

气相分子吸收光谱法测定环境空气和废气中氨的含量

张 琤^{1,2}, 黎文豪², 肖 文^{2*}, 潘燕华², 陆国永³, 高 明⁴, 党 志¹

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广州 510640; 2. 广东省生态环境监测中心, 广州 510308;

3. 广东省汕头生态环境监测站, 汕头 515041; 4. 江西省生态环境监测中心, 南昌 330039)

摘 要: 提出了气相分子吸收光谱法测定环境空气和废气中氨含量的方法。采集环境空气样品时,使用 25 mL 吸收管,加入 25 mL 0.01 mol·L⁻¹ 硫酸溶液作为吸收液,以流量 1.5 L·min⁻¹ 采样 0.5~1.0 h;采集废气样品时,使用 50 mL 吸收管,加入 50 mL 0.01 mol·L⁻¹ 硫酸溶液作为吸收液,以流量 0.5 L·min⁻¹ 采样 0.5 h。设置气相分子吸收光谱仪检测波长为 214.7 nm(氙灯光源)或 213.9 nm(钨空心阴极灯光源),加热温度为 80~90 ℃。通过干扰试验,证实了 Mn²⁺、苯胺、抗坏血酸、Mn⁷⁺、ClO⁻ 会对氨的测定产生干扰,可通过氧化法、还原法、蒸馏法、稀释法对上述干扰物质进行消除。以质量浓度不大于 14.0 mg·L⁻¹ 的氨标准溶液系列作为绘制校准曲线的母液。结果表明,氨校准曲线线性范围在 4.00 mg·L⁻¹ 以内,方法检出限为 0.008 mg·m⁻³ (环境空气)和 0.03 mg·m⁻³ (废气)。对实际环境空气和废气样品分别进行 3 个浓度水平的加标回收试验,回收率为 97.9%~106%,氨测定值的相对标准偏差($n=6$)不大于 2.5%,并通过配对样本 F 检验法确定该方法与现行有效的纳氏试剂分光光度法无显著性差异。

关键词: 气相分子吸收光谱法; 环境空气; 废气; 氨

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2023)04-0461-06

氨含量是衡量生态环境空气质量优劣的重要指标之一。目前测定环境空气或污染源废气中氨含量的标准方法有 HJ 533—2009《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》、HJ 534—2009《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》、HJ 1076—2019《环境空气氨、甲胺、二甲胺、三甲胺的测定方法 离子色谱法》、GB/T 14669—93《空气质量 氨的测定 离子选择电极法》等,但这些方法均存在不同程度的局限性:离子色谱法仅适用于测定低浓度水平氨;离子选择电极法更适用于测定高浓度水平氨;次氯酸钠-水杨酸分光光度法、纳氏试剂分光光度法的抗干扰能力较弱;而且次氯酸钠-水杨酸分

光光度法操作复杂,发色时间较长,影响样品准确度因素较多;纳氏试剂分光光度法使用的汞盐试剂具有人体毒性伤害,且易造成环境污染。

近年来,随着自动分析技术的不断完善和发展,气相分子吸收光谱法被广泛应用于地表水、废水、海水等液体介质中氨的测试研究^[1-9],并已有标准 HJ/T 195—2005《氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》出台,但鲜少有关气相分子吸收光谱法应用于气态介质中氨测定的相关报道^[10],更无相关标准可借鉴。相较于分光光度法、离子色谱法和离子选择电极法,气相分子吸收光谱法具有快捷、简便、测定范围宽、抗干扰能力强、不受样品色度和混浊物影响、不使用有毒试剂等诸多优点。鉴于此,本工作提出了气相分子吸收光谱法测定环境空气和废气中氨含量的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

AJ 3700 型多功能气相分子吸收光谱仪,附氮

收稿日期: 2022-08-22

基金项目: 生态环境部绿色通道标准项目(2020-L-61);重大科学仪器设备开发专项(2018YFF01011705);国家环境标准项目(2020-22)

