

ICS 07. 060
A 47
备案号: 45932—2014



中华人民共和国气象行业标准

QX/T 217—2013

大气中氨(铵)测定 靛酚蓝分光光度法

Determination of ammonia and ammonium in ambient air with indophenol
blue spectrophotometry

2013-12-22 发布

2014-05-01 实施

中 国 气 象 局 发 布

中华人民共和国
气象行业标准
大气中氨(铵)测定 靛酚蓝分光光度法
QX/T 217—2013

*

气象出版社出版发行
北京市海淀区中关村南大街46号
邮政编码:100081
网址:<http://www.cmp.cma.gov.cn>
发行部:010-68409198
北京中新伟业印刷有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本:880×1230 1/16 印张:1 字数:30千字
2014年11月第一版 2014年11月第一次印刷

*

书号:135029-5656 定价:10.00元

如有印装差错 由本社发行部调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68406301

目 次

前言	Ⅲ
引言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 采样	3
8 分析步骤	3
9 方法特性	5
10 质量保证与质量控制方法	5
参考文献	7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国气候与气候变化标准化技术委员会大气成分观测预报预警服务分技术委员会(SAC/TC 540/SC1)提出并归口。

本标准起草单位:上海市气象局。

本标准主要起草人:耿福海、李玉清、方晨、金亮。

引 言

氨(铵)以游离态氨气或颗粒态铵盐的形式存于大气中,是大气中重要的微量成分。为规范大气中氨(铵)的观测,特制定本标准。

大气中氨(铵)测定 靛酚蓝分光光度法

1 范围

本标准规定了靛酚蓝分光光度法测定大气中氨(铵)的方法原理、试剂和材料、采样、分析步骤、方法特性,以及质量保证与质量控制方法等内容。

本标准适用于大气中氨(铵)浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 18204.25—2000 公共场所空气中氨测定方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

试剂空白值 reagent blank value

配制的吸收液进行显色反应后的背景响应值。

3.2

现场空白值 field blank value

用于反映运输过程、现场环境等因素对吸收液造成影响的现场吸收液的背景响应值。

4 方法原理

空气通入稀硫酸溶液时,大气中的氨(铵)会被稀硫酸吸收,在亚硝基铁氰化钠及次氯酸钠的作用下,与水杨酸生成蓝绿色靛酚蓝染料。在波长 697.5 nm 下,以水作参比,用分光光度计进行比色定量。

5 试剂和材料

5.1 基本要求

本法所用的试剂应为分析纯,水应为无氨蒸馏水,按 GB/T 18204.25—2000 附录 A 制备。溶液配制温度一般为 15 °C~25 °C。

5.2 吸收原液

量取 2.8 mL 浓硫酸(98 %)加入水中,并稀释至 1 L,浓度为 0.05 mol/L。密封置阴凉处保存。

5.3 吸收液

采样前,将吸收原液稀释 10 倍使用,浓度为 0.005 mol/L。

5.4 水杨酸溶液

称取 10.0 g 水杨酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$ 和 10.0 g 柠檬酸钠 $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,加水约 50 mL,再加 55 mL 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH})=2 \text{ mol/L}]$,用水稀释至 200 mL,浓度为 50 g/L。此试剂稍有黄色,贮于冰箱中,冰箱温度以 $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜,保存期不应超过 1 个月。

5.5 亚硝基铁氰化钠溶液

称取 1.0 g 亚硝基铁氰化钠 $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,溶于 100 mL 水中,此时浓度为 10 g/L。将溶液置冰箱中保存,冰箱温度以 $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜,保存期不应超过 1 个月。

5.6 次氯酸钠溶液

量取 1 mL 次氯酸钠试剂原液(有效氯不低于 5.2%),按 GB/T 18204.25—2000 附录 B 标定方法标定其浓度,然后用氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH})=2 \text{ mol/L}]$ 稀释成浓度为 0.05 mol/L 的溶液。将此溶液用棕色瓶避光保存于冰箱中,冰箱温度以 $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜,保存期不应超过 2 个月。

5.7 氨标准溶液

5.7.1 氨标准贮备液

称取 0.3142 g 经 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 1 h 的氯化铵 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$,用少量水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用吸收液稀释至刻度,此溶液浓度为 1.00 g/L;或购买可溯源到国家级标准的氨标准溶液。将此液在 $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存,保存期不应超过 3 个月。

