

F-HZ-HJ-DQ-0119

环境空气—氨的测定—亚硝酸盐分光光度法

1 范围

方法检出限为 $0.5\mu\text{g}/5\text{mL}$ 。测定浓度范围为 5mL 样品溶液中含 $(1\sim 8)\mu\text{g}$ 氨。若采样体积为 30L 时，可测定浓度范围为 $0.06\sim 0.53\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本法干扰少，只有甲醛高达 $2\mu\text{g}$ 时产生负干扰。

2 原理

空气中氨采集在用硫酸处理过的石英砂上，形成硫酸盐，用水将铵盐淋洗下来，以溴化物做催化剂，用次氯酸钠将其氧化成亚硝酸盐，剩余的氧化剂用亚砷酸钠破坏之，再用盐酸萘乙二胺法测定亚硝酸盐，根据亚硝酸盐的量换算成氨的量。

3 试剂

所有试剂均用无氨水、无亚硝酸根水配制，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。

无亚硝酸根水检验方法：所用的水以不使吸收液呈淡红色为合格。

3.1 0.05mol/L 硫酸溶液：吸取 2.8mL 硫酸加入水中，并用水稀释至 1L 。

3.2 碱性溴化钠溶液：称取 160g 氢氧化钠和 8g 溴化钠溶于 1L 水中，加热浓缩至 600mL ，以驱除试剂中所含的氨，冷却后加水稀释至 1L 。贮存于塑料瓶中备用。

3.3 1mol/L 次氯酸钠溶液：没有次氯酸钠 (NaClO) 试剂时，也可用发生的氯气通入 200g/L 氢氧化钠溶液中来制备次氯酸钠溶液。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 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000\text{mol/L}$ 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：

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

此试剂不稳定，放在冰箱中保存备用。每周重新标定，使用时用水稀释成 1mol/L 次氯酸钠溶液。

3.4 碱性氧化剂：量取 5mL 1mol/L 次氯酸钠溶液和 95mL 碱性溴化钠溶液相混合。此溶液不稳定，临用现配。

3.5 0.2mol/L 亚砷酸钠溶液：称量 13g 亚砷酸钠 (NaAsO_2) 溶于热水中，并稀释至 500mL 。如有沉淀物，再用定量滤纸过滤。所用滤纸事先需用水冲洗至无 NH_4^+ 和无 NO_2^- 反应。

3.6 0.25mol/L 氢氧化钠溶液。

3.7 显色剂：称量 10g 氨基苯磺酸和 126g 柠檬酸及 0.5g 盐酸萘乙二胺溶于 740mL 2.5mol/L 硫酸溶液中，再加水稀释至 1L 。贮存于棕色瓶中，放在冰箱中保存。

3.8 石英砂：取 $40\sim 50$ 目石英砂用 $5\%\sim 10\%$ 硫酸溶液浸泡过夜，用水洗至无 NH_4^+ 和 NO_2^- ，然后再用 $5\%\sim 10\%$ 的硫酸溶液浸湿，于 60°C 烘干后，装瓶备用。

3.9 标准溶液：准确称量 0.3900g 经 80°C 干燥 2h 的硫酸铵 (NH_4)₂SO₄，用少量水溶解，移入 1L 容量瓶中，并加水稀释至刻度。此溶液 1.00mL 含 0.1mg 的氨。此液中加入 1mL 三氯甲烷，应避光保存。临用时，用 0.05mol/L 硫酸溶液稀释成 1.00mL 含 $2\mu\text{g}$ 氨的标准溶液。

3.10 亚硝酸钠标准溶液：准确称量 0.1500g 干燥的亚硝酸钠 (优级纯)，用少量水溶解，移入 1L 容量瓶中，并加水至刻度。此溶液 1mL 含 0.1mg NO_2^- 。放于冰箱中可保存一个月。使

用时，用 0.05mol/L 硫酸溶液稀释成 1mL 含 2 μ g NO₂⁻的标准溶液。

4 仪器

所用玻璃仪器洗净后，需再用无氨水和无亚硝酸根的水清洗至少 6 次。

4.1 采样管，见图 1。

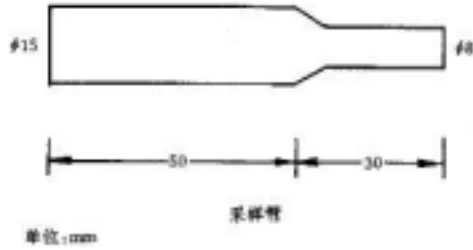


图 1 采样管

4.2 空气采样器：流量范围 0.5 ~ 5L/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 25mL。

4.4 分光光度计，用 10mm 比色皿，在波长 545nm 下，测定吸光度。

5 采样

采样管中装入 2 ~ 3g 处理过的石英砂，两端用已处理过的无 NH₄⁺和 NO₂⁻的玻璃棉塞紧，以 3L/min 的流量采气 30L。记录采样时的温度和大气压力。

