

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 534-2009

代替 GB/T14679-93

环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法

Ambient air—Determination of ammonia—

Sodium hypochlorite - salicylic acid spectrophotometry

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-12-31 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰及消除.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	4
9 准确度和精密度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	5
附录 A（规范性附录）次氯酸钠溶液的制备方法及其有效氯浓度和游离碱浓度的标定	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范氨的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中氨的次氯酸钠-水杨酸分光光度法。

本标准对《空气质量 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(GB/T14679-93)进行修订。

本标准首次发布于 1993 年，原标准起草单位是沈阳环境科学研究所。本次为首次修订。本次修订的主要内容如下：

- 增加了环境空气的采样方式。
- 明确了方法的检出限和测定下限。
- 增加了采样全程空白。
- 合并了计算公式。
- 增加了规范性附录。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1993 年 10 月 27 日批准、发布的国家环境保护标准《空气质量 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(GB/T 14679-93) 废止。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2009 年 12 月 31 日批准。

本标准自 2010 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中氨的次氯酸钠-水杨酸分光光度法。

本标准适用于环境空气中氨的测定，也适用于恶臭源厂界空气中氨的测定。

本标准的方法检出限为 $0.1\mu\text{g}/10\text{mL}$ 吸收液。当吸收液总体积为 10mL ，以 $1.0\text{L}/\text{min}$ 的流量，采样体积为 $1\text{L}\sim 4\text{L}$ 时，氨的检出限为 $0.025\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定上限为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 。当吸收液总体积为 10mL ，采样体积为 25L 时，氨的检出限为 $0.004\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.016\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2 方法原理

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络合物，在波长 697nm 处测定吸光度。吸光度与氨的含量成正比，根据吸光度计算氨的含量。

3 干扰及消除

有机胺浓度大于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 时对测定有干扰，不适用于本标准。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为按 4.1 制备的水，使用经过检定的容量器皿和量器。

4.1 无氨水，在无氨环境中用下述方法之一制备（无氨水的检查见 10.1）。

4.1.1 离子交换法

将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在磨口玻璃瓶中。每升流出液中加 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

4.1.2 蒸馏法

在 1000mL 蒸馏水中加入 0.1mL 硫酸（4.2），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏。弃去前 50mL 馏出液，然后将约 800mL 馏出液收集在磨口玻璃瓶中。每升收集的馏出液中加入 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

4.1.3 纯水器法

用市售纯水器直接制备。

4.2 硫酸, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/mL}$ 。

4.3 硫酸吸收液, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=0.005\text{mol/L}$ 。

量取 2.7mL 硫酸 (4.2) 加入水中, 并稀释至 1L, 配得 0.1mol/L 的贮备液。临用时再稀释 20 倍。

4.4 水杨酸-酒石酸钾钠溶液

称取 10.0g 水杨酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$ 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 ($\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 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, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液 pH 为 6.0~6.5, 在 2℃~5℃于棕色瓶中可以稳定一个月。

4.5 亚硝基铁氰化钠溶液, $\rho=10\text{g/L}$ 。

称取 0.1g 亚硝基铁氰化钠 $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, 置于 10mL 具塞比色管中, 加水使之溶解, 定容至标线, 临用现配。

4.6 次氯酸钠

可购买商品试剂, 亦可以自己制备, 详细的制备方法见附录 A.1。

存放于塑料瓶中的次氯酸钠溶液 (原液), 每次使用前应标定其有效氯浓度和游离碱浓度 (以 NaOH 计), 标定方法详见附录 A.2 和附录 A.3。

4.7 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH})=2\text{mol/L}$ 。

称取 8.0g 氢氧化钠, 溶解于 100mL 水中。

4.8 次氯酸钠使用液, $\rho(\text{有效氯})=3.5\text{g/L}$, $c(\text{游离碱})=0.75\text{mol/L}$ 。

取适量经标定的次氯酸钠 (4.6), 用水和 2mol/L 氢氧化钠溶液 (4.7) 稀释成含有效氯浓度为 3.5g/L, 游离碱浓度为 0.75mol/L (以 NaOH 计) 的次氯酸钠使用液 (根据标定结果计算需要的稀释倍数或需要补加的氢氧化钠的体积), 存放于棕色滴瓶内。本试剂可稳定一周。

