

水杨酸盐分光光度法测定空气中的氨

郭虹, 毛海泉, 郝静

摘要: [目的] 探讨水杨酸盐分光光度法测定空气中氨的方法。 [方法] 用装有酸性溶液的大型气泡吸收管采集空气样品, 以水杨酸盐为显色剂, 采用 722N 型分光光度计, 于波长 690 nm 处测定光密度比色定量。 [结果] 该方法的检出限为 0.02 $\mu\text{g/mL}$, 日间精密度和日内精密度的相对标准偏差为 0.5%~2.1%, 样品加标回收率在 96.0%~103.0% 之间。标准参考物质的测定值在标准值范围内, 测定结果与国标法(纳氏试剂分光光度法)比较, 差异无统计学意义($P > 0.05$)。 [结论] 空气中氨的水杨酸盐分光光度法操作简单, 干扰少, 具有良好的选择性和重现性, 适合在基层推广应用。

关键词: 空气; 分光光度法; 氨; 水杨酸盐

Determination of Ammonia in Air by Salicylate Spectrophotometry GUO Hong, MAO Hai-quan, HAO Jing (Department of Physical Chemistry Laboratory, Tongzhou District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 101100, China)

Abstract: [Objective] To develop an approach to determining ammonia in air by salicylate spectrophotometry. [Methods] To collect air samples by large air-bubble absorption tube containing acidic solution; apply salicylate as chromogenic reagent and use 722N spectrophotometer in 690 nm wave-length to measure absorbency; determine the quantities of ammonia in air samples by colorimetric analysis. [Results] The detection limit of this approach was 0.02 $\mu\text{g/mL}$; the relative standard deviations between inter-day precision and intra-day precision ranged between 0.5% to 2.1%; the spike recovery rates of samples ranged from 96.0% to 103.0%. The determined results of standard samples were within standard range. There were no significant differences between the results determined by salicylate spectrophotometry and GB method (Nessler's reagent method) ($P > 0.05$). [Conclusion] The approach to determining ammonia in air by salicylate spectrophotometry is easily operated and less interfered. Therefore, it can be easily selected and replicated at the grassroots level.

Key Words: air; spectrophotometry; ammonia; salicylate

《工作场所有害物质监测方法》^[1]和 GBZ/T 160.29—2004《工作场所空气中无机含氮化合物的测定方法》^[2]中氨的测定采用纳氏试剂分光光度法, 该方法使用氯化汞, 试剂毒性大, 易对环境造成污染, 样品吸收液取样量少, 测定误差大, 影响分析结果的准确度。本法拟采用水杨酸盐作为显色剂, 以寻找一种选择性好, 干扰因素小, 避免有毒试剂使用, 加大被检样品取样量并能减小测定误差, 提高检测灵敏度的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

722N 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)、Q7-2 型空气采样器(北京联谊兴通仪器仪表有限公司)、大型气泡吸收管、10 mL 具塞比色管。10 g/L 亚硝基铁氰化钠; 0.01 mol/L 硫酸吸收液; 水杨酸-柠檬酸钠溶液: 称取 10 g 水杨酸和 10 g 柠檬酸钠, 加水约 50 mL, 再加入 1.0 mol/L 氢氧化钠 100 mL, 用水稀释至 200 mL; 次氯酸钠溶液(有效氯 $\geq 10.0\%$): 吸取 1 mL 次氯酸钠原液, 用水稀释到 50 mL, 加浓硫酸 0.1 mL, 以

5 g/L 淀粉作指示剂, 用 0.025 0 mol/L 硫代硫酸钠 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$] 标准溶液滴定, 记录消耗硫代硫酸钠体积, 计算次氯酸钠的浓度; 0.01 mol/L 次氯酸钠使用液: 用 2.0 mol/L 氢氧化钠溶液稀释标定后的次氯酸钠原液; GSBZ50005—88 氨标准样品(购于环境保护部标准样品研究所)。

1.2 标准溶液的配制

准确称取 80℃ 干燥 1 h 硫酸铵 0.387 9 g, 用少量吸收液溶解后, 移入 100 mL 容量瓶, 用吸收液稀释至刻度, 即为 1.0 mg/mL 氨标准溶液。临用时, 用吸收液稀释成 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 氨标准使用溶液。

1.3 样品的采集

串联 2 只装有 5.0 mL 吸收液的大型气泡吸收管, 以 0.5 L/min 流速采集空气样品 15 min。

1.4 样品的分析

1.4.1 标准曲线的绘制 在 7 只 10 mL 具塞比色管加入氨标准使用液, 用吸收液定容至刻度, 各管加入 1.0 mL 水杨酸-柠檬酸钠溶液混匀, 再加入 0.1 mL 亚硝基铁氰化钠和 0.5 mL 次氯酸钠使用液, 混匀, 室温放置 60 min。以水作参比于 690 nm 波长下测量光密度(D), 以 D 值对氨含量(μg)绘制标准曲线, 见表 1。

