

F-HZ-HJ-DQ-0116

环境空气—氨的测定—次氯酸钠—水杨酸分光光度法

1 范围

本方法规定了氨的次氯酸钠—水杨酸分光光度测定法。

本方法适用于恶臭源厂界及环境空气中氨的测定。

测定范围：在吸收液为 10mL，采样体积为 10~20L 时，测定范围为 0.008~110mg/m³，对于高浓度样品测定前必须进行稀释。

最低检出限：本方法检出限为：0.1μg/10mL，按(22L_rS_{wb} 计算)；当样品吸收液总体积为 10mL，采样体积为 10L 时，最低检出浓度 0.008mg/m³。

干扰：有机胺浓度大于 1mg/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 697nm 波长处进行测定。

3 试剂

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

3.1 无氨水制备

在 1000mL 蒸馏水中。加入浓 H₂SO₄ 0.1mL，并在全玻蒸馏器中蒸馏，弃去前 50mL 馏出液，收集其后馏出部分。收集的无氨水按每升 10g 比例加入强酸型阳离子交换树脂，以利保存。

3.2 硫酸吸收液：硫酸溶液 c(1/2H₂SO₄)=0.005mol/L。

3.3 水杨酸—酒石酸钾钠溶液

称取 10.0g 水杨酸[C₆H₄(OH)COOH]置于 150mL 烧杯中，加适量水，再加入 5mol/L 氢氧化钠溶液 15mL，搅拌使之完全溶解。另称取 10.0g 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 200mL 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 0.1g 亚硝基铁氰化钠{Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O}，置于 10mL 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

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。

有效氯的测定：吸取次氯酸钠 1.00mL，置于碘量瓶中，加水 50mL，碘化钾 2.0g，混匀。加 c(1/2H₂SO₄)=6mol/L 硫酸溶液 5mL。盖好瓶塞，混匀，于暗处放置 5min 后，用 c(Na₂S₂O₃)=0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加淀粉溶液 1mL，继续滴定至蓝色刚消失为终点。按下式计算有效氯：

$$\text{有效氯 (Cl\%)} = \frac{c \times V \times 35.45}{1000} \times 100$$

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 1L 硫代硫酸钠标准溶液[c(Na₂S₂O₃)=1.000mol/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 1.00mL。置于 150mL 锥形瓶中。加适量水，以酚酞为指示剂，用 c(HCl)=0.1mol/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: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 0.7855g 氯化铵,溶解于水,移入 250mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升相当于含 1000 μg 氨。

3.7 氯化铵标准溶液

临用时吸取氯化铵标准贮备液 5.0mL 于 500mL 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 1~10L/min;

4.2 大型气泡吸收管:10mL;

4.3 具磨塞比色管:10mL;

4.4 分光光度计;

4.5 双球玻管:内装有玻璃棉。

5 采样

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 10mL 吸收液,以 1~5L/min 的流量采气 1~4min。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 操作步骤

6.1 绘制标准曲线

取七只具塞 10mL 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 1.00mL 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 9mL 左右,加入 2 滴次氯酸钠溶液,用水稀释至标线,摇匀,放置 1h。用 1cm 比色皿,于波长 697nm 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 10mL 的样液于 10mL 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 结果计算

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

$$c = \frac{W}{V_n} \cdot \frac{V_1}{V_0}$$

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_t ——样品溶液总体积，mL；
 V_0 ——测定时所取样品溶液的体积，mL。

8 精密度和准确度

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

9 参考文献

GB/T 14679-93