

前 言

为贯彻执行《公共场所卫生管理条例》和 GB 9663~9673—1996、GB 16153—1996《公共场所卫生标准》，加强对公共场所卫生监督管理，特制定本标准。本标准中的方法是与 GB 9663~9673—1996、GB 16153—1996 相配套的监测检验方法。

本标准第一法为仲裁法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 都是标准的附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准起草单位：湖南省劳动卫生职业病防治研究所、黑龙江省卫生防疫站、广东省职业病防治院、中国预防医学科学院环境卫生监测所。

本标准主要起草人：陈桂贻、汤利民、李文洁、陆展荣。

中华人民共和国国家标准

公共场所空气中氨测定方法

GB/T 18204.25—2000

Methods for determination of ammonia
in air of public places

1 范围

本标准规定了公共场所空气中氨浓度的测定方法。

本标准适用于公共场所空气中氨浓度的测定,也适用于居住区大气和室内空气中氨浓度的测定。

第一法 靛酚蓝分光光度法

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的靛酚蓝染料,根据着色深浅,比色定量。

3 试剂和材料

本法所用的试剂均为分析纯,水为无氨蒸馏水[制备方法见附录 A]。

3.1 吸收液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.005\text{ mol/L}$]:量取 2.8 mL 浓硫酸加入水中,并稀释至 1 L。临用时再稀释 10 倍。

3.2 水杨酸溶液(50 g/L):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。此试剂稍有黄色,室温下可稳定一个月。

3.3 亚硝基铁氰化钠溶液(10 g/L):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。贮于冰箱中可稳定一个月。

3.4 次氯酸钠溶液[$c(\text{NaClO})=0.05\text{ mol/L}$]:取 1 mL 次氯酸钠试剂原液,用碘量法标定其浓度(标定方法见附录 B)。然后用氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=2\text{ mol/L}$]稀释成 0.05 mol/L 的溶液。贮于冰箱中可保存两个月。

3.5 氨标准溶液

3.5.1 标准贮备液:称取 0.314 2 g 经 105℃干燥 1 h 的氯化铵(NH_4Cl),用少量水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用吸收液(3.1)稀释至刻度。此液 1.00 mL 含 1.00 mg 氨。

3.5.2 标准工作液:临用时,将标准贮备液(3.5.1)用吸收液稀释成 1.00 mL 含 1.00 μg 氨。

4 仪器、设备

4.1 大型气泡吸收管:有 10 mL 刻度线,见图 1,出气口内径为 1 mm,与管底距离应为 3~5 mm。

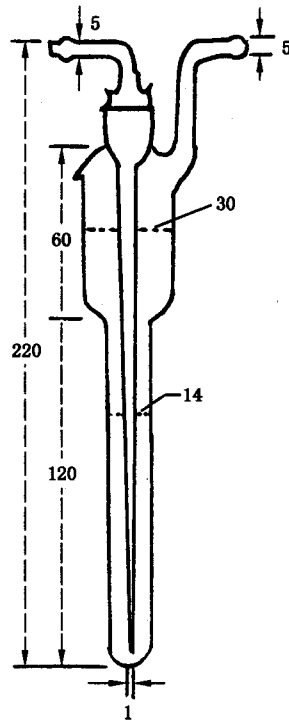


图 1 大型气泡吸收管

4.2 空气采样器:流量范围 0~2 L/min,流量稳定。使用前,用皂膜流量计校准采样系统的流量,误差应小于±5%。

4.3 具塞比色管:10 mL。

4.4 分光光度计:可测波长为 697.5 nm,狭缝小于 20 nm。

5 采样

用一个内装 10 mL 吸收液的大型气泡吸收管,以 0.5 L/min 流量,采气 5 L,及时记录采样点的温度及大气压力。采样后,样品在室温下保存,于 24 h 内分析。

6 分析步骤

6.1 标准曲线的绘制

取 10 mL 具塞比色管 7 支,按表 1 制备标准系列管。

表 1 氨标准系列

管 号	0	1	2	3	4	5	6
标准工作液(3.5.2),mL	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00
吸收液(3.1),mL	10.00	9.50	9.00	7.00	5.00	3.00	0
氨含量,μg	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00

在各管中加入 0.50 mL 水杨酸溶液(3.2),再加入 0.10 mL 亚硝基铁氰化钠溶液(3.3)和 0.10 mL 次氯酸钠溶液(3.4),混匀,室温下放置 1 h。用 1 cm 比色皿,于波长 697.5 nm 处,以水作参比,测定各管溶液的吸光度。以氨含量(μg)作横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并用最小二乘法计算校准曲线的斜率、截距及回归方程(1)。

