

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 533-2009

代替 GB/T14668-93

环境空气和废气 氨的测定

纳氏试剂分光光度法

Air and exhaust gas — Determination of ammonia —

Nessler's reagent 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

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和工业废气中氨的纳氏试剂分光光度法。

本标准对《空气质量 氨的测定 纳氏试剂比色法》(GB/T14668-93)进行修订。

本标准首次发布于1993年，原标准起草单位是上海市环境保护监测中心。本次为首次修订。本次修订的主要内容如下：

——增加了警告。

——增加了吸收液体积为10mL的采样方式及其检出限。

——增加了质量保证和质量控制条款，其中包括：无氨水的检查、采样全程空白、试剂配制和采样的注意事项等。

——合并了结果的计算公式。

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 纳氏试剂比色法》(GB/T14668-93)废止。

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。

环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法

警告：二氯化汞（ HgCl_2 ）和碘化汞（ HgI_2 ）均为剧毒物质，避免经皮肤和口腔接触。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和工业废气中氨的纳氏试剂分光光度法。

本标准适用于环境空气中氨的测定，也适用于制药、化工、炼焦等工业行业废气中氨的测定。

本标准的方法检出限为 $0.5\mu\text{g}/10\text{mL}$ 吸收液。当吸收液体积为 50mL ，采气 10L 时，氨的检出限为 $0.25\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定上限 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。当吸收液体积为 10mL ，采气 45L 时，氨的检出限为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限 $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定上限 $0.88\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2 方法原理

用稀硫酸溶液吸收空气中的氨，生成的铵离子与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物的吸光度与氨的含量成正比，在 420nm 波长处测量吸光度，根据吸光度计算空气中氨的含量。

3 干扰及消除

样品中含有三价铁等金属离子、硫化物和有机物时干扰测定，可通过下列方法消除：

3.1 三价铁等金属离子

分析时加入 0.50mL 酒石酸钾钠溶液（4.6）络合掩蔽，可消除三价铁等金属离子的干扰。

3.2 硫化物

若样品因产生异色而引起干扰（如硫化物存在时为绿色）时，可在样品溶液中加入稀盐酸去除干扰。

3.3 有机物

某些有机物质（如甲醛）生成沉淀干扰测定，可在比色前用 0.1mol/L 的盐酸溶液（4.7）将吸收液酸化到 pH 不大于 2 后煮沸除之。

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的分析纯化学试剂，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 盐酸， $\rho(\text{HCl})=1.18\text{g/mL}$ 。

4.4 硫酸吸收液， $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01\text{mol/L}$ 。

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 10 倍。

4.5 纳氏试剂

称取 12g 氢氧化钠（NaOH）溶于 60mL 水中，冷却；

称取 1.7g 二氯化汞（ HgCl_2 ）溶解在 30mL 水中；

称取 3.5g 碘化钾（KI）于 10mL 水中，在搅拌下将上述二氯化汞溶液慢慢加入碘化钾溶液中，直至形成的红色沉淀不再溶解为止；

在搅拌下，将冷却至室温的氢氧化钠溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中，再加入剩余的二氯化汞溶液，混匀后于暗处静置 24h，倾出上清液，储于棕色瓶中，用橡皮塞塞紧， $2^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 可保存 1 个月。

4.6 酒石酸钾钠溶液， $\rho=500\text{g/L}$ 。

称取 50g 酒石酸钾钠（ $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）溶于 100mL 水中，加热煮沸以驱除氨，冷却后定容至 100mL。

4.7 盐酸溶液， $c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$ 。

取 8.5mL 盐酸（4.3），加入一定量的水中，定容至 1000mL。

4.8 氨标准贮备液， $\rho(\text{NH}_3)=1000\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.7855g 氯化铵（ NH_4Cl ，优级纯，在 $100^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 干燥 2h）溶解于水，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释到标线。

4.9 氨标准使用溶液， $\rho(\text{NH}_3)=20\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 5.00mL 氨标准贮备液（4.8）于 250mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。临用前配制。

5 仪器和设备

- 5.1 气体采样装置：流量范围为 0.1L/min~1.0L/min。
- 5.2 玻板吸收管或大气冲击式吸收管：125mL、50mL 或 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 玻璃容器：经检定的容量瓶、移液管。
- 5.6 聚四氟乙烯管（或玻璃管）：内径 6 mm~7mm。
- 5.7 干燥管（或缓冲管）：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

采样系统由采样管、干燥管和气体采样泵组成。采样时应带采样全程空白吸收管。

环境空气采样：用 10mL 吸收管，以 0.5L/min~1L/min 的流量采集，采气至少 45 分钟。

工业废气采样：用 50mL 吸收管，以 0.5L/min~1L/min 的流量采集，采气时间视具体情况而定。

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 绘制校准曲线

取 7 支 10mL 具塞比色管，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（4.9），mL	0.00	0.10	0.30	0.50	1.00	1.50	2.00
水，mL	10.00	9.90	9.70	9.50	9.00	8.50	8.00
氨含量，μg	0	2	6	10	20	30	40

按表 1 准确移取相应体积的标准使用液(4.9),加水至 10mL,在各管中分别加入 0.50mL 酒石酸钾钠溶液(4.6),摇匀,再加入 0.50mL 纳氏试剂(4.5),摇匀。放置 10min 后,在波长 420nm 下,用 10mm 比色皿,以水作参比,测定吸光度。以氨含量(μg)为横坐标,扣除试剂空白的吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

7.2 样品测定

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(4.4)稀释至 10mL。加入 0.50mL 酒石酸钾钠溶液(4.6),摇匀,再加入 0.50mL 纳氏试剂(4.5),摇匀,放置 10min 后,在波长 420nm,用 10mm 比色皿,以水作参比,测定吸光度。

7.3 空白实验

7.3.1 吸收液空白: 以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:

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

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 ——样品吸收液总体积, mL;

V_0 ——分析时所取吸收液体积, mL;

V_{nd} ——所采气样标准体积(101.325kPa, 273K), L;

D ——稀释因子。

气样标准体积 V_{nd} 由式(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 1.33mg/L~1.55mg/L 氨的统一样品，重复性限 0.018mg/L，变异系数 1.2%；再现性限 0.05mg/L，变异系数 3.4%；加标回收率 97%~103%。

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 纳氏试剂的配制

为了保证纳氏试剂有良好的显色能力，配制时务必控制 HgCl_2 的加入量，至微量 HgI_2 红色沉淀不再溶解时为止。配制 100mL 纳氏试剂所需 HgCl_2 与 KI 的用量之比约为 2.3:5。在配制时为了加快反应速度、节省配制时间，可低温加热进行，防止 HgI_2 红色沉淀的提前出现。

10.4 酒石酸钾钠的配制

分析纯酒石酸钾钠铵盐含量较高时，仅加热煮沸或加纳氏试剂沉淀不能完全除去氨。此时采用加入少量氢氧化钠溶液，煮沸蒸发掉溶液体积的 20%~30%，冷却后用无氨水稀释至原体积。

10.5 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。

10.6 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。