

F-HZ-HJ-DQ-0117

环境空气—氨的测定—靛酚蓝分光光度法

1 范围

本方法为靛酚蓝分光光度法。10mL 吸收液中含有 1 μ g 氨应有 0.081 吸光度。

本法检出限为 0.2 μ g/10mL；若采样体积为 10L 时，最低检出浓度为 0.025mg/m³；测定范围为 10mL 样品溶液中含有 0.5~8 μ g 氨。若采样体积为 10L 时，可测浓度范围为 0.05~0.8mg/m³。

对已知的各种干扰物，本法已采取有效措施进行排除。常见的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺ 等多种离子已被柠檬酸络合，2 μ g 以上苯胺有干扰。H₂S 允许量为 30 μ g。

2 原理

空气中氨吸收在稀硫酸中，在亚硝基铁氰化钠及次氯酸钠存在下，与水杨酸生成蓝绿色靛酚蓝染料，分光光度法定量。

3 试剂

所有试剂均用无氨蒸馏水配制。配制时，室内不得有氨气。无氨水制备方法：于普通蒸馏水中，加少量的高锰酸钾至浅紫红色，再加少量氢氧化钠至呈碱性。蒸馏，取其中间蒸馏部分的水，加少量硫酸呈微酸性，再重蒸馏一次即得。

3.1 吸收液，0.005mol/L 硫酸溶液。吸取 2.8mL 硫酸加入水中，并用水稀释至 1L。临用时，再用水稀释 10 倍。

3.2 50g/L 水杨酸溶液，称取 10.0g 水杨酸 [C₆H₄(OH)COOH] 和 10.0g 柠檬酸钠 (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)，加水约 50mL，再加 55mL 2mol/L 氢氧化钠溶液，用水稀释至 200mL。此试剂稍呈黄色，室温下可稳定一个月。

3.3 10g/L 亚硝基铁氰化钠溶液，称取 1.0g 亚硝基铁氰化钠 [Na₂Fe(CN)₅·NO·2H₂O]，溶于 100mL 水中，贮存冰箱中可稳定一个月。

3.4 0.05mol/L 次氯酸钠溶液，次氯酸钠试剂（有效氯不低于 5.2%），用碘量法标定其浓度。

标定方法：称取 2g 碘化钾于 250mL 碘量瓶中，加水 50mL 溶解。再加 1.00mL 次氯酸钠试剂，加 0.5mL (1+1) 盐酸溶液，摇匀。暗处放置 3min。用硫代硫酸钠标准溶液 c(Na₂S₂O₃) = 0.1000mol/L 滴定析出的碘，至溶液呈黄色时，加入 1mL 新配制的 0.5% 淀粉溶液，呈蓝色，再继续滴定至蓝色刚刚褪去，即为终点。记录所用硫代硫酸钠标准溶液的用量 (V) mL。已知硫代硫酸钠标准溶液的浓度 c，则次氯酸钠试剂的浓度用下式计算：

$$\text{次氯酸钠试剂的浓度 (mol/L)} = \frac{c \times V}{1.00 \times 2}$$

然后，用 2mol/L 氢氧化钠溶液稀释成 0.05mol/L 的溶液。贮于冰箱中可保存两个月。

3.5 标准溶液，准确称量 0.3142g 经 105℃ 干燥 2h 的氯化铵 (NH₄Cl)。用少量水溶解，移入 100mL 容量瓶中，用吸收液稀释至刻度。此溶液 1.00mL 含 1mg 的氨。临用时，再用吸收液稀释成 1.00mL 含 1 μ g 氨的标准溶液。

4 仪器

4.1 气泡吸收管，普通型，有 10mL 刻度线。

4.2 空气采样器，流量范围 0.2~2L/min。流量稳定。使用时，用皂膜流量计校准采样系列在采样前和采样后的流量，流量误差应小于 5%。

4.3 具塞比色管，10mL。

4.4 分光光度计，用 10mm 比色皿，在波长 697nm 下，测定吸光度。

5 采样

用一个内装 10mL 吸收液的普通型气泡吸收管，以 0.5L/min 流量，采气 10L。记录采样

时的温度和大气压力。采样后，样品在室温下保存，于 24h 内分析。

6 操作步骤

6.1 标准曲线的绘制

按下表制备标准色列管。

	0	1	2	3	4	5	6
NH ₃ 标准溶液 V/mL	0	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
吸收液 V/mL	10.0	9.5	9.0	8.0	6.0	4.0	2.0
氨含量 m/μg	0	0.5	1	2	4	6	8

