

离子色谱法测定固定污染源废气中氨含量

张成成¹ 刘娟利² 金 瑞² 金 惠² 刘晓琴²

1. 国家能源集团宁夏煤业环境监测中心 宁夏 银川 750021

2. 国家能源集团宁夏煤业煤制油化工质检计量中心 宁夏 银川 750411

摘要：现有固定污染源废气中氨检测常用的纳氏试剂分光光度法，因需使用剧毒二氯化汞配制显色剂，在试剂管理、使用及废液回收全流程中，易对人员身心健康造成危害（如皮肤刺激、中枢神经影响）且污染环境，而水杨酸分光光度法存安全风险、氨气敏电极法成本高、滴定法适用范围窄、电化学法易受干扰，其他方法均存在明显局限。本文旨在建立无毒、可靠的氨检测方法，采用配有电导检测器、抑制器、淋洗液发生器及CS12A色谱柱、自动进样器的戴安ICS-1100型离子色谱仪，以10mmol/L硫酸为氨吸收液、20mmol/L甲基磺酸为淋洗液，在淋洗液流速1.0ml/min、抑制器电流59mA、柱温30°C、进样量25μL的条件下测定氨含量。结果显示，该方法标准曲线线性相关系数达0.99984，检出限低至0.009μg/mL、测定下限0.04μg/mL，与纳氏试剂法对同一废气样点连续32次比对，结果偏差小于5%，符合GB/T 27404-2008精密度要求。该方法无需剧毒试剂与酒石酸钾钠掩蔽干扰物，兼具干扰小、稳定性好、准确高效的特点，为固定污染源废气氨的无毒化检测提供了切实可行的可靠技术方案。

关键词：离子色谱法；电导检测器；废气；氨含量

引言

依据环境行业标准HJ 533-2009《环境空气与废气氨的测定纳氏试剂分光光度法》，显色剂使用纳氏试剂，其有效期1个月，配制纳氏试剂所需二氯化汞为剧毒化学品。因此，在剧毒化学品二氯化汞管理、纳氏试剂的配制、使用、废液回收等过程中，对人员身心健康、环境均不友好，皮肤接触可能会导致皮肤出现刺痛、发红等症状，可引起激发性皮炎。接触了纳氏试剂，可能会对大脑中枢神经组织造成影响，会表现为头疼、头晕、眩晕等症状。如果不小心吸入，可能会对呼吸道组织造成影响，表现为咳嗽、胸闷、不停咳痰等症状。本文采用配有电导检测器、抑制器和淋洗液发生器的离子色谱仪建立了对固定污染源废气中氨含量的测定方法，以期为无毒检测工业废气的氨含量制提供一种可行性。

1 现有方法的优缺点及离子色谱法的可行性

1.1 现有检测氨的方法特点

通过对国内有关氨的测定标准和文献查阅、对比，现有检测氨的分析方法有：纳氏试剂分光光度法、水杨酸分光光度法、氨气敏电极法、滴定法、电化学法、离子色谱法，查阅此类方法的适用范围、检出限以及优缺点。优缺点比对具体见表1。

在水杨酸分光光度法中，存在明确的安全性与环境风险，操作过程时，其对人体的刺激性影响需重点关注。

作者简介：张成成（1985，-），女，辽宁抚顺人，学士，助理工程师，研究方向：环境监测工作。

注：接触皮肤时，会破坏皮肤表层屏障，引发红肿、瘙痒等刺激症状，若接触黏膜组织（如鼻腔、口腔黏膜），还可能导致局部黏膜充血、疼痛；溅入眼睛后，会直接刺激角膜与结膜，引发眼部刺痛、流泪、视物模糊等不适，严重时甚至可能造成短暂性视力障碍，不过目前尚无研究表明其具有敏化作用，不会引发过敏性反应^[1]。在环境影响方面，该物质对水体生态系统存在潜在危害，虽单次低浓度接触影响较小，但属于“稍微有害”类别，因此必须严格控制排放：禁止将未稀释的原液或大量稀释液直接排入地下水、自然水道或城市污水系统，若需处理废弃试剂，必须事先获得政府环保部门的许可，严禁未经处理将其排入周边环境，以防对水生生物及土壤造成长期污染^[2]。

氨气敏电极法是一种基于离子选择性电极的检测技术，其核心耗材氨气敏电极的性能与成本直接影响方法的实用性。电极的使用寿命存在一定波动，通常在几个月至一年之间，具体时长受使用频率、样品基体复杂度及维护方式等因素影响。由于电极结构中包含气体渗透膜片，该膜片上的微小气孔易被样品中的悬浮颗粒物、有机大分子或盐类结晶堵塞，导致电极响应速度变慢、检测精度下降，需定期进行清洗或更换膜片以维持性能。从成本角度来看，氨气敏电极的价格相对较高，单支电极费用通常在6000元以上，这在一定程度上增加了实验室的检测成本投入^[3]。