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

式中:Y——标准溶液的吸光度;

X ——氨含量, μg ;

a ——回归方程式的截距;

b ——回归方程式斜率。

标准曲线斜率 b 应为 0.081 ± 0.003 吸光度/ μg 氨。以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子 (B_s)。

6.2 样品测定

将样品溶液转入具塞比色管中,用少量的水洗吸收管,合并,使总体积为 10 mL。再按制备标准曲线的操作步骤(6.1)测定样品的吸光度。在每批样品测定的同时,用 10 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定。如果样品溶液吸光度超过标准曲线范围,则可用试剂空白稀释样品显色液后再分析。计算样品浓度时,要考虑样品溶液的稀释倍数。

7 结果计算

7.1 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, L;

V_t ——采样体积,由采样流量乘以采样时间而得, L;

T_0 ——标准状态下的绝对温度, 273 K;

P_0 ——标准状态下的大气压力, 101.3 kPa;

P ——采样时的大气压力, kPa;

t ——采样时的空气温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 空气中氨浓度按式(3)计算:

$$c(\text{NH}_3) = \frac{(A - A_0)B_s}{V_0} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——空气中氨浓度, mg/m^3 ;

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——空白溶液的吸光度;

B_s ——计算因子, $\mu\text{g}/\text{吸光度}$;

V_0 ——标准状态下的采样体积, L。

8 测定范围、精密度的准确度

8.1 测定范围

测定范围为 10 mL 样品溶液中含 0.5~10 μg 氨。按本法规定的条件采样 10 min, 样品可测浓度范围为 0.01~2 mg/m^3 。

8.2 灵敏度

10 mL 吸收液中含有 1 μg 的氨, 吸光度为 0.081 ± 0.003 。

8.3 检测下限

检测下限为 0.5 $\mu\text{g}/10$ mL, 若采样体积为 5 L 时, 最低检出浓度为 0.01 mg/m^3 。

8.4 干扰和排除

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 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等多种阳离子已被柠檬酸络合; 2 μg 以上的苯氨有干扰, H_2S 允许量为 30 μg 。

8.5 方法的精密度

当样品中氨含量为 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g}/10$ mL 时, 其变异系数分别为 3.1%、2.9%、1.0%, 平均相对

偏差为 2.5%。

8.6 方法的准确度

样品溶液加入 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 μg /的氨时, 其回收率为 95%~109%, 平均回收率为 100.0%。

第二法 纳氏试剂分光光度法

9 原理

空气中氨吸收在稀硫酸中, 与纳氏试剂作用生成黄色化合物, 根据着色深浅, 比色定量。

10 试剂和材料

本法所用的试剂均为分析纯, 水为无氨蒸馏水(制备方法见附录 A)。

10.1 吸收液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.005 \text{ mol/L}$]: 量取 2.8 mL 浓硫酸加入水中, 并稀释至 1 L。临用时再稀释 10 倍。

10.2 酒石酸钾钠溶液 (500 g/L): 称取 50 g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100 mL 水中, 煮沸, 使约减少 20 mL 为止, 冷却后, 再用水稀释至 100 mL。

10.3 纳氏试剂: 称取 17 g 二氯化汞 (HgCl_2) 溶解 300 mL 水中, 另称取 35 g 碘化钾 (KI) 溶解在 100 mL 水中, 然后将二氯化汞溶液缓慢加入到碘化钾溶液中, 直至形成红色沉淀不溶为止。再加入 600 mL 氢氧化钠溶液 (200 g/L) 及剩余的二氯化汞溶液。将此溶液静置 1~2 d, 使红色混浊物下沉, 将上清液移入棕色瓶中, (或用 5# 玻璃砂芯漏斗过滤), 用橡皮塞塞紧保存备用。此试剂几乎无色。(纳氏试剂毒性较大, 取用时必须十分小心, 接触到皮肤时, 应立即用水冲洗; 含纳氏试剂的废液, 应集中处理, 处理方法见附录 B)

10.4 氨标准溶液

10.4.1 标准贮备液: 称取 0.314 2 g 经 105℃ 干燥 1 h 的氯化铵 (NH_4Cl), 用少量水溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 用吸收液 (3.1) 稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含 1.00 μg 氨。