6 操作步骤

6.1 标准曲线的绘制

分别制备氨和亚硝酸根的标准色列曲线。

6.1.1 绘制氨的标准曲线

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 氨标准溶液 V/mL | 0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 |
| 0.05mol/L 硫酸溶液 V/mL | 5.0 | 4.5 | 4.0 | 3.0 | 2.0 | 1.0 |
| 氨含量 m/ μ g | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |

各管加入 2mL 0.25mol/L 氢氧化钠溶液，2.5mL 碱性氧化剂，摇匀，避光反应 20min，加 0.5mL 0.2mol/L 亚砷酸钠溶液，摇匀。放置 3min 后，加 2.5mL 显色剂，摇匀，放置 10min。用 10mm 比色皿，以水作参比，在波长 545nm 下，测定各管溶液吸光度。以氨含量 (μ g) 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 (μ g)。

6.1.2 绘制亚硝酸根的标准曲线

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| NO ₂ ⁻ 标准溶液 V/mL | 0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 |
| 0.05mol/L 硫酸溶液 V/mL | 5.0 | 4.5 | 4.0 | 3.0 | 2.0 | 1.0 |
| 亚硝酸根含量 m/ μ g | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |

各管加入 2mL 0.25mol/L 氢氧化钠溶液，0.5mL 0.2mol/L 亚砷酸钠溶液，摇匀，加 2.5mL 碱性氧化剂，摇匀，放置 3min。加 2.5mL 显色剂，摇匀，放置 10min。用 10mm 比色皿，以水作参比，在波长 545nm 下，测定各管溶液吸光度。以亚硝酸根含量 (μ g) 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，将采样管插在抽滤瓶上，用水淋洗石英砂 3~4 次，收集淋洗液 10mL。将淋洗液分成二等份，一份按绘制氨的标准曲线的操作步骤，测定氨的含量 A (μg)；另一份按绘制亚硝酸根的标准曲线的操作步骤，测定亚硝酸根的含量 B (μg)

在每批样品测定的同时，用未经采样的采样管接相同操作步骤作试剂空白测定。

7 结果计算

$$c = \frac{2 \cdot (A - B \cdot 0.24)}{V_0}$$

式中： c ——空气中氨的浓度， mg/m^3 ；

A ——氨含量， μg ；

B ——亚硝酸根含量， μg ；

0.24——为亚硝酸根换算的系数。即 $(17/46) \cdot 0.65 = 0.24$ ，式中 17 和 46 分别为氨和亚硝酸根的分子量。0.65 为氨氧化成亚硝酸根的效率；

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积，L。

8 说明

8.1 此法测定值为气态氨和尘粒中铵盐的总量。如在采样系统前加一过滤器，可以做到分别测定。

8.2 硫酸处理的石英砂采样管的采样效率，一个管可达 99% 以上。

8.3 本法虽然较灵敏，但是操作较复杂，要求也较严，配制溶液所用试剂、蒸馏水等都不应含有氨和亚硝酸离子。

8.4 氧化剂用量的影响见图 2，说明加入 2~2.5mL 碱性氧化剂已经足够，此时吸光值最高。

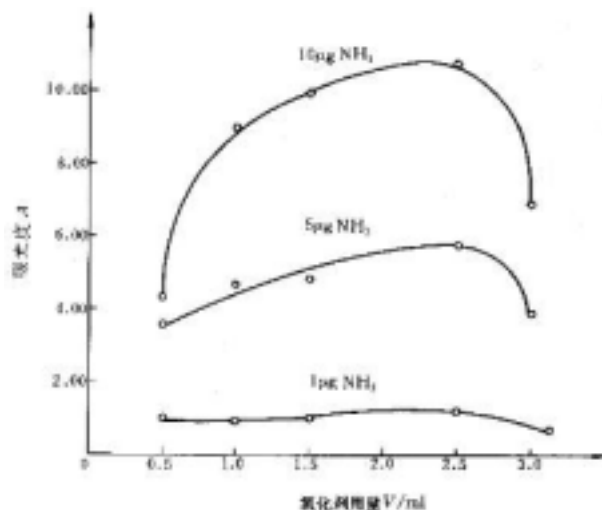


图 2 氧化剂用量的影响

8.5 本法标准曲线见图 3，在 0~8µg NH₃/5mL 范围是直线关系。

9 参考文献

9.1 崔九思，王钦源，王汉平主编，大气污染监测方法（第二版），pp.864~869，化学工业出版社，北京，1997

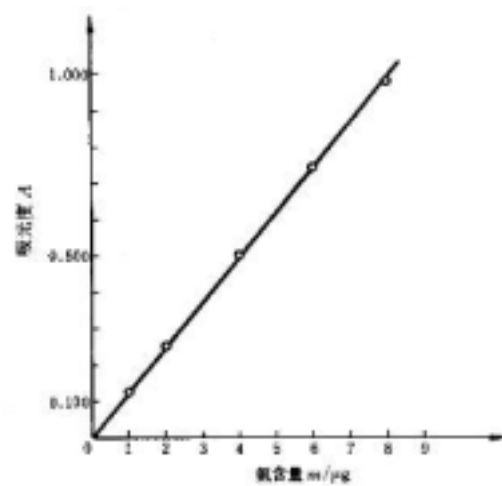


图 3 氨的标准曲线