滴定法在氨氮检测中具有明确的适用范围，该方法

更适合用于高浓度氨氮样品的测定,如工业废水预处理阶段、化肥生产工艺中的氨氮含量分析等,对于低浓度样品,其检测灵敏度较低,难以满足精准测定需求。

电化学法虽具备快速检测、操作简便等优势,但在实际应用中面临诸多挑战:一方面,样品中的共存离子

易产生交叉干扰,导致检测结果出现偏差,需通过预处理手段消除干扰;另一方面,电化学传感器的寿命有限,长期使用后电极活性会逐渐衰减,需要定期校准或更换传感器,这些问题均对电化学法的检测稳定性与可靠性提出了更高要求^[4]。

表1 现有检测氨(或铵离子)的方法适用范围比对表

分析方法	适用范围	检出限
水杨酸分光光度法	饮用水、生活污水和大部分工业废水的氨氮测定,检测出限为0.01mg/L,测定上限为1mg/L	检测出限为0.01mg/L,测定上限为1mg/L
氨气敏电极法	现场快速检测,量程规格分为0-1200、0-2000、0-3000、0-10000不等。	最低检出限一般为0.05mg/L
滴定法	适用于已经进行蒸馏预处理的水样,通过标准溶液滴定蒸馏出溶液中的铵。	适用于高浓度氨氮的测定
电化学法	工业废气检测:适用于制药、化工、炼焦等工业行业废气中氨的测定。环境监测:适用于公共场所、居民区大气和室内空气中氨浓度的测定。	检出限经验值为0.07mg/m ³
离子色谱法	检出限较低	适用于实时监测和大量样品分析

1.2 离子色谱法可行性分析

除GB/T 40395-2021《工业甲醇中铵离子的测定 离子色谱法》中规定样品为≤5%甲醇溶液外,其他方法

均为水溶液。而工业废气中氨吸收液为10μmol/L硫酸溶液,经过实验,氨吸收液对淋洗液系统、检测器系统无干扰。具体见表2。

表2 现有检测氨相关的方法

GB/T15454-2009	《工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定离子色谱法》
HJ 800-2016	《环境空气颗粒物中水溶性阳离子(Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺)的测定离子色谱法》
HJ812-2016	《水质可溶性阳离子(Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺)的测定离子色谱法》
GB/T 40395-2021	《工业甲醇中铵离子的测定 离子色谱法》

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

戴安ICS-1100型离子色谱仪,配置了电导检测器、抑制器、淋洗液发生器和CS12A色谱柱、自动进样器。浓度为1000mg/L的水中氨标准溶液(市售),甲基磺酸(MSA)作为淋洗液,硫酸(分析纯),二级实验室用水。

2.2 仪器工作条件

固定污染源废气中氨吸收液硫酸溶液10mmol/L;淋洗液甲基磺酸(MSA)浓度为20mmol/L;淋洗液流速1.0ml/min;抑制器电流59mA;色谱柱温30°C;进样量

25μL;测定范围定0-2μg/mL^[5]。

3 结果与讨论

标准曲线

用二级实验室用水将市售水中氨标准溶液配制浓度约为0.05μg/mL、0.1μg/mL、0.5μg/mL、1.0μg/mL、2.0μg/mL的标准系列,按照仪器工作条件对其进行测定。以溶液的浓度为横坐标,其对应的峰面积为纵坐标绘制二元标准曲线。线性相关系数为0.99984,斜率C1为0.4042,曲率C2为-0.0287,具体见图1;样品中各组分的峰面积及分离度具体见图2。

