

气相分子吸收光谱法测定无组织排放废气中的氨含量

孙 硕*, 宋海梅, 乔 燕

(山东省滨州生态环境监测中心, 滨州 256600)

摘要: **目的** 探讨采用气相分子吸收光谱法测定无组织排放废气中氨含量的方法。**方法** 从检出限、校准曲线、精密度与准确度等方面探讨该检测方法, 并与国标方法进行比对。**结果** 氨质量浓度在 0~2 mg/L 范围内与吸光度线性关系良好, 相关系数为 0.9999, 方法检出限为 0.1 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$, 通过测定标准样品及对实际样品进行加标回收试验, 实验结果的相对标准偏差 RSD 为 0.3%~1.5%, 相对误差为 -0.1%~0.6%, 加标回收率为 97.1%~99.5%。与国家标准方法比较, 该方法测定结果没有显著性差异。**结论** 该方法无需进行前处理, 不使用剧毒试剂, 抗干扰能力强, 检测结果准确度高, 精密度好, 适用于测定无组织排放样品中氨的含量。

关键词: 气相分子吸收光谱法; 无组织排放; 氨

Determination of ammonia content in unorganized exhaust gas by gas phase molecular absorption spectrometry

SUN Shuo*, SONG Hai-Mei, QIAO Yan

(Binzhou Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Binzhou 256600, China)

ABSTRACT: Objective Explore the method of using gas-phase molecular absorption spectroscopy to determine the ammonia content in unorganized exhaust gas emissions. **Methods** Explore the detection method from the aspects of detection limit, calibration curve, precision and accuracy, and compare it with the national standard method. **Results** The experimental results showed that there was a good linear relationship between ammonia concentration and absorbance within the range of 0~2 mg/L, with a correlation coefficient of 0.9999. The detection limit of the method was 0.1 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$. By measuring the standard sample and conducting spiked recovery tests on the actual sample, the relative standard deviation RSD of the experimental results was 0.3%~1.5%, the relative error was -0.1%~0.6%, and the spiked recovery rate was 97.1%~99.5%. Compared with the national standard method, there is no significant difference in the results obtained by this method. **Conclusion** This method does not require pre-treatment, does not use highly toxic reagents, has strong anti-interference ability, and can accurately detect the content of ammonia in the unorganized discharge sample. Suitable for determining the ammonia content in unorganized emission samples

KEY WORDS: gas-phase molecular absorption spectrometry; unorganized emission; ammonia

0 引言

氨具有还原性, 会灼伤人的皮肤、眼睛、呼吸器官黏膜等, 常用来制备氨水与铵盐, 也是化工、制药、化肥、轻工等领域的重要排放污染物^[1]。氨是衡量污染物排放是否达标的重要指标之一。所以环境监测需要快速、准确测定废气中氨的含量。目前用于测定废气中氨含量的国标方法为 HJ 533—2009《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》^[2]。但在实际应用

时, 国标方法有一定局限性。实验所使用的纳氏试剂需用剧毒试剂汞盐配制, 损害实验员健康, 易造成环境污染; 色度、浑浊等对分光光度法结果干扰较大^[3], 需要先进行絮凝沉淀或者酸化-蒸馏等预处理消除干扰, 增加了实验步骤, 且因为实验员操作差异增加了测定误差, 影响结果准确性。

近年来, 随着仪器分析技术的发展, 已有不少研究将气相分子吸收光谱法应用于地表水、海水、废水和大气降水等水中氨氮的测定^[4-7], 但在气态样品中氨的测定还鲜有应用^[8-9]。谢

* 通信作者: 孙硕, 工程师, 主要研究方向: 环境监测。E-mail: 1623212339@qq.com

*Corresponding author: SUN Shuo, Engineer, Binzhou Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Binzhou 256600, China. E-mail: 1623212339@qq.com