4.9 氯化铵标准贮备液, $\rho=1000\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.7855g 氯化铵 (NH_4Cl , 优级纯, 在 100℃~105℃干燥 2h) 溶解于水, 移入 250mL 容量瓶中, 用水稀释到标线, 可在 2℃~5℃保存 1 个月。

4.10 氯化铵标准使用液, $\rho=10\mu\text{g/mL}$ 。

吸取氯化铵标准贮备液 (4.9) 5.0mL, 于 500mL 容量瓶中, 用水稀释到标线, 现配现用。

5 仪器和设备

5.1 气体采样泵：流量范围为 0.1L/min~1.0L/min。

5.2 大型气泡式吸收管：10mL。

5.3 具塞比色管：10mL。

5.4 分光光度计：配 10mm 光程比色皿。

5.5 干燥管：内装变色硅胶或玻璃棉。

6 样品

6.1 采样管的准备

应选择气密性好、阻力和吸收效率合格的吸收管清洗干净并烘干备用。在采样前装入吸收液并密封避光保存。

6.2 样品采集

采样系统由干燥管（5.5）、吸收管和气体采样泵组成，吸收管中装有 10mL 吸收液（4.3）。采样时应带采样全程空白采样管。

恶臭源厂界采样：以 1.0L/min 的流量，采气 1L~4L，采样时注意恶臭源下风向，捕集恶臭感觉强烈时的样品。

环境空气采样：以 0.5L/min~1.0L/min 的流量，采气至少 45 分钟。

6.3 样品保存

采样后应尽快分析，以防止吸收空气中的氨。若不能立即分析，2℃~5℃可保存 7 天。

7 分析步骤

7.1 绘制标准曲线

取 7 支具塞 10mL 比色管，按表 1 制备标准系列。

表 1 标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液（4.10），mL	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
氨含量，μg	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0

各管用水稀释至 10mL，分别加入 1.00mL 水杨酸-酒石酸钾钠溶液（4.4），2 滴亚硝基铁氰化钠溶液（4.5），2 滴次氯酸钠使用液（4.8），摇匀，放置 1h。用 10mm 比色皿，于波长 697nm 处，以水为参比，测定吸光度。以扣除试剂空白的吸光度为纵坐标，氨含量（μg）

为横坐标，绘制标准曲线。

7.2 样品测定

采样后补加适量水，将样品溶液定容至 10mL。准确吸取一定量样品溶液（吸取量视样品浓度而定）于 10mL 比色管中，用吸收液（4.3）稀释至 10mL，加入 1.0mL 水杨酸-酒石酸钾钠溶液（4.4），2 滴亚硝基铁氰化钠溶液（4.5），2 滴次氯酸钠使用液（4.8），摇匀，放置 1h。用 10mm 比色皿，于波长 697nm 处，以水为参比，测定吸光度。

7.3 空白实验

7.3.1 吸收液空白：用与样品同批配制的吸收液代替样品，按照 7.2 测定吸光度。

7.3.2 采样全程空白：即在采样管中加入与样品同批配制的相应体积的吸收液，带到采样现场、未经采样的吸收液，按照 7.2 测定吸光度。

8 结果计算

氨的含量由式（1）计算：

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{(A - A_0 - a) \times V_s}{b \times V_{nd} \times V_0} \quad (1)$$

式中： ρ_{NH_3} ——氨含量， mg/m^3 ；

A——样品溶液的吸光度；

A_0 ——与样品同批配制的吸收液空白的吸光度；

a——校准曲线截距；

b——校准曲线斜率；

V_s ——样品溶液的总体积，mL；

V_0 ——分析时所取样品溶液的体积，mL；

V_{nd} ——所采气样标准体积（101.325kPa，273K），L；

其中气样标准体积 V_{nd} 按式（2）计算：

$$V_{nd} = \frac{V \times P \times 273}{101.325 \times (273 + t)} \quad (2)$$

式中：V——采样体积，L；

P——采样时大气压，kPa；

t——采样温度，℃。

9 准确度和精密度

经五个实验室分析含氮 1.44mg/L~1.50mg/L 的统一标样,重复性限 0.007mg/L,变异系数 5.0%;再现性限 0.046mg/L,变异系数 3.1%;加标回收率为 104%~92.4%。

