

中华人民共和国国家标准

空气质量氨的测定
次氯酸钠-水杨酸分光光度法

GB/T 14679-93

Air quality—Determination of ammonia—
Sodium salicylate-sodium hypochlorite spectrophotometric method

1 适用范围

- 1.1 本标准规定了氨的次氯酸钠-水杨酸分光光度测定法。
- 1.2 本标准适用于恶臭源厂界及环境空气中氨的测定。
- 1.3 测定范围:在吸收液为 10 mL,采样体积为 10~20 L 时,测定范围为 0.008~110 mg/m³,对于高浓度样品测定前必须进行稀释。
- 1.4 最低检出限:本方法检出限为 0.1 μg/10 mL,按(2.2 L_rS_吸)计算;当样品吸收液总体积为 10 mL,采样体积为 10L 时,最低检出浓度 0.008 mg/m³。
- 1.5 干扰:有机胺浓度大于 1 mg/m³ 时不适用。

2 原理

氨被稀硫酸吸收液吸收后,生成硫酸铵。在亚硝基铁氰化钠存在下,铵离子、水杨酸和次氯酸钠反应生成蓝色化合物,根据颜色深浅,用分光光度计在 697 nm 波长处进行测定。

3 试剂

分析中所用试剂全部符合国家标准分析纯试剂;使用的水为无氨水,其制备方法见 3.1 条。

3.1 无氨水制备

按下述方法进行。

在 1 000 mL 蒸馏水中,加入浓 H₂SO₄ 0.1 mL,并在全玻蒸馏器中蒸馏,弃去前 50 mL 馏出液,收集其后馏出部分。收集的无氨水按每升 10 g 比例加入强酸性阳离子交换树脂,以利保存。

3.2 硫酸吸收液

硫酸溶液 $c(1/2H_2SO_4)=0.005$ mol/L。

3.3 水杨酸-酒石酸钾溶液

称取 10.0 g 水杨酸 [C₆H₄(OH)COOH] 置于 150 mL 烧杯中,加适量水,再加入 5 mol/L 氢氧化钠溶液 15 mL,搅拌使之完全溶解。另称取 10.0 g 酒石酸钾钠 (KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O),溶解于水,加热煮沸以除去氨,冷却后,与上述溶液合并移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释到标线,摇匀。此溶液 pH=6.0~6.5,贮于棕色瓶中,至少可以稳定一个月。

3.4 亚硝基铁氰化钠溶液

称取 0.1 g 亚硝基铁氰化钠 {Na₂[Fe(CN)₅NO] · 2H₂O},置于 10 mL 具塞比色管中,加水至标线,摇动使之溶解。临用现配。

3.5 次氯酸钠溶液

国家环境保护局 1993-09-18 批准

1994-03-15 实施

市售商品试剂,可直接用碘量法测定其有效氯含量,用酸碱滴定法测定其游离碱量。方法如下:

有效氯的测定:吸取次氯酸钠 1.00 mL,置于碘量瓶中,加水 50 mL,碘化钾 2.0 g,混匀。加 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol/L}$ 硫酸溶液 5 mL,盖好瓶塞,混匀,于暗处放置 5 min 后,用 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色,加淀粉溶液 1 mL,继续滴定至蓝色刚消失为终点。按式(1)计算有效氯:

$$\text{有效氯(Cl}\%) = \frac{c \times V \times 35.45}{1\ 000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——硫代硫酸钠溶液浓度, mol/L;

V ——滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

35.45——与 1 L 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的,以克表示的氯的质量。

游离碱的测定:吸取次氯酸钠溶液 1.00 mL,置于 150 mL 锥形瓶中,加适量水,以酚酞为指示剂,用 $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 盐酸标准溶液滴定至红色刚消失为终点。

取部分上述溶液,用氢氧化钠溶液稀释成含有效氯浓度为 0.35%、游离碱浓度为 $c(\text{NaOH}) = 0.75 \text{ mol/L}$ (以 NaOH 计) 的次氯酸钠溶液,贮于棕色滴瓶中,可稳定一周。

无商品次氯酸钠溶液时,也可自行制备。方法为:将盐酸逐滴作用于高锰酸钾,用 $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液吸收逸出的氯气,即可得到次氯酸钠溶液。其有效氯含量标定方法同上所述。

3.6 氯化铵标准贮备液

称取 0.785 5 g 氯化铵,溶解于水,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升相当于含 1 000 μg 氨。

3.7 氯化铵标准溶液

临用时,吸取氯化铵标准贮备液 5.0 mL 于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升相当于含 10.0 μg 氨。

4 仪器

4.1 空气采样泵:流量范围为 1~10 L/min;

4.2 大型气泡吸收管:10 mL;

4.3 具磨塞比色管:10 mL;

4.4 分光光度计;

4.5 双球玻管:内装有玻璃棉。

5 采样及样品保存

5.1 采样

采样系统由内装玻璃棉的双球玻管、吸收管、流量测量计和抽气泵组成,吸收瓶中装有 10 mL 吸收液,以 1~5 L/min 的流量采气 1~4 min。采样时应注意在恶臭源下风向,捕集恶臭感觉最强烈时的样品。

5.2 样品保存

应尽快分析,以防止吸收空气中的氨。若不能立即分析,需转移到具塞比色管中封好,在 2~5 $^{\circ}\text{C}$ 下存放,可存放一周。

6 分析步骤

6.1 绘制标准曲线

取七只具塞 10 mL 比色管按下表制备标准色列。

氯化铵标准色列

管号	0	1	2	3	4	5	6
氯化铵标准溶液, mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
氨含量, μg	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0

向各管中加入 1.00 mL 水杨酸-酒石酸钠溶液, 2 滴亚硝基铁氰化钠溶液, 用水稀释至 9 mL 左右, 加入 2 滴次氯酸钠溶液, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 1 h。用 1 cm 比色皿, 于波长 697 nm 处, 以水为参比, 测定吸光度。以扣除试剂空白(零浓度)的校正吸光度为纵坐标, 氨含量(μg)为横坐标, 绘标准曲线。

6.2 样品测定

取一定体积(视样品浓度而定)采完样后并用吸收液定容到 10 mL 的样品于 10 mL 具塞比色管中, 按制作标准曲线的步骤进行显色, 测定吸光度。

6.3 空白试验

用吸收液代替试样溶液, 按 6.2 条进行测定。

7 结果的表示

7.1 浓度计算

采样环境中的氨浓度 $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 用式(2)进行计算:

$$c = \frac{W}{V_n} \cdot \frac{V_s}{V_a} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: W ——测定时所取样品溶液中的氨含量, μg ;

V_n ——标准状态下的采气体积, L;

V_s ——样品溶液总体积, mL;

V_a ——测定时所取样品溶液的体积, mL。

7.2 精密度和准确度

经五个实验室分析含氨 1.44~1.50 mg/L 的统一标样, 其重复性标准偏差为 0.007 mg/L, 重复性变异系数为 5.0%; 再现性标准偏差为 0.046 mg/L, 再现性变异系数为 3.1%; 加标回收率为 104.0%~92.4%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由沈阳环境科学研究所负责起草。

本标准起草人张淑芳、赵连有。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。