5.7.2 氨标准工作液

临时用时,将氨标准贮备液用吸收液稀释 1000 倍。此溶液浓度为 1.00 mg/L。

6 仪器和设备

6.1 吸收管

选用 GB/T 18204.25—2000 中 4.1 规定的大型气泡吸收管或棕色玻板吸收管(见图 1)。

6.2 空气采样器

要求采样流量范围为 $0 \text{ L/min}\sim 1.5 \text{ L/min}$,流量稳定可调。采样前和采样后应用经计量检定合格的一级皂膜流量计校准空气采样器流量,误差应小于 5%。

6.3 具塞比色管或容量瓶

具有 10 mL 刻线的具塞比色管或容量瓶。

6.4 分光光度计

选用的可见光分光光度计,应经计量检定合格。可见光分光光度计出光狭缝应小于 20 nm,并配有 1 cm 比色皿。选用 697.5 nm 作为氨(铵)的测量波长。

单位为毫米

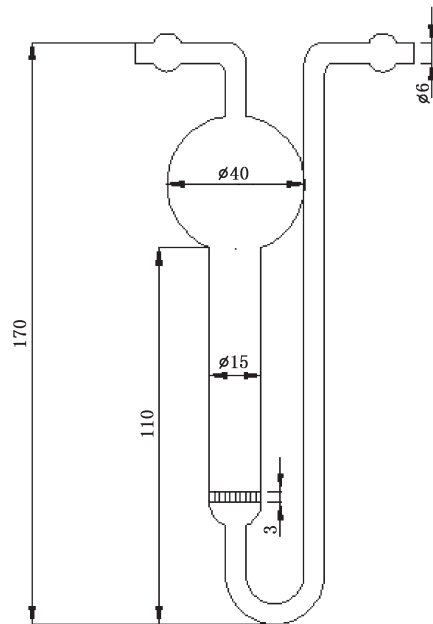


图1 棕色玻板吸收管

7 采样

7.1 采样方法

将吸收管内装 10 mL 吸收液, 设定采样流量为 0.5 L/min~0.8 L/min, 采样时间 30 min~45 min, 采集气体体积应为 15 L~36 L。记录采样时间和采样流量, 以及采样开始和结束时的温度和大气压力。采集好的样品应立即密封, 冷藏于冰箱中, 冷藏温度以 2 °C~5 °C 为宜。样品应在 24 h 内分析。

为获取小时平均浓度应连续进行采样, 采样时间为 45 min。

7.2 现场空白检验

每个采样点每次进行采样时, 应随机抽取三个采样管作为预留管不采样, 并与样品在相同条件下进行保存和运输。实验室对预留管进行分析测定, 所得到的平均值为现场空白值。

8 分析步骤

8.1 标准工作曲线绘制

8.1.1 按表 1 要求将氨标准工作液及吸收液移入 10 mL 具塞比色管或容量瓶中, 制备氨标准系列溶液管。其中管 1 及管 6 各制备 2 个。

8.1.2 各管中加入 0.50 mL 水杨酸溶液, 再加入 0.10 mL 亚硝基铁氰化钠溶液和 0.10 mL 次氯酸钠溶液, 混匀, 在 25 °C 室温下放置 1 h。再用 1 cm 比色皿, 在波长 697.5 nm 下, 以水作参比, 用分光光度计进行比色, 测定各管溶液的吸光度。1 号管及 6 号管进行平行测定。

表 1 氨标准系列溶液

管号	0	1	2	3	4	5	6
氨标准工作液 mL	0	0.40	0.60	1.00	2.00	5.00	7.00
吸收液 mL	10.00	9.60	9.40	9.00	8.00	5.00	3.00
各管中氨的含量 μg	0	0.40	0.60	1.00	2.00	5.00	7.00

8.1.3 以氨含量(μg)为横坐标,以扣除试剂空白的吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线,并计算标准工作曲线的斜率、截距,得出回归方程(1)。

$$Y = bx + a \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- Y —— 标准溶液的吸光度;
- x —— 氨含量,单位为微克(μg);
- a —— 方程截距;
- b —— 方程斜率。

8.2 样品的测定

8.2.1 在每批样品测定同时,用 10 mL 保留在实验室的吸收液作试剂空白实验,测定试剂空白的吸光度 A_0 。

8.2.2 每批样品应采用可溯源到国家级标准的氨标准样品进行单点校正。将此标准样品按 5.7 要求配置成浓度为 1.00 mg/L 的标准校验溶液,吸取该溶液 2.00 mL 按 8.1.2 测定吸光度,计算此标准样品浓度并记录。

8.2.3 采样后,将三个现场空白检验管及采样管中的样品溶液全部移入洗涤干净并晾干的具塞比色管中,用少量吸收液洗涤采样管,合并入具塞比色管中使总体积为 10 mL,再按 8.1.2 测定样品的吸光度 A 。