10 质量保证和质量控制

10.1 无氨水的检查

以水代替样品按照 7.2 测定吸光度,空白吸光度值应不超过 0.030 (10mm 比色皿),否则检查水和试剂的纯度。

10.2 采样全程空白

用于检查样品采集、运输、贮存过程中样品是否被污染。如果采样全程空白明显高于同批配制的吸收液空白,则同批次采集的样品作废。

10.3 采样泵的正确使用

开启采样泵前,确认采样系统的连接正确,采样泵的进气口端通过干燥管或缓冲管与采样管的出气口相连,如果接反会导致酸性吸收液倒吸,污染和损坏仪器。万一出现倒吸的情况,应及时将流量计拆下来,用酒精清洗、干燥,并重新安装,经流量校准合格后方可继续使用。

10.4 防止采样管被污染

为避免采样管中的吸收液被污染,运输和贮存过程中勿将采样管倾斜或倒置,并及时更换采样管的密封接头。

附录 A
(规范性附录)

次氯酸钠溶液的制备方法及其有效氯浓度和游离碱浓度的标定

A.1 次氯酸钠溶液的制备方法

将盐酸 ($\rho=1.19\text{g/L}$) 逐滴作用于高锰酸钾固体, 将逸出的氯气导入 2mol/L 氢氧化钠吸收液中吸收, 生成淡草绿色的次氯酸钠溶液, 存放于塑料瓶中。因该溶液不稳定, 使用前应标定其有效氯浓度。

A.2 次氯酸钠溶液中有效氯含量的测定

吸取 10.0mL 次氯酸钠 (4.6) 于 100mL 容量瓶中, 加水稀释至标线, 混匀。移取 10.0mL 稀释后的次氯酸钠溶液于 250mL 碘量瓶中, 加入蒸馏水 40mL , 碘化钾 2.0g , 混匀。再加入 6mol/L 硫酸溶液 5mL , 密塞, 混匀。置暗处 5min 后, 用 0.10mol/L 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入约 1mL 淀粉指示剂, 继续滴至蓝色消失为止。其有效氯浓度按 (A1) 计算:

$$\text{有效氯 (g/L, 以 Cl}_2\text{ 计)} = \frac{c \times V \times 35.46}{10.0} \times \frac{100}{10} \quad (\text{A1})$$

式中: c ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L ;
 V ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL 。

35.46——有效氯的摩尔质量 ($\text{Cl}_2/2$), g/mol 。

A.3 次氯酸钠溶液中游离碱 (以 NaOH 计) 的测定

A.3.1 盐酸溶液的标定

碳酸钠标准溶液: $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.1000\text{mol/L}$ 。称取经 180°C 干燥 2h 的无水碳酸钠 2.6500g , 溶于新煮沸放冷的水中, 移入 500mL 容量瓶中, 稀释至标线。

甲基红指示剂: $\rho=0.5\text{g/L}$ 。称取 50mg 甲基红溶于 100mL 乙醇 ($\rho=0.79\text{g/mL}$) 中。

盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.10\text{mol/L}$ 。取 8.5mL 盐酸 ($\rho=1.19\text{g/L}$) 于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。标定方法: 移取 25.00mL 碳酸钠标准溶液于 150mL 锥形瓶中, 加 25mL 水和 1 滴甲基红指示剂, 用盐酸标准滴定溶液滴定至淡红色为止。用公式 (A2) 计算盐酸的浓度:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{A2})$$

式中: c ——盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L ;
 c_1 ——碳酸钠标准溶液的浓度, mol/L ;
 V_1 ——碳酸钠标准溶液的体积, mL ;
 V_2 ——盐酸标准滴定溶液的体积, mL 。

A.3.2 次氯酸钠溶液中游离碱 (以 NaOH 计) 的测定

吸取次氯酸钠 (4.6) 1.0mL 于 150mL 锥形瓶中, 加 20mL 水, 以酚酞作指示剂, 用 0.10mol/L 盐酸标准滴定溶液滴定至红色完全消失为止。如果终点的颜色变化不明显, 可在滴定后的溶液中加入 1 滴酚酞指示剂, 若颜色仍显红色, 则需继续用盐酸标准滴定溶液滴至无色。

$$\text{游离碱的浓度 (mol/L, 以 NaOH 计)} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V}$$

式中: C_{HCl} ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L ;

V_{HCl} ——滴定时消耗的盐酸溶液的体积, mL ;

V ——滴定时吸取的次氯酸钠溶液的体积, mL 。