



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 534—2009

代替 GB/T 14679—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

2009-12-31 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2009 年 第 77 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》等五项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533—2009)；
- 二、《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(HJ 534—2009)；
- 三、《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)；
- 四、《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009)；
- 五、《水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》(HJ 537—2009)。

以上标准自 2010 年 4 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (bz.mep.gov.cn) 查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述五项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《空气质量 氨的测定 纳氏试剂比色法》(GB/T 14668—93)；
- 二、《空气质量 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(GB/T 14679—93)；
- 三、《水质 铵的测定 纳氏试剂比色法》(GB 7479—87)；
- 四、《水质 铵的测定 水杨酸分光光度法》(GB 7481—87)；
- 五、《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》(GB 7478—87)。

特此公告。

2009 年 12 月 31 日

目 次

| | |
|----------------------------------------------|----|
| 前 言..... | iv |
| 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..... | 2 |
| 6 样品..... | 2 |
| 7 分析步骤..... | 2 |
| 8 结果计算..... | 3 |
| 9 准确度和精密度..... | 3 |
| 10 质量保证和质量控制..... | 4 |
| 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..... | 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/T 14679—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《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 10 ml，采样体积为 1~4 L 时，氨的检出限为 0.025 mg/m^3 ，测定下限为 0.10 mg/m^3 ，测定上限为 12 mg/m^3 。当吸收液总体积为 10 ml，采样体积为 25 L 时，氨的检出限为 0.004 mg/m^3 ，测定下限为 0.016 mg/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，铵离子与水杨酸和次氯酸钠反应生成蓝色络合物，在波长 697 nm 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 mg/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分析纯化学试剂，实验用水为按 4.1 制备的水。

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。每升流出液中加入 10 g 强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

4.1.2 蒸馏法

在 1 000 ml 蒸馏水中加入 0.1 ml 硫酸（4.2），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏。弃去前 50 ml 馏出液，然后将约 800 ml 馏出液收集在磨口玻璃瓶中。每升收集的馏出液中加入 10 g 强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

4.1.3 纯水器法

用市售纯水器临用前制备。

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 2.8 ml 硫酸（4.2）加入水中，并稀释至 1 L，配得 0.1 mol/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 10.0 g 水杨酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$ 置于 150 ml 烧杯中，加适量水，再加入 5 mol/L 氢氧化钠溶液 15 ml，搅拌使之完全溶解。另称取 10.0 g 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 200 ml 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 1 个月。

4.5 亚硝基铁氰化钠溶液， $\rho=10\text{ g/L}$ 。

HJ 534—2009

称取 0.1 g 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 10 ml 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 8.0 g 氢氧化钠，溶解于 100 ml 水中。

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

取适量经标定的次氯酸钠（4.6），用水和 2 mol/L 氢氧化钠溶液（4.7）稀释成含有有效氯浓度为 3.5 g/L，游离碱浓度为 0.75 mol/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 1 周。

4.9 氯化铵标准贮备液， $\rho=1\ 000\ \mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.785 5 g 氯化铵（ NH_4Cl ，优级纯，在 100~105℃干燥 2 h）溶解于水，移入 250 ml 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）5.0 ml，于 500 ml 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 0.1~1.0 L/min。

5.2 大型气泡式吸收管：10 ml。

5.3 具塞比色管：10 ml。

5.4 分光光度计：配 10 mm 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 吸收管的准备

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 10 ml 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 1.0 L/min 的流量，采气 1~4 L，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 0.5~1.0 L/min 的流量，采气至少 45 min。

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 d。

7 分析步骤

7.1 绘制标准曲线

取 7 支具塞 10 ml 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 10 ml, 分别加入 1.00 ml 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 1 h。用 10 mm 比色皿, 于波长 697 nm 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 10 ml。准确吸取一定量样品溶液 (吸取量视样品浓度而定) 于 10 ml 比色管中, 用吸收液 (4.3) 稀释至 10 ml, 加入 1.0 ml 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 1 h。用 10 mm 比色皿, 于波长 697 nm 处, 以水为参比, 测定吸光度。

7.3 空白试验

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:

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

式中: $\rho(\text{NH}_3)$ ——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 ——样品溶液的总容积, ml;

V_0 ——分析时所取样品溶液的体积, ml;

V_{nd} ——所采气样标准状态下体积 (101.325 kPa, 273 K), L。

其中气样标准状态下体积 V_{nd} 按式 (2) 计算:

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

式中: V ——采样体积, L;

P ——采样时大气压, kPa;

t ——采样温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

9 准确度和精密度

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

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（10 mm 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 防止吸收管被污染

为避免吸收管中的吸收液被污染，运输和贮存过程中勿将吸收管倾斜或倒置，并及时更换吸收管的密封接头。

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 ($\rho=1.19$ g/L) 逐滴作用于高锰酸钾固体, 将逸出的氯气导入 2 mol/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 10.0 ml 次氯酸钠 (4.6) 于 100 ml 容量瓶中, 加水稀释至标线, 混匀。移取 10.0 ml 稀释后的次氯酸钠溶液于 250 ml 碘量瓶中, 加入蒸馏水 40 ml, 碘化钾 2.0 g, 混匀。再加入 6 mol/L 硫酸溶液 5 ml, 密塞, 混匀。置暗处 5 min 后, 用 0.10 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入约 1 ml 淀粉指示剂, 继续滴至蓝色消失为止。其有效氯浓度按式 (A.1) 计算:

$$\text{有效氯 (g/L, 以 Cl}_2\text{ 计)} = \frac{c \times V \times 35.45}{10.0} \times \frac{100}{10} \quad (\text{A.1})$$

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;

35.45——有效氯的摩尔质量 ($1/2\text{Cl}_2$), 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: $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.1000$ mol/L。称取经 180°C 干燥 2 h 的无水碳酸钠 2.6500 g, 溶于新煮沸放冷的水中, 移入 500 ml 容量瓶中, 稀释至标线。

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

盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.10$ mol/L。取 8.5 ml 盐酸 ($\rho=1.19$ g/L) 于 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。标定方法: 移取 25.00 ml 碳酸钠标准溶液于 150 ml 锥形瓶中, 加 25 ml 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。用式 (A.2) 计算盐酸标准溶液的浓度:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{A.2})$$

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) 1.0 ml 于 150 ml 锥形瓶中, 加 20 ml 水, 以酚酞作指示剂, 用 0.10 mol/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。

$$\text{游离碱的浓度 (mol/L, 以 NaOH 计)} = \frac{c(\text{HCl}) \times v(\text{HCl})}{V} \quad (\text{A.3})$$

式中: $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

$v(\text{HCl})$ ——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。

中华人民共和国国家环境保护标准
环境空气 氨的测定
次氯酸钠-水杨酸分光光度法
HJ 534—2009

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2010年3月第1版 开本 880×1230 1/16

2010年3月第1次印刷 印张 1

字数 40千字

统一书号: 135111·073

定价: 15.00元