璇^[9]等人提出利用气相分子吸收光谱仪测定样品氨氮含量进而得到废气中氨含量的方法,但此方法需要进行氨氮与氨含量的换算,增加了数据处理难度且未对污染源无组织排放废气中氨含量测定进行探讨。本文借鉴 HJ 195—2023《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》^[10]分析条件,提出了应用气相分子吸收光谱法测定无组织排放废气中氨含量,本方法使用氨标准溶液建立标准曲线,可直接得到氨含量,无需进行氨氮与氨的换算,样品无需进行预处理可直接分析,实验试剂不含有毒试剂、利用仪器自动稀释与自动进样功能、实验过程简单,实验结果准确,在大通量实际样品测定时更有优势。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

空气采样器: 崂应 2050 型, 青岛崂应应用技术研究所。

气相分子吸收光谱仪: GMA376 型, 上海北裕分析仪器股份有限公司。

电子天平: TD10002A 型, 分度 0.01 g, 天津天马衡基仪器有限公司。

氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

盐酸、硫酸: 均为优级纯, 国药集团化学试剂有限公司。

无水乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

溴酸钾、溴化钾、氢氧化钠: 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

氨标准溶液: 500 mg/L, 批号 B23090081, 北京坛墨质检科技有限公司。

氨标准样品: 批号 206913 (0.992 \pm 0.060) mg/L, 生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所; 批号 B23040036 (1.63 \pm 0.13) mg/L, 北京坛墨质检科技有限公司。

超纯水机: MU-20L 型, 重庆摩尔水处理设备有限公司。

实验用水为新制备的超纯水。

1.2 仪器工作参数

光源为钨空心阴极灯, 测定波长 213.9 nm, 延迟时间 60 s, 测量时间 5 s, 读数方式为峰高, 加热关闭, 载气为氮气。

1.3 标准溶液的配制

取 10.00 mL 氨标准溶液至 500 mL 容量瓶, 用实验用水定容, 得质量浓度为 10.00 mg/L 的氨标准使用液。使用仪器自动稀释功能, 得质量浓度分别为 0、0.050、0.100、0.200、0.400、0.800、1.00、2.00 mg/L 氨系列标准曲线。

1.4 试剂的配制

载流液: 分别量取 250 mL 无水乙醇和 300 mL 浓盐酸, 用实验用水定容至 1000 mL, 充分混匀, 静置 2 h 以上, 密封保存。

次溴酸盐氧化剂: 称取溴酸钾 2.81 g, 溴化钾 30.0 g, 溶解于 500 mL 水中, 摇匀, 存于棕色玻璃试剂瓶中, 此为溴酸盐混合液。吸取 3.00 mL 溴酸盐混合液于棕色试剂瓶中, 加入 100 mL 水摇匀, 加入 6.00 mL 50% (V/V) 盐酸溶液, 于暗处静置 10 min, 加入 50 mL 400 g/L 氢氧化钠溶液, 充分摇匀, 待小气泡逸尽后使用。该试剂临用现配。

吸收液: 取 2.8 mL 硫酸加入适量水中, 稀释至 1 L, 得贮备液。临用时将贮备液用水稀释 10 倍得吸收液。

1.5 试验方法

1.5.1 样品采集

依据 HJ/T 55—2000《大气污染物无组织排放监测技术导则》^[11], 在滨州某烧碱厂厂界、某化肥厂厂界分别采集无组织排放样品。

使用 10 mL 吸收管以 0.5 L/min 的流量连续采样 60 min。采样前, 对采样器进行流量校正与气密性检查; 采样期间记录当前温度、大气压及采样流量等信息; 采样后记录累积采样体积并立即送回实验室分析。同法采集全程序空白样品并在厂区上风向处采集对照样品。

1.5.2 校准曲线绘制与样品分析

在 1.2 仪器工作条件下, 测定标准曲线系列。标准曲线测定完毕后, 依次测定吸收液空白、全程序空白与实际样品, 记录相应吸光度 A 。

2 结果与分析

2.1 校准曲线

以标准曲线系列的质量浓度为横坐标, 以其对应的扣除空白的校正吸光度 ($A-A_0$) 为纵坐标, 建立标准工作曲线。由表 1 数据建立标准工作曲线, 校准曲线的回归方程为 $y=0.0959x+0.0016$, 线性相关系数 $r=0.9999$, 氨浓度在 0~2 mg/L 范围内线性良好, 满足分析要求。