8.2.4 如果样品溶液吸光度超过标准工作曲线线性范围,应用试剂空白溶液稀释样品显色液后再分析。

8.3 结果计算

8.3.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下的采样体积:

$$V_0 = V_t \times \frac{T_0}{273 + t} \times \frac{P}{P_0} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V_0 —— 标准状态下的采样体积,单位为升(L);
- V_t —— 采样体积,为采样流量与采样时间的乘积,单位为升(L);
- T_0 —— 标准状态下的绝对温度,为 273 K;
- P_0 —— 标准状态下的大气压力,为 101.3 kPa;
- P —— 采样时的大气压力,单位为千帕(kPa),取采样开始和结束时的大气压力的平均值;
- t —— 采样时的空气温度,单位为摄氏度(°C),取采样开始和结束时的空气温度的平均值。

8.3.2 大气中氨的浓度按式(3)计算:

$$C = \frac{(A - A_0)B_s}{V_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

C ——大气中氨浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度;

B_s ——计算因子,由斜率的倒数($1/b$)计算,表示每吸光度含有的 μg 值;

V_0 ——标准状态下的采样体积,单位为升(L)。

9 方法特性

9.1 灵敏度

10 mL 吸收液中含有 1 μg 氨时,本方法灵敏度应为 11.9048 μg /吸光度~12.8205 μg /吸光度。

9.2 最低检出限

10 mL 吸收液可检出不少于 0.034 μg 的氨。

9.3 测定范围

当采样体积为 30 L 时,可测浓度范围为 0.013 mg/m^3 ~0.233 mg/m^3 。

9.4 方法重现性

10 mL 吸收液中含有 0.796 μg ~5.572 μg 氨时,重复测定 7 次的相对标准偏差应小于 2.24 %。

10 质量保证与质量控制方法

10.1 样品采集的质量保证

10.1.1 气密性检查

采样前应对大气采样器的采样系统气密性进行检查,不得漏气。

10.1.2 流量校准

采样前和采样后要用经计量检定合格的一级皂膜流量计校准采样器采样流量,取两次校准的平均值作为采样流量的实际值。两次校准的误差应小于 5%。

10.1.3 采样效率

现场用双管串连采样,氨含量范围在标准工作曲线线性范围内,采样效率应达到 90 % 以上。

10.2 实验室样品分析质量控制

10.2.1 标准溶液

10.2.1.1 配制标准溶液应采用基准试剂。用称量法称量基准试剂时,应准确称至 0.1 mg,配制标准溶液应使用 A 级容量瓶定容。

10.2.1.2 次氯酸钠溶液必须经过标定,取平行标定结果平均值作为标定值。平行标定结果相对偏差的绝对值应小于 2%,否则需重新标定。

10.2.1.3 标准溶液需分装使用,以避免污染。

10.2.2 现场空白检验

进行现场采样时,应同时作现场空白检验。样品分析时测得的现场空白值与标准工作曲线的零浓度值即试剂空白值进行比较,相对偏差应不大于 50%。若现场空白值超过此控制范围,则这批样品作废,重新进行现场采样。

10.2.3 加标回收率

当出现严重大气污染时应进行样品加标回收率的测定,以排除外界干扰。10 mL 样品溶液中加入 0.796 μg 氨时,平均加标回收率应为 95%~105%。

10.2.4 单点校正

进行单点校正时,标准样品测定值相对误差的绝对值应小于 5%。

10.2.5 标准工作曲线

10.2.5.1 绘制校准工作曲线时,至少要六个浓度点(包括零浓度点)。标准工作曲线的相关系数应大于 0.999,且截距与斜率比值的绝对值应小于 0.05,否则应重新绘制标准工作曲线。

10.2.5.2 标准工作曲线须一个月绘制一次。更换试剂时,应重新绘制标准工作曲线。

参 考 文 献

- [1] GB 50325—2010 民用建筑工程室内环境污染控制规范
- [2] 崔九思,王钦源,王汉平等. 大气污染监测方法(第2版)[M]. 北京:化学工业出版社,1997
- [3] 国家环境保护总局,空气和废气监测分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法等(第4版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2003
- [4] 王庚辰等. 气象和大气环境要素观测与分析[M]. 北京:中国标准出版社,2000
- [5] 中国室内装饰协会室内环境监测中心,中国标准出版社第二编辑室. 室内环境质量及检测标准汇编[G]. 北京:中国标准出版社,2003
-