

离子色谱法测定固定污染源废气中硝酸雾、磷酸雾

LC-310

摘要： 本文使用离子色谱仪，建立了固定污染源废气中硝酸雾、磷酸雾的检测方法。本方法参考生态环境部发布的《HJXXX-20XX 固定污染源废气 硝酸雾、磷酸雾的测定 离子色谱法》（征求意见稿），在 0.5~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内建立标准曲线，各化合物线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。空气样品采样体积为 0.4 m^3 制成 50 mL 试样，进样体积为 25 μL 时，硝酸雾方法检出限为 0.012 mg/m^3 ，磷酸雾方法检出限为 0.013 mg/m^3 ，1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，硝酸根峰面积相对标准偏差为 1.53%，磷酸根峰面积相对标准偏差为 2.83%，重复性良好。加标回收实验中，各组分回收及精密度良好。6 次加标实验相对标准偏差小于 4%。该方法简单方便，能有效的对固定污染源中硝酸雾、磷酸雾的含量进行测定。

关键词： 固定污染源废气 离子色谱仪 硝酸雾 磷酸雾

硝酸雾、磷酸雾是化石燃料不完全燃烧产生的氮磷氧化物，被空气中的雾滴吸收、氧化易生成硝酸雾和磷酸雾滴。广泛存在的硝酸雾和磷酸雾具有一定的毒性，对人类、动植物都具有很大的危害性。而环境空气中的硝酸雾和磷酸雾大多来源于汽车尾气、化工、木材加工等直接产生的原生源。所以需要这类工厂进行固定污染源废气污染物排放进行监测，防治大气环境污染，改善环境质量。

目前，固定污染源废气硝酸雾和磷酸雾检测多采用离子色谱法检测，本文参考《HJ/T XXX-20XX 固定污染源废气 硝酸雾 磷酸雾的测定 离子色谱法》（征求意见稿），建立了一套快速、准确分析固定污染源中硝酸雾和磷酸雾的检测方法，该方法抗基质干扰能力强，检出限低，重现性好，回收率高，从而为污染控制和环境治理提供依据。

■ 实验部分

1.1 仪器

本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪，配置信息如下：

系统控制器：CBM-20A

柱温箱：CTO-20AC

脱气机：DGU-20A₅

色谱工作站：LCsolution Version 6.82

自动进样器：SIL-20AC

输液泵：LC-20AD

检测器：CDD-10A vp

1.2 分析条件

色谱柱：Dionex IonPacTMAS23, 4 μm , 250 mm \times 2 mm I.D.

流动相：4.5 mM Na_2CO_3 /0.8 mM NaHCO_3

流速：0.25 mL/min

进样体积：25 μL

柱温：30 $^\circ\text{C}$

洗脱方式：等度洗脱

1.3 样品前处理

向装有滤膜样品的聚乙烯密封管中加入适量实验用水，保证滤膜被浸没；旋紧瓶盖放入超声清洗仪中，超声 60 min 后取出，冷却混匀，再用实验室用水定容至 50 mL，将提取液经一次性水性微孔滤膜过滤器过滤，待测。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

硝酸根和磷酸根的标准溶液色谱图如图 1 所示。

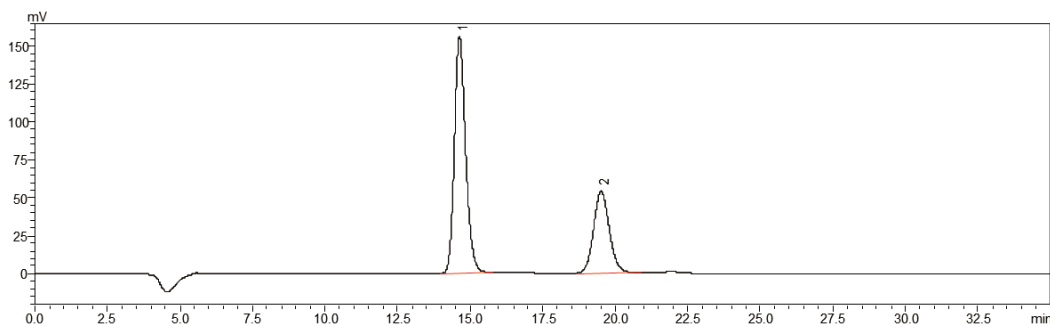


图1 硝酸根和磷酸根色谱图 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$
(1: 硝酸根; 2: 磷酸根)

2.2 校准曲线和检出限

以超纯水为溶剂，配制 0.5~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 校准曲线，得到校准曲线如图 2 所示，线性相关系数均大于 0.999，根据 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液分析 10 次得到的平均信噪比计算仪器检出限，具体线性相关系数及仪器检出限如表 2 所示。