表 1 校准曲线测定结果

Table 1 Measurement results of calibration curve

浓度(mg/L)	校正吸光度($A-A_0$)
0.000	0.0000
0.050	0.0064
0.100	0.0121
0.200	0.0215
0.400	0.0405
0.800	0.0782
1.60	0.1537
2.00	0.1942

2.2 检出限与测定下限

依据 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》^[12]进行检出限与测定下限计算。由于空白试验未检测出氨, 故对浓度值为预估检出限的 3~5 倍的空白加标样品 (0.040 mg/L) 进行 7 次重复测定。计算 7 次平行测定的标准偏差 S , 按公式 $MDL=3.143 \times S$ 计算检出限为 0.1 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$, 即在标况 (273.15 K, 101.325 kPa) 下, 测定无组织排放样品, 当吸收液体积为 10 mL, 采样体积为 30 L 时, 氨的检出限为 0.003 mg/m^3 , 测定下限为 0.012 mg/m^3 。本方法检出限与标准方法 (HJ 533—2009) 的检出限 0.5 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 相比有显著改善, 一方面由于气相分子吸收光谱仪的稳定性; 另一方面, 使用自动化仪器代替手工, 减小了偶然误差。

2.3 精密度与正确度

2.3.1 标准样品测定

对有证氨标准样品批号 206913 (0.992 \pm 0.060) mg/L、批号 B23040036 (1.63 \pm 0.13) mg/L 分别进行 6 次平行测定, 由表 2 结果显示, 氨的测定结果均在标准值范围内, 测定值的相对标准偏差 RSD 为 0.3%~1.5%, 相对误差为 -0.1%~0.6%。

2.3.2 实际样品测定及加标回收试验

对某烧碱厂厂界、某化肥厂厂界废气样品进行测定, 并进行 3 个浓度水平加标回收测试。表 3 结果显示, 样品中氨本底值分别为 0.332、0.386 mg/L, 相对标准偏差为 0.3%~1.9%, 加标回收率结果为 97.1%~99.5%。

用相对标准偏差衡量方法精密度, 用相对误差与加标回收率衡量方法正确度, 本方法有较低的相对标准偏差与相对误差, 较高的加标回收率。表明方法精密度和准确度高, 可得到可靠的检测数据。这主要是因为方法无需进行繁琐的预处理, 减少了误差, 分析方法抗干扰能力强, 适用于标准样品及无组织排

放样品中氨含量测定。

表2 标准样品测定结果
Table 2 Measurement results of standard samples

样品编号	标准值(mg/L)	测定值(mg/L)						均值(mg/L)	RSD(%)	相对误差(%)
206913	0.992±0.060	0.995	0.99	0.986	0.99	0.994	0.993	0.991	0.3	-0.1
B23040036	1.63±0.13	1.62	1.66	1.65	1.65	1.60	1.66	1.64	1.5	0.6

表3 加标回收测定结果
Table 3 Results of spiked recoveries test

样品类型	本底值(mg/L)	加标量(mg/L)	测定值(mg/L)						均值(mg/L)	RSD(%)	平均加标回收率(%)
烧碱厂厂界	0.332	0.200	0.530	0.528	0.520	0.524	0.522	0.533	0.526	1.0	97.1
		0.500	0.842	0.852	0.820	0.818	0.822	0.823	0.830	1.7	99.5
		1.00	1.32	1.32	1.33	1.32	1.32	1.30	1.32	0.7	98.6
化肥厂厂界	0.386	0.200	0.572	0.574	0.598	0.590	0.574	0.573	0.580	1.9	97.1
		0.500	0.872	0.870	0.882	0.874	0.870	0.872	0.873	0.5	97.5
		1.00	1.37	1.38	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	0.3	98.8

2.4 方法对比试验

对采集的烧碱厂厂界废气样品,分别用气相分子吸收光谱法与HJ 533—2009(纳氏试剂分光光度法)测定。分析表4结果可知,两种分析方法测定值与相对标准偏差无显著性差异,