作者简介: 张 琤,高级工程师,博士,主要从事生态环境监测和管理研究、工作

* 通信联系人。13640210298@139.com

灯光源;GMA 376 型多功能气相分子吸收光谱仪,附锌空心阴极灯光源;DX 4045 型傅里叶红外光谱仪;UV 1800 型分光光度计。

氨标准溶液:100 mg · L⁻¹,使用时,用水稀释至所需质量浓度。

载流液:体积比为 6 : 5 : 9 的盐酸-无水乙醇-水的混合溶液。

氧化剂:取 2.81 g 溴酸钾及 30 g 溴化钾,溶解于 500 mL 水中,分取 3.0 mL 混合溶液于棕色磨口试剂瓶中,加入 100 mL 水和 6.0 mL 50%(体积分数)盐酸溶液,于暗处静置 5~10 min,再加入 50 mL 400 g · L⁻¹氢氧化钠溶液,混匀备用。

盐酸、无水乙醇、溴酸钾、溴化钾均为分析纯;试验用水为无氨去离子水。

1.2 仪器工作条件

光源为氙灯或锌空心阴极灯;狭缝宽度 0.1~2.0 nm;载气为空气或氮气,流量 0.08~0.20 L · min⁻¹;气源输出压力 0.2~0.5 MPa;测量方式为峰高;检测波长为 213.9 nm(锌空心阴极灯)或 214.7 nm(氙灯);加热温度 80~90 ℃。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的采集

采集环境空气样品时,使用 25 mL 吸收管,加入 25 mL 0.01 mol · L⁻¹硫酸溶液作为吸收液,以流量 1.5 L · min⁻¹采样 0.5~1.0 h;采集废气样品时,使用 50 mL 吸收管,加入 50 mL 0.01 mol · L⁻¹硫酸溶液作为吸收液,以流量 0.5 L · min⁻¹采样 0.5 h。

1.3.2 样品的测定

样品分析前,建议使用全自动蒸馏仪的全沸模式或用水稀释的方法对样品进行处理,以消除 Mn²⁺、Mn⁷⁺、苯胺和抗坏血酸等的干扰;对于可能含有的强还原性物质(Mn²⁺、苯胺、抗坏血酸等),可在采样后的样品中加入一定量的氧化剂(次溴酸盐);对于可能含有的强氧化性物质(Mn⁷⁺、ClO⁻等),可在采样后的样品中加入一定量的抗坏血酸。将采样后吸收管中的吸收液倒入样品杯中,置于多功能气相分子吸收光谱仪的样品盘架上。将水接入仪器的稀释液接口,载流液和氧化剂分别接入相应接口,待吸光度基线稳定(1 min 内基线漂移不超过 ±0.000 5)后开始测定。

1.3.3 方法原理

用硫酸溶液吸收环境空气和废气中的氨,次溴

酸盐作氧化剂将氨氧化成亚硝酸盐,然后在盐酸、乙醇催化作用下,产生二氧化氮气体,由载气将其载入气相分子光谱仪,在特征吸收波长处测得的吸光度与氨的浓度水平符合朗伯-比尔定律。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的优化

2.1.1 检测波长

由于锌空心阴极灯是纯光源,特定的测试波长为 213.9 nm 和 202.6 nm,而试验所用到的无水乙醇在 202.6 nm 处有吸收,因此当使用附锌空心阴极灯的仪器时,选择的检测波长为 213.9 nm。氙灯的测试波长可自由设置,使用 AJ 3700 型多功能气相分子吸收光谱仪,测试 1.30 mg · L⁻¹氨标准溶液在 213.9 nm 附近波长处的吸光度,每个检测波长重复测定 3 次。结果显示,当检测波长为 212.0,213.0,213.9,214.7,216.0 nm 时,吸光度平均值依次为 0.130 6,0.139 1,0.143 5,0.145 7,0.141 0,在波长 214.7 nm 处得到的吸光度较大。因此,当使用附氙灯的仪器时,选择的检测波长为 214.7 nm。

2.1.2 加热温度

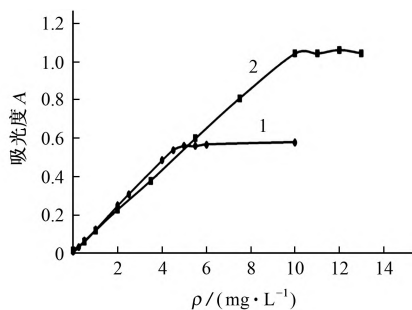
该方法的氧化过程需要在一定温度下进行,加热温度过低,氧化反应不完全;温度过高,导致氧化剂分解,两者都会造成仪器灵敏度下降。分别使用两种不同光源的仪器进行试验,考察了加热温度分别为 60,75,80,85,95 ℃时 1.30 mg · L⁻¹氨标准溶液的吸光度,每个加热温度重复测定 3 次。结果表明:对于附锌空心阴极灯的仪器,加热温度低于 80 ℃或高于 90 ℃时,吸光度均会变小,当加热温度为 80~90 ℃时,吸光度为 0.164 9~0.1 714;对于附氙灯的仪器,吸光度随温度的上升而不断增大,90 ℃时吸光度达到较大值。因此,试验选择的加热温度为 80~90 ℃。