于标准色列各管中，加入 0.5mL 5%水杨酸溶液，再加入 0.1mL 1%亚硝基铁氰化钠溶液和 0.1mL 0.05mol/L 次氯酸钠溶液，混匀。室温下放置 1h。用 10mm 比色皿，以水作参比，在波长 697nm 下，测定各管溶液吸光度。以氨含量 (μg) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归线的斜率。以斜率倒数作为样品测定的计算因子 B_s (μg)。

6.2 样品测定

采样后，用少量水补充至采样前吸收液体积刻度。然后，按标准曲线绘制的操作步骤，测定吸光度。

在每批样品测定的同时，用未采样的吸收液，按相同的操作步骤作试剂空白测定。

如果样品溶液吸光度超过标准曲线的范围，则取部分样品溶液，用吸收液稀释再分析。计算浓度时，应乘以样品溶液的稀释倍数。

7 结果计算

$$c = \frac{(A - A_0) \cdot B_s \cdot D}{V_0}$$

式中： c ——空气中氨的浓度，mg/m³；

A ——样品溶液的吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；

B_s ——用标准溶液绘制标准曲线得到的计算因子，μg；

D ——分析时样品溶液稀释的倍数；

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积，L。

8 精密度和准确度

精密性：当氨含量为 0.1~1mg/L 时，其相对标准差为 3%~1%。准确度：流量误差不超过 5%；样品溶液中加入氨量为 1.0~7.0μg/10mL 时，其回收率为 95%~107%。

9 说明

9.1 本法采样吸收效率为 96%。

9.2 本法用水杨酸代替酚作显示剂，可克服因酚不易保存，易氧化，具有腐蚀性、毒性等缺点。水杨酸靛酚蓝法对温度要求低，显色稳定，并可使灵敏度、准确度提高。

10 参考文献

10.1 崔九思，王钦源，王汉平主编，大气污染监测方法（第二版），pp.852~857，化学工业出版社，北京，1997

附录 氨的基本性质

氨 (NH_3) 为无色气体。分子量 17.03, 有强烈的刺激气味; 沸点 -33.5 ; 熔点 -77.8 ; 对空气的相对密度 0.5962 (空气 = 1), 1L 气体在标准状况下, 质量为 0.7708g, 在室温时在 6~7 大气压下可以液化 (临界温度 132.4 , 临界压力 112.2 大气压), 也易被固化成雪状的固体, 液态氨的相对密度 (0 时) 为 0.638。氨极易溶于水、乙醇和乙醚, 当 0 时每 1L 水中能溶解 1176L, 即 907g 氨。氨的水溶液由于形成氢氧化铵而呈碱性。氨燃烧时, 其火焰稍带绿色; 与空气混合氨含量在 16.5%~26.8% (按体积) 时, 能形成爆炸性气体。氨在高温时会分解成氮和氢, 有还原作用。有催化剂存在时可被氧化成一氧化氮。

氨以游离态或以其盐的形式存在于大气中。大气中氨主要来源于自然界或人为的分解过程, 氨是含氮有机物质腐败分解的最后产物, 一般情况下, 氨和硫化氢共存。氨是化学工业的主要原料, 应用于化肥, 炼焦、塑料、石油精炼、制药等行业中。

人对氨的嗅阈为: $(0.5 \sim 1.0) \text{ mg/m}^3$, 对口、鼻粘膜及上呼吸道有很强的刺激作用, 其症状根据氨的浓度, 吸入时间以及个人感受性等而有轻重。轻度中毒表现有鼻炎、咽炎、气管炎、支气管炎。

氨的化学测定方法有: 纳氏试剂比色法、靛酚蓝比色法、亚硝酸盐比色法等。纳氏试剂比色法因操作简便, 一般多采用此法, 但此法呈色胶体不十分稳定, 易受醛类和硫化物的干扰。靛酚蓝比色法灵敏度高, 呈色较为稳定, 干扰少, 但要求操作条件严格, 蒸馏水和试剂本底值的增高是影响测定值的主要误差来源。纳氏试剂比色法和靛酚蓝比色法已推荐为公共场所空气中氨卫生检验标准方法 (国家标准报批稿)。亚硝酸盐比色法灵敏度高、干扰少, 但操作复杂, 它是以溴化物为触媒, 在碱性介质中将硫酸铵变成亚硝酸盐, 比色定量, 现采用的 65% 氨转变成亚硝酸盐的系数, 有待进一步验证。此外, 将纯铜丝在 340 的温度下能定量地将氨转化成氧化氮, 这样可用化学发光法氧化氮分析仪进行连续测定。当然, 此仪器在有氮氧化物存在时, 需考虑氧化氮干扰的排除问题。对于室内空气中氨的污染和个体接触量监测可用扩散法被动式个体监测器的方法。