也很高, 所以滤光片期间核查方法运作成本较高。

#### 4.2 标准物质核查法

标准物质核查法准确性较低, 当核查结果不合格(测得值不在标准值范围内)时, 不能确定被核查仪器不合格, 还可能是试剂或人员操作等因素造成。这些因素可以通过仪器比对或人员比对排除。仪器比对, 即利用一台或几台与被核查仪器的规格型号相同的仪器由同一个操作员对同一标准物质进行测量, 得到的结果与标准值比较都合格或都不合格, 可以证明试剂和人员操作没有问题; 若其他仪器的测定结果合格而被核查仪器测定的结果不合格, 说明被核查仪器不合格。人员比对就是两个或者多个有证操作员, 使用相同的试剂, 用同一仪器测量同一标准物质, 得到结果与标准值进行比较。如果都合格或者都不合格可以排除试剂和人员操作的影响, 如果有合格, 有不合格的, 说明人员操作有问题, 仪器的期间核查结果是否合格则无法断定。

标准物质核查法原理简单易懂, 可操作性强, 可以在日常样品分析过程中, 利用已有试剂和标准样品随时进行仪器的期间核查, 标准样品的单价在几十元左右, 比较便宜, 操作成本低。

(下转第 73 页)

15 min 内极限接触限值往往已经不符合有计划排放要求,多属于应急行为。参考 GBZ 2.1—2007 的规定“任何一次短时间接触浓度均不应超过时间加权平均容许浓度的倍数值”,15 min 内极限接触限值可设为  $4 \text{ mg/m}^3$ 。因为公众 15 min 内接触存在不确定性和过程掌控低等特点,因此不宜使用加权平均值,只要浓度可能达到限值,就应提前采取限制措施。考虑大多数国家采用  $5.4 \text{ mg/m}^3$  作为职业接触 TWA 值,因此最终推荐公众二氧化硫最大允许接触限值为  $5 \text{ mg/m}^3$ 。

### 3 结束语

本文介绍了国内外二氧化硫各类接触的标准规定,分析了二氧化硫浓度与人体健康的关系,推荐的中国二氧化硫公众短期接触限值为  $24 \text{ h}$ 、 $1 \text{ mg/m}^3$ 、 $8 \text{ h}$ 、 $2 \text{ mg/m}^3$ ,最大允许接触限值  $5 \text{ mg/m}^3$ 。

目前对于短期低浓度二氧化硫接触对人的影响研究较少,开展的医学实验也不够充分,难以说明实际影响程度和后果。建议开展进一步的医学研究,推进公众短期接触限值标准的立项和颁布,为企业作业提供坚实的依据。

#### 参考文献

- [1] Klimont Z, Smith S J, Cofala J. The Last Decade of Global Anthropogenic Sulfur Dioxide: 2000-2011 Emissions [J]. Environmental Research Letters, 2013, 8(1): 1-6.
- [2] 聂仕荣, 张文昌. 焚烧炉在普光气田高含硫气井试气中的应用 [J]. 天然气工业, 2009(6): 113-116.
- [3] Horstman D H, Seal E, Folinsbee L J, et al. The Rela-

tionship Between Exposure Duration and Sulfur Dioxide-induced Bronchoconstriction in Asthmatic Subjects [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1988, 49(1): 38-47.

- [4] GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》[S].
- [5] GB 3095—2012《环境空气质量标准》[S].
- [6] GBZ 1—2010《工业企业卫生设计标准》[S].
- [7] 国家环境保护局科技标准司. 大气环境标准工作手册 [M]. 北京: 国家环境保护局科技标准司, 1996.
- [8] National Research Council. Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals [M]. USA: The National Academies, 2012.
- [9] 刘玉香.  $\text{SO}_2$  的危害及其流行病学与毒理学研究 [J]. 生态毒理学报, 2007, 2(2): 225-231.
- [10] U. S. Department of Health and Human Service Public Health Service. Toxicological Profile for Sulfur Dioxide [R]. 1998.
- [11] 王小辉, 关宁, 贾海波. 作业工人长期接触低浓度氨二氧化硫对健康的影响 [J]. 安全、健康和环境, 2002, 2(6): 18-19.
- [12] 陈小琳, 洪传洁, 陶旭光. 上海市大气  $\text{SO}_2$  污染与常见呼吸道慢性疾病的关系 [J]. 中国慢性病预防与控制, 1994, 2(6): 259-261.
- [13] 江耀安. 大气中  $\text{SO}_2$  含量与人群肺功能关系 [J]. 环境与健康杂志, 1988, 5(3): 36.

(收稿日期 2013-07-13)

(编辑 王蕊)

(上接第 56 页)

### 5 结束语

在油田废水检测中,可见分光光度计属于使用频繁的仪器,期间核查是保证仪器在两次检定期间准确性的方法,对可见分光光度计进行期间核查是非常必要的。标准滤光片核查法准确性高、但成本高,不适宜在中低成本运作的实验室使用;标准物质核查法操作方便、成本低、但准确性低。

#### 参考文献

- [1] 李芬. 期间核查在水质分析实验室中的运用 [J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(32): 210.
- [2] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室资质认定工作指

南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

- [3] 温桂金. 室内空气检测仪器设备期间核查 [J]. 企业科技与开发, 2013(11): 37-38.
- [4] 顾晓霞, 金慕珍. 分光光度计期间核查方法的研究 [J]. 广东化工, 2012, 39(3): 161.
- [5] HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法 [S].
- [6] 陶运来. 实验室仪器的期间核查 [J]. 中国质量认证, 2005(1): 59.

(收稿日期 2014-02-15)

(编辑 李娟)