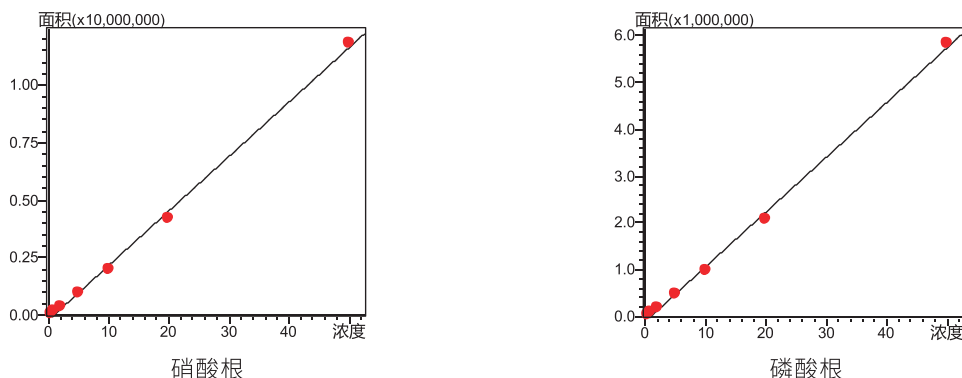


图2 硝酸根和磷酸根校准曲线

表2 校准曲线相关信息

No.	化合物	校准曲线	相关系数 (r)	精准度 (%)	检出限 (mg/m^3)	定量限 (mg/m^3)
1	硝酸根	$y = 236752x - 195640$	0.9990	97.0-108.3	0.012	0.040
2	磷酸根	$y = 116897x - 102552$	0.9990	95.2-101.8	0.013	0.044

2.3 重复性结果

配制 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液，重复分析 6 次，考察仪器重复性，硝酸根和磷酸根峰面积的相对标准偏差小于 3%，具体结果见表 3。

表3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	硝酸根	188915	187718	193821	192557	187206	187165	1.53
2	磷酸根	91989	92508	93124	88654	88597	86925	2.83

2.4 实际样品测试及加标回收率结果

按照上述的前处理方法处理样品，得到色谱图如图 3 所示。对实际样品加标，加标量为 0.05 mg、0.25 mg 和 0.50 mg（采样体积为 0.4 m^3 ，相当于废气浓度 0.125 mg/m^3 、0.625 mg/m^3 、1.250 mg/m^3 、），重复 6 次测定，实际样品中硝酸根和磷酸根的浓度及加标回收率见表 4。

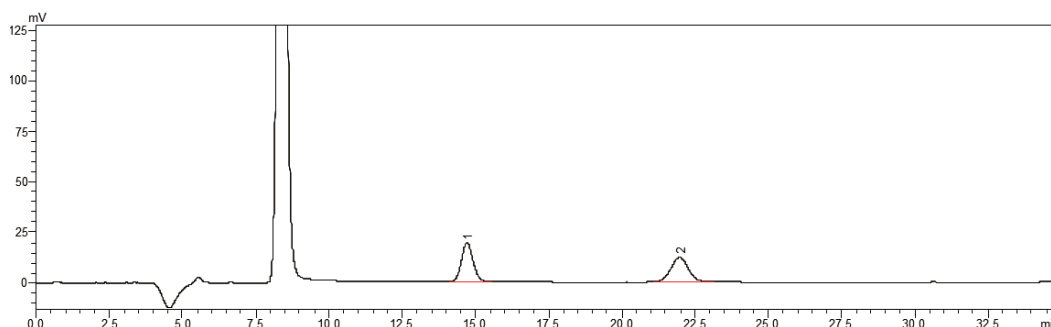


图 3 实际样品色谱

表 4 实际样品中残留溶剂浓度和加标回收率 (n=6)

加标量 (mg)	物质	平均样品浓度 (mg/m ³)	加标后平均浓度 (mg/m ³)	平均回收率 (%)	RSD (%)
0.05	硝酸雾	0.3836	0.5038	96.15	0.17
	磷酸雾	N.D.	0.1168	93.43	3.57
0.25	硝酸雾	0.3836	1.0259	102.77	0.71
	磷酸雾	N.D.	0.5828	93.24	1.57
0.50	硝酸雾	0.3836	1.6133	98.38	0.56
	磷酸雾	N.D.	1.1622	92.98	0.46

备注：1. N.D. 表示未检出。

2. 计算公式为：
$$\rho = \frac{(\rho_i - \bar{\rho}_0) \times V \times D}{V_1}$$

式中： ρ 为样品中目标化合物的质量浓度，mg/m³； ρ_i 为从标准曲线中得到样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ； $\bar{\rho}_0$ 为从标准曲线得到实验室空白中目标化合物质量浓度的平均值， $\mu\text{g/mL}$ ； V 为试样的定容体积，mL； D 为稀释倍数； V_1 为采样体积，m³。

■ 结论

本文参考生态环境部发布的《HJ XXX-20XX 固定污染源废气 硝酸雾 磷酸雾的测定 离子色谱法》（征求意见稿），使用 HIC-20AD 建立了离子色谱仪检测固定污染源废气中硝酸雾、磷酸雾的方法，方法结果表明：在 0.5~50 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内线性良好，硝酸雾和磷酸雾检出限为 0.012 mg/m³、0.013 mg/m³。1 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 2.83%，重复性良好。对样品进行加标，加标回收率为 92.98%~99.43%，18 次加标实验中相对标准偏差均小于 4%。本方法，检出限、线性、重复性等均优于标准相关要求。

岛津应用云