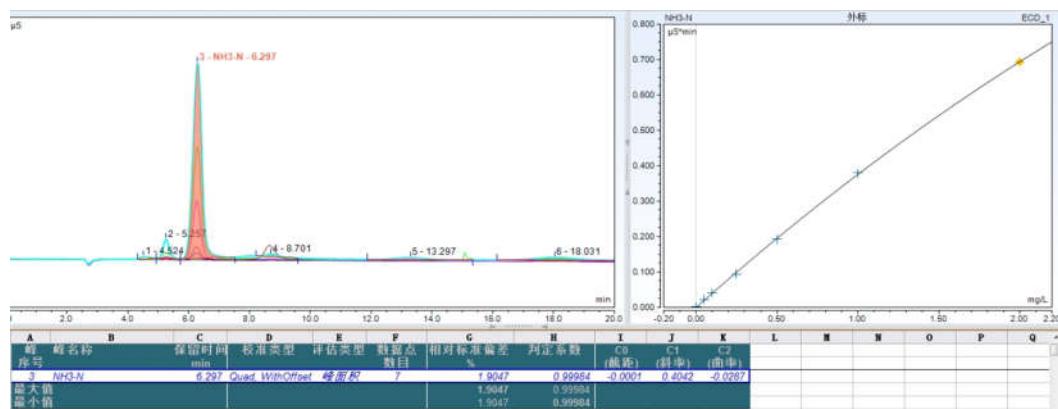


图1 标准曲线信息

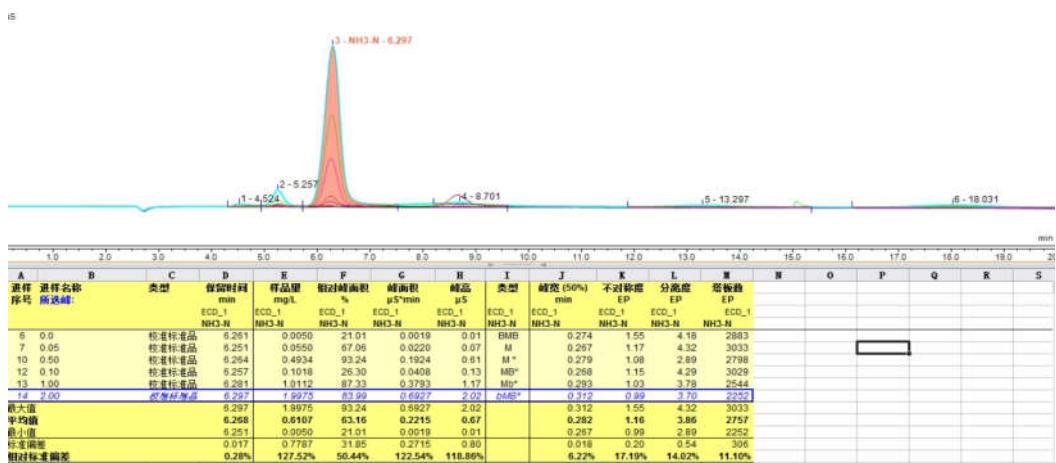


图2 保留时间、峰面积及分离度信息

4 样品测试

通过对同一固定污染源废气样点，连续采样监测2个月，同时使用纳氏试剂分光光度法与离子色谱法进行分析测定，共比对32次，扣除吸收液空白后，测定结果在(0-30) mg/m³，具体比对结果见图3。



图3 离子色谱法与纳氏试剂法的样品分析结果比对图

经过2个月样品跟踪统计，离子色谱法测定固定污染源废气中氨与纳氏试剂分光光度法分析氨含量的结果偏差小于5%，符合标准GB/T 27404-2008中精密度的要求，方法可靠。本工作内容建立了离子色谱法测定固定污染源废气中氨含量的方法，该方法无需使用剧毒二氯化汞配制纳氏试剂，无需酒石酸钾钠掩蔽干扰物，具有干扰小、稳定性好、准确高效的特点，是一种高效、无毒检测固定污染源废气中氨含量的分析方法^[6]。

结语

本文围绕固定污染源废气中氨含量的检测展开研究，首先分析现有检测方法的局限性：纳氏试剂分光光度法因需剧毒二氯化汞，对人员健康与环境不友好；水杨酸分光光度法存在亚硝基铁氰化钠的安全与环境风

险；氨气敏电极法成本高、寿命有限且易堵塞；滴定法适用于高浓度样品，电化学法易受干扰且传感器寿命短。在此基础上，提出采用配有电导检测器、抑制器和淋洗液发生器的离子色谱法，并通过实验验证其可行性——10 μmol/L硫酸吸收液对检测系统无干扰，仪器工作条件下绘制的标准曲线线性相关系数达0.99984，方法检出限0.009 μg/mL、测定下限为0.04 μg/mL，且与纳氏试剂分光光度法比对32次的结果偏差小于5%，符合精密度要求。综上，该离子色谱法无需剧毒试剂与掩蔽剂，兼具干扰小、稳定性好、准确高效的特点，为固定污染源废气中氨含量的无毒检测提供了可靠且可行的技术方案，具有较好的实际应用价值。

参考文献

- [1]牛爽,潘素素,商宇扬,霍胜伟,张国城,杨振琪.离子色谱法同时测定环境空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺[J].化学分析与计量,2021(8):6-10.
- [2]王统旺,任妍冰.离子色谱法测定空气中的氨[J].中国信息化,2012(22):44-45
- [3]周飞梅,曹志勇,汤治,郑志明,汪景婷.采用离子色谱法检测电除尘飞灰中的氨含量[J].浙江电力,2014(6):43-47.
- [4]欧敏萍.离子色谱法检测废水中氨氮含量的应用探讨[J].科技与创新,2015(10):91-92.
- [5]张振宇.用离子色谱法替代分光光度法测氨的应用[J].科技视界,2016(7):25+40.
- [6]王真,姜振邦,李仁勇.离子色谱法测定空气中的氨、肼和乙醇胺[J].色谱,2016(10):972-975.