2.2 校准曲线绘制条件的优化

2.2.1 线性范围

采用气相分子吸收光谱仪测定不同浓度水平氨标准溶液的吸光度,进行曲线拐点试验,结果如图 1 所示。

结果表明,两种不同光源的多功能气相分子吸收光谱仪出现校准曲线拐点分别在氨质量浓度为 10.1 mg · L⁻¹(AJ 3700)和 4.89 mg · L⁻¹(GMA 376)处。为确保该方法具有普适性,建议校准曲线线性范围最高浓度点不宜超过 4.00 mg · L⁻¹。



1—GMA 376;2—AJ 3700

图 1 校准曲线

Fig. 1 Calibration curves

表 1 线性回归方程和相关系数

Tab. 1 Linear regression equations and correlation coefficients

母液质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	校准曲线 1		校准曲线 2	
	线性回归方程	相关系数	线性回归方程	相关系数
2.00	$y=0.0971x+0.0013$	0.9999	$y=0.0980x+0.0007$	0.9999
4.00	$y=0.0963x+0.0026$	0.9998	$y=0.0983x+0.0017$	0.9999
6.00	$y=0.0981x+0.0017$	0.9999	$y=0.0959x+0.0025$	0.9998
10.0	$y=0.0975x+0.0042$	0.9999	$y=0.0977x+0.0057$	0.9998
11.0	$y=0.0926x+0.0094$	0.9996	$y=0.0928x+0.0082$	0.9997
14.0	$y=0.0710x+0.0512$	0.9832	$y=0.0778x+0.0419$	0.9909

结果表明:母液质量浓度不大于 $11.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨校准曲线的相关系数均大于 0.999 0;母液质量浓度为 $14.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,校准曲线的相关系数则小于 0.991 0,线性明显变差,且斜率明显低于其他质量浓度母液的。因此,建议绘制氨校准曲线所用的母液的质量浓度应小于 $14.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 采样条件的优化

为防止样品采集过程中因采样流量过大造成样品外溢从而导致测试结果偏低的现象,通过实验室手工检测的方式进行穿透性试验,从而确定样品采集的最优方式。以 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 氨标准气体作为采集气体源,以两根 25 mL 吸收管串联方式,每支吸收管加入 25 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液作为吸收液,调节减压阀使转子流量计达到预设流量 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采集氨标准气体 1.0 h。按照气相分子吸收光谱仪的工作条件先测定两根吸收管中氨的含量,以第二根吸收管中的氨浓度水平来判定氨气是否穿透。结果显示,第一根吸收管中氨的两次测定值分别为 $106, 174 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,第二根吸收管中未检出氨,表明采用一根吸收管便可满足样品采集过程中无氨气穿透的要求。

以 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 氨标准气体模拟环境空气样

2.2.2 母液质量浓度

以水为溶剂,分别配制质量浓度为 2.00, 4.00, 6.00, 10.0, 14.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨标准溶液系列作为绘制校准曲线的母液。选择仪器控制界面的“曲线及样品设置”所对应的“单个标准溶液浓度”功能,将上述母液依次自动稀释成 5 个浓度水平 (0.100, 0.200, 0.500, 1.00, 2.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),以氨的质量浓度为横坐标,其对应的吸光度为纵坐标进行拟合,不同质量浓度的母液分别绘制两条校准曲线,结果如表 1 所示。

品,以一根装满 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液的 25 mL 吸收管吸收,调节采样流量依次为 0.5, 1.0, 1.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,连续采样时间 0.5, 1.0 h;再以 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 氨标准气体模拟废气样品,以一根装满 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液的 50 mL 吸收管吸收,调节采样流量依次为 0.5, 1.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,连续采样 0.5 h,使用傅立叶红外光谱仪实时动态监控流经吸收管的尾气中氨浓度水平,以判定氨气是否有穿透。结果显示,模拟样品采集过程中,尾气中均未检出氨,说明未发生氨气穿透现象,因此该方法采集的样品有效。由此初步确定样品采集条件为:采集环境空气样品时,使用 25 mL 吸收管,以 25 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液为吸收液,以 $0.5 \sim 1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量采样 0.5 ~ 1.0 h;采集废气样品时,使用 50 mL 吸收管,以 50 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液为吸收液,以 $0.5 \sim 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量采样 0.5 h。考虑到实际环境空气和废气样品中氨的浓度水平要尽可能落在校准曲线线性范围内,且确保采集过程中无穿透,最终确定样品采集条件见 1.3.1 节。