10.4.2 标准工作液: 临用时, 将标准贮备液 (3.4.1) 用吸收液稀释成 1.00 mL 含 2.00 μg 氨。

11 仪器设备

11.1 大型气泡吸收管: 有 10 mL 刻度线, 见图 1。

11.2 空气采样器: 流量范围 0~2 L/min, 流量稳定。使用前后, 用皂膜流量计校准采样系统的流量, 误差应小于 $\pm 5\%$ 。

11.3 具塞比色管: 10 mL。

11.4 分光光度计: 可测波长为 425 nm, 狭缝小于 20 nm。

12 采样

用一个内装 10 mL 吸收液的大型气泡吸收管, 以 0.5 L/min 流量, 采气 5 L, 及时记录采样点的温度及大气压力。采样后, 样品在室温下保存, 于 24 h 内分析。

13 分析步骤

13.1 标准曲线的绘制

取 10 mL 具塞比色管 7 支, 按表 1 制备标准系列管。

表1 氨标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准工作液(3.4.2), mL	1.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
吸收液(3.1), mL	10.00	9.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0
氨含量, μg	0	2.00	4.00	8.00	12.00	16.00	20.00

在各管中加入 0.1 mL 酒石酸钾钠溶液,再加入 0.5 mL 纳氏试剂,混匀,室温下放置 10 min。用 1 cm 比色皿,于波长 425 nm 处,以水作参比,测定吸光度。以氨含量(μg)作横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并用最小二乘法按式(1)计算标准曲线的斜率、截距及回归方程。

标准曲线斜率 b 应为 0.014 ± 0.002 以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子(B_s)。

13.2 样品测定

将样品溶液转入具塞比色管中,用少量的水洗吸收管,合并,使总体积为 10 mL。再按制备校准曲线的操作步骤测定样品的吸光度。在每批样品测定的同时,用 10 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定。如果样品溶液吸光度超过标准曲线范围,则可用试剂空白稀释样品显色液后再分析。计算样品浓度时,要考虑样品溶液的稀释倍数。

14 结果计算

14.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下的采样体积。

14.2 空气中氨浓度按式(3)计算。

15 测定范围、精密度和准确度

15.1 测定范围

测定范围为 10 mL 样品溶液中含 2~20 μg 氨。按本法规定的条件采样 10 min,样品可测浓度范围为 0.4~4 mg/m^3 。

15.2 灵敏度

10 mL 吸收液中含有 2 μg 的氨的吸光度应为 0.027 ± 0.002 。

15.3 检测下限

检测下限为 2 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$,若采样体积为 5 L 时,最低检出浓度为 0.4 mg/m^3 。

15.4 干扰和排除

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 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等多种离子低于 10 μg 不干扰。 H_2S 的允许量为 5 μg ,甲醛为 2 μg ,丙酮和芳香胺也有干扰,但样品中少见。

15.5 方法的精密度

当样品中氨含量为 6.5,10.0,15.0 μg 时,其变异系数分别为 8.4%,5.9%,3.9%,平均相对偏差为 6.3%。

15.6 方法的准确度

样品溶液加入 2.0,5.0,10.0 μg 的氨时,其回收率为 95.2%~111.8%,平均回收率为 101.8.0%。

附录 A

(标准的附录)

无氨蒸馏水的制备

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,加少量硫酸溶液呈微酸性,再蒸馏一次。

附录 B

(标准的附录)

次氯酸钠溶液浓度的标定

称取 2 g 碘化钾(KI)于 250 mL 碘量瓶中,加水 50 mL 溶解,加 1.00 mL 次氯酸钠(NaClO)试剂,再加 0.5 mL 盐酸溶液[50%(V/V)],摇匀,暗处放置 3 min。用硫代硫酸钠标准溶液[$c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\text{ mol/L}$]。滴定析出的碘,至溶液呈黄色时,加 1 mL 新配制的淀粉指示剂(5 g/L),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体积,按公式(4)计算次氯酸钠溶液的浓度。

$$c(\text{NaClO}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V}{1.00 \times 2} \dots\dots\dots(\text{B1})$$

式中: $c(\text{NaClO})$ ——次氯酸钠试剂的浓度, mol/L;

$c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

V ——硫代硫酸钠标准溶液用量, mL。

附录 C

(标准的附录)

含汞废液的处理方法

为了避免含汞废液造成对环境的污染,应将废液中的汞进行处理。方法是:将废液收集在塑料桶中,当废水容量达到 20 L 左右时,以曝气方式混匀废液,同时加入 50 mL 氢氧化钠(400 g/L)溶液,再加入 50 g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),10 min 后,慢慢加入 200 mL 市售过氧化氢,静置 24 h 后,抽取上清液弃去。