检测数据可靠。与国标方法相比,本方法不经过样品预处理,操作简单,抗干扰能力强、不使用剧毒试剂,利用仪器自动进样与自动稀释功能,可进行大批量样品测定,在实际样品检测中更有优势。

表4 方法比对试验结果
Table 4 Method comparison test results

方法	是否使用剧毒试剂	干扰与消除	测定值(mg/L)						均值(mg/L)	RSD(%)
HJ 533—2009 (纳氏试剂分光光度法)	是	金属离子:络合掩蔽 色度、浑浊:酸化-蒸馏	0.334	0.320	0.338	0.331	0.334	0.342	0.333	2.2
气相分子吸收光谱法	否	无	0.329	0.326	0.332	0.340	0.337	0.328	0.332	1.6

3 讨论与结论

本研究采用氨标准溶液绘制标准曲线,利用气相分子吸收光谱仪的自动进样与自动稀释功能完成无组织废气样品测定。无组织废气样品成分复杂,使用传统纳氏试剂分光光度法测定废气中的氨含量时,需手工配制标准曲线及样品稀释,且显色易受色度、浑浊等影响导致测定结果准确度下降。气相分子吸收光谱仪稳定性高,抗干扰能力强,使用自动化仪器代替手工,可减小偶然误差,简化实验流程,提高结果准确度。通过验证本方法标准曲线、方法检出限、精密度与准确度等性能指标以及实际样品测定试验及方法比对实验等,本方法得到了相关性良好($r=0.9999$)的标准曲线,更低的方法检出限 $0.1 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 及较低的相对标准偏差与相对误差。

本研究建立了使用气相分子吸收光谱法测定无组织排放废气中氨含量的方法,方法检出限低,在 $0\sim 2 \text{ mg/L}$ 线性范围内,校准曲线的线性相关系数良好。对有证标准样品及实际样品的测定结果表明,该方法的精密度和准确度较好。与标准方法比较,该方法的测定结果没有显著性差异。相比传统国标方法,该方法操作简单、抗干扰能力强、不使用剧毒试剂,利用仪器自动进样与自动稀释功能,适用于大批量样品测定,为气相分子吸收光谱法应用于气态样品检测提供了具体的参考样例,丰富了工业废气无组织排放监测方法。

参考文献

- [1] 王卓,侯雪,齐白羽.基于纳氏试剂分光光度法的工业废气中氨检测与数据分析[J].黑龙江科学,2022,13(18):17-19.
- [2] 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法:HJ 533—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2010.

- [3] 周敬峰,朱红霞,王婷,等.无特殊前处理条件下清洁水中低浓度氨氮测定方法的比对[J].中国环境监测,2023,39(05):218-225.
- [4] 祝艳君,姚振童,刘学淞,等.气相分子吸收光谱法在海水无机氮测定中的适用性研究[J].中国环境监测,2023,39(01):189-197.
- [5] 毛艳,邹晓焰,郎锋祥,等.气相分子吸收光谱法测定大气降水中的铵离子[J].化工管理,2023,(01):64-67.
- [6] 王妃,郭艳.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮的干扰去除研究[J].环境科学与管理,2022,47(03):144-147.
- [7] 刘昊达.气相分子吸收光谱法用于废水中氨氮测定的分析[J].科技创新与应用,2021,11(19):122-124.
- [8] 张琤,黎文豪,肖文,等.气相分子吸收光谱法测定环境空气和废气中氨的含量[J].理化检验—化学分册,2023,59(04):461-466.
- [9] 谢璇,徐强,郑琳琳,等.气相分子吸收光谱法测定工业废气中氨含量[J].化学工程师,2023,37(04):18-20.
- [10] 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 195—2023[S].北京:中国环境科学出版社,2024.
- [11] 大气污染物无组织排放监测技术导则:HJ/T 55—2000[S].北京:中国环境科学出版社,2001.
- [12] 环境监测分析方法标准制定技术导则:HJ/T 168—2020[S].北京:中国环境科学出版社,2021.

作者简介



孙硕,工程师,主要研究方向:环境监测。