2.4 干扰试验

2.4.1 干扰物的确定

废气涉氨的企业有化工厂、垃圾焚烧厂、化肥

厂、养殖厂、皮革厂、造纸厂等,其生产工艺中添加的各种化学物质可能会干扰氨的测定。选择样品中可能存在的干扰物,包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{7+} 、 ClO^- 、 Mn^{2+} 、苯胺、抗坏血酸,配制 0, 1.24, 2.50,

5.00, 10.0, 20.0, 40.0, 80.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的干扰物标准溶液,将其加入至 0.200, 1.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨标准溶液中,计算氨的回收率,结果如表 2 所示。
结果表明: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 Fe^{3+} 对氨的测定没

表 2 干扰试验结果

Tab. 2 Results of test for interference

干扰物	不同质量浓度干扰物存在时 0.200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨标准溶液中氨的回收率/%							
	0	1.24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	40.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	80.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Ca^{2+}	104	105	102	103	106	108	107	109
Mg^{2+}	103	103	103	104	103	105	107	106
Fe^{3+}	94.8	99.0	98.7	104	99.2	100	100	98.8
Mn^{7+}	98.0	82.7	80.5	62.2	37.7	10.5	0	0
Mn^{2+}	95.7	75.7	63.8	58.5	61.0	84.5	78.2	12.8
ClO^-	98.0	—	63.3	61.0	50.3	44.2	21.7	0
苯胺	94.8	104	105	103	89.0	67.7	—	—
抗坏血酸	100	94.8	96.3	85.3	74.8	58.7	38.0	21.0

干扰物	不同质量浓度干扰物存在时 1.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨标准溶液中氨的回收率/%							
	0	1.24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	40.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	80.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Ca^{2+}	103	103	103	104	103	105	107	106
Mg^{2+}	103	106	105	106	107	105	104	104
Fe^{3+}	104	105	106	106	106	109	105	104
Mn^{7+}	104	95.0	87.6	73.6	51.5	26.2	0.2	0
Mn^{2+}	101	86.1	71.1	59.3	57.0	60.0	45.0	5.70
ClO^-	104	—	70.2	61.6	58.6	52.7	40.0	5.50
苯胺	104	101	96.8	90.9	81.3	63.2	—	—
抗坏血酸	104	103	103	97.6	94.5	83.6	71.5	56.6

有影响; Mn^{7+} 和 ClO^- 具有强氧化性,在 Mn^{7+} 和 ClO^- 存在时,产生的二氧化氮容易被进一步氧化,对分析产生负干扰; Mn^{2+} 、苯胺、抗坏血酸具有较强的还原性,当这类物质存在并达到一定浓度水平时会消耗分析试剂中的氧化剂,从而导致氨测定结果偏低,造成负干扰。因此,实际测定中需要注意排除 Mn^{2+} 、 Mn^{7+} 、 ClO^- 、苯胺和抗坏血酸的干扰影响。

2.4.2 干扰消除

采用以下 4 种措施研究干扰消除的效果:① 氧化法,即添加氧化剂(次溴酸盐),测试 Mn^{2+} 、苯胺、抗坏血酸干扰消除的效果;② 还原法,即添加抗坏血酸,测试 Mn^{7+} 、 ClO^- 干扰消除的效果;③ 蒸馏法,即使用全自动蒸馏仪高温全沸模式的前处理方式,测试 Mn^{2+} 、 Mn^{7+} 、抗坏血酸、苯胺干扰消除的效果;④ 稀释法,即采用水稀释样品,测试 Mn^{2+} 、苯胺、抗坏血酸干扰消除的效果,结果见表 3。

表 3 干扰消除效果

Tab. 3 Effect of the interference elimination

干扰物及其质量浓度	氨标准溶液 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	氨回收率/%	不同消除措施下氨的回收率/%			
			氧化法	还原法	蒸馏法	稀释法
5.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn^{2+}	0.200	62.3	104	—	102	—
	1.00	63.2	72.9	—	107	94.4
60.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸	0.200	58.7	100	—	106	94.3
	1.00	83.6	104	—	99.5	97.5

表 3(续)

干扰物及其质量浓度	氨标准溶液 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨回收率/ %	不同消除措施下氨的回收率/%			
			氧化法	还原法	蒸馏法	稀释法
20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺	0.200	64.3	97.8	—	82.7	104
	1.00	57.7	61.1	—	—	95.3
10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn^{7+}	0.200	47.3	—	96.5	108	—
	1.00	53.7	—	94.8	105	—
2.50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ClO^-	0.200	74.2	—	91.0	—	—
	1.00	65.5	—	101	—	—

结果表明:上述干扰消除措施均能不同程度去除干扰物对氨的影响;蒸馏法适用于较多的干扰物消除,为干扰物去除的优选前处理方法;对于苯胺干扰,稀释法为优选方法,其次为氧化法;对于 ClO^- 干扰,仅还原法可选。

2.5 检出限和测定下限

对空白加标样品(加标量为 $0.0250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)重复测定 7 次,计算 7 次测定值的标准偏差(s),以 3.143 倍标准偏差计算检出限($3.143s$),以 4 倍检出限计算测定下限。结果显示,仪器检出限为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测定下限为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

在未检出氨的环境空气样品中加入氨标准溶液,得到氨质量浓度为仪器检出限 2~5 倍的环境空气加标样品,用一根 25 mL 吸收管,内装 25 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液作为吸收液,以流量 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 采样 45 min,重复采样 7 次,测试 7 个平行样品;选择采样地点为某垃圾焚烧厂厂界,用一根 50 mL 吸收管,内装 50 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液作为吸收液,以流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 采样 45 min,重复采样 7 次,测试 7 个平行样品。按照上述相同的方法分别计算检出限和测定下限,结果显示,该方法分析环境空气的检出限为 $0.008 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,测定下限为 $0.032 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$;分析废气的检出限为 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,测定下限为 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2.6 精密度和准确度试验

对 4 个有证氨标准样品 GSB 07-3232-2014 [批号 CUST-64501, $(0.16 \pm 0.03) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 批号 BY400170, $(0.964 \pm 0.92) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 批号 206910, $(0.698 \pm 0.026) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 批号 206912, $(1.64 \pm 0.07) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$] 分别进行 6 次平行测定,计算测定值的相对标准偏差(RSD)。结果显示:氨的测定值依次为 0.16, 0.957, 0.693, $1.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测定值的 RSD 为 0.39%~5.4%。

对佛山市某垃圾焚烧厂空气样品进行 3 个浓度

水平($0.200, 0.250, 0.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的加标回收试验,每个浓度水平平行测定 6 次,结果显示,样品中氨本底值为 $0.257 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测定值的 RSD 为 2.5%,氨回收率分别为 106%, 97.9%, 102%。对惠州市某电路板厂废气样品进行 3 个浓度水平($0.500, 1.00, 1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的加标回收试验,每个浓度水平平行测定 6 次,结果显示,样品中氨本底值为 $0.412 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测定值的 RSD 为 1.6%,氨回收率分别为 99.1%, 98.3%, 98.9%。以上结果表明,该方法具有较好的精密度和准确度。

2.7 方法比对

选取制碱厂、焚烧厂两种典型行业的环境空气和废气样品各 2 个(共 8 个样品),每个样品重复测定 7 次,分别采用本方法与 HJ 533-200 测试,使用配对样本 F 检验法判定本方法与 HJ 533-2009 是否具有显著差异。结果显示,本方法测得的组内方差为 $5.00 \times 10^{-5} \sim 1.67 \times 10^{-4}$, HJ 533-2009 测得的组内方差为 $1.17 \times 10^{-4} \sim 1.42 \times 10^{-3}$,两种方法的组间方差为 $2.00 \times 10^{-6} \sim 1.26 \times 10^{-3}$, F 为 0.01~3.85。根据 F 检验表,当显著水平 α 为 0.05 时, $F_{\text{表}}$ 为 6.61,则 $F < F_{\text{表}}$,表明该方法与标准方法测定环境空气和废气中氨含量之间没有显著差异。

本工作提出了气相分子吸收光谱法测定环境空气和废气中氨含量的方法。通过一系列试验,优化了多功能气相分子吸收光谱仪的工作条件,找出对氨测定可能产生干扰的物质,并研究了消除干扰的方法;通过方法学试验,确定了方法的检出限和测定下限,验证了方法具有较好的精密度和准确度,并且与现行有效的纳氏试剂分光光度法无显著性差异。研究结果表明,采用气相分子吸收光谱法测定环境空气和废气中氨含量的方法具有一定的可行性。

参考文献:

[1] SYTY A. Determination of sulfur dioxide by ultraviolet

- let absorption spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1973,45(9):1744-1747.
- [2] CRESSER M S, ISAACSON P J. The analytical potential of gas-phase molecular absorption spectrometry for the determination of anions in solution[J]. Talanta, 1976,23(11/12):885-888.
- [3] 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.
- [4] 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, 2005,18(2):38-40.
- [5] 周珂,刘燕燕,郑燕萍.高效气相分子吸收法快速测定水中氨氮[J].环境科学与技术, 2013,36(12):149-152.
- [6] 尹桂兰,王巧凤,孟照瑜,等.气相分子吸收光谱法测定油田废水中氨氮的改进[J].油气田环境保护, 2016,26(6):40-42.
- [7] 刘琳娟,汤春艳,胡小玲,等.气相分子吸收光谱法测定海水中的氨氮[J].环境监控与预警, 2016,8(2):16-19.
- [8] 尤斌,阿加古丽·赛依提,古丽娜尔·艾合坦木.气相分子吸收光谱法测定地表水中氨氮[J].干旱环境监测, 2017,31(1):13-15.
- [9] 陈志强,费金岩,刘京,等.气相分子吸收光谱法在地表水氨氮监测中的应用[J].理化检验-化学分册, 2022,58(3):312-318.
- [10] 黎文豪,张琤.气相分子吸收光谱法测定空气中氨气的方法[J].化工管理, 2019(16):39-41.

Determination of Ammonia in Ambient Air and Exhaust Gas by Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry

ZHANG Cheng^{1,2}, LI Wenhao², XIAO Wen^{2*}, PAN Yanhua², LU Guoyong³,
GAO Ming⁴, DANG Zhi¹

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Provincial Ecological Environment Monitoring Center, Guangzhou 510308, China;

3. Shantou Ecological Environment Monitoring Station of Guangdong Province, Shantou 515041, China;

4. Jiangxi Provincial Ecological Environment Monitoring Center, Nanchang 330039, China)

Abstract: A method for the determination of ammonia in ambient air and exhaust gas by gas phase molecular absorption spectrometry was proposed. When collecting ambient air sample, 25 mL of 0.01 mol · L⁻¹ sulfuric acid solution as absorption solution was added into 25 mL-absorption tube, and then sampling was conducted for 0.5—1.0 h at flow rate of 1.5 L · min⁻¹. When collecting exhaust gas sample, 50 mL of 0.01 mol · L⁻¹ sulfuric acid solution as absorption solution was added into 50 mL-absorption tube, and then sampling was conducted for 0.5 h at flow rate of 0.5 L · min⁻¹. The detection wavelength of gas phase molecular absorption spectrometer was set as 214.7 nm (deuterium light source) or 213.9 nm (zinc hollow cathode light source), and the heating temperature was set in the range of 80—90 °C. It was confirmed that Mn²⁺, aniline, ascorbic acid, Mn⁷⁺ and ClO⁻ would interfere on the determination of ammonia through interference test, and the interference substances above could be eliminated by oxidation, reduction, distillation and dilution methods. The series of ammonia standard solution with mass concentration no more than 14.0 mg · L⁻¹ was used as the mother liquor to draw the calibration curve. It was shown that the linear range of the ammonia calibration curve was within 4.00 mg · L⁻¹, with detection limits of 0.008 mg · m⁻³ (ambient air) and 0.03 mg · m⁻³ (exhaust gas). Test for recovery was made on the actual samples of ambient air and exhaust gas at 3 concentration levels by standard addition method, respectively, and the recoveries were in the range of 97.9%—106%, with RSDs (*n* = 6) of the ammonia determined values less than 2.5%. Meanwhile, there was no significant difference between this method and the current effective Nessler's reagent spectrophotometry by *F*-test using paired samples.

Keywords: gas phase molecular absorption spectrometry; ambient air; exhaust gas; ammonia