[作者简介] 郭虹(1960—), 女, 本科, 副主任技师; 研究方向: 卫生理化检验; E-mail: guohong6011@sina.com

[作者单位] 北京市通州区疾病预防控制中心理化检验科, 北京 101100

表 1 氨标准系列

试管编号	标准溶液体积 (mL)	吸收液 (mL)	氨含量 (μg)
1	0.00	10.00	0.00
2	0.25	9.75	0.50
3	0.50	9.50	1.00
4	1.50	8.50	3.00
5	2.50	7.50	5.00
6	3.50	6.50	7.00
7	5.00	5.00	10.00

1.4.2 样品测定 将采样后的吸收液混匀, 前后管各取出 2.5 mL 样品溶液置于具塞比色管中, 加吸收液至 10 mL, 用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照溶液, 样品 D 值减去空白对照 D 值, 由标准曲线得氨的含量 (μg)。

1.4.3 对照实验 串联 2 只各装有 5.0 mL 大型气泡吸收管带至采样点, 除不采集空气样品外, 其余操作同样品, 作为样品的空白对照。

2 结果

2.1 标准曲线及检出限

在本实验条件下, 氨浓度在 0.0~10.0 μg/10 mL 范围内与 D 值呈线性关系, 符合比尔定律。标准曲线回归方程为 $\hat{y} = 0.103X + 0.01756$, 相关系数 (r) = 0.9999, 连续测定 10 次空白溶液 D 值的 3 倍标准差, 计算方法的检出限为 0.02 μg/mL, 当采样 7.5 L 时, 最低检出浓度为 0.013 mg/m³。

2.2 精密度的实验

配制氨含量为 0.50、5.00、7.00 μg 的溶液, 每个浓度的溶液在同一天内测定 6 次, 计算日内精密性; 连续 6 d, 每天测定 1 次, 计算日间精密性, 见表 2。

表 2 水杨酸盐分光光度法测定氨精密性实验 ($n=6$)

氨含量 (μg)	日内精密性		日间精密性	
	$\bar{x} \pm s$ (μg)	RSD (%)	$\bar{x} \pm s$ (μg)	RSD (%)
0.50	0.50 ± 0.0089	1.8	0.49 ± 0.0103	2.1
5.00	5.01 ± 0.0668	1.3	4.99 ± 0.0869	1.7
7.00	7.00 ± 0.0319	0.5	6.96 ± 0.0959	1.4

2.3 准确度实验

2.3.1 回收率实验 在不同样品中分别加入 0.50、5.00、7.00 μg 的氨溶液, 每个样品测定 6 次, 计算回收率, 结果见表 3。

表 3 水杨酸盐分光光度法测定氨回收率实验 ($n=6$)

样品编号	本底值 (μg)	加标值 (μg)	测定值 ($\bar{x} \pm s$, μg)	回收率 (%)
1	2.82	0.50	3.30 ± 0.0197	96.0
2	1.97	5.00	6.74 ± 0.0760	95.4
3	0.62	7.00	7.85 ± 0.0699	103.0

2.3.2 标准样品测定 准确吸取 GSBZ50005—88 氨标准样品 10.0 mL 于 250 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。再吸取稀释后试样 10.0 mL 于 2 只 10 mL 具塞比色管中进行平行样品测定, 检测结果分别为 2.75 mg/L 和 2.76 mg/L 与标准值 (2.74 ± 0.12) mg/L 的相对误差分别为 0.36% 和 0.73%。

2.4 实验条件的选择

2.4.1 吸收波长的选择 按照实验方法操作, 以水作参比, 吸取 2.5、3.5 mL 氨标准使用溶液于 10 mL 比色管中, 显色后测定不同波长下吸收光谱, 见图 1。可见吸收曲线随氨浓度的增加而上移, 但形状基本不变, 且最大吸收峰都在 690 nm 处。

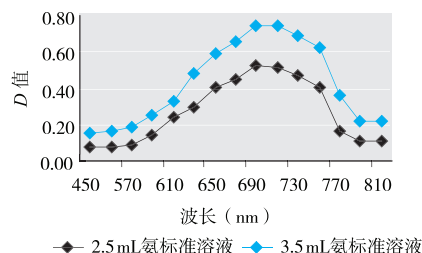


图 1 最大吸收波长

2.4.2 水杨酸盐用量的选择 水杨酸盐在本体系中具有显色作用, 对 D 影响较大, 当水杨酸盐溶液加入量为 1.0 mL 时 D 值最大, 故本实验选用 1.0 mL, 见图 2。

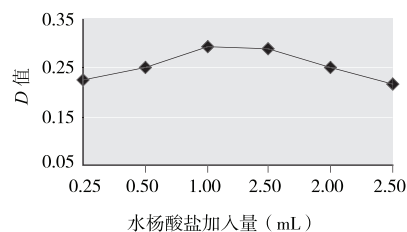


图 2 水杨酸的加入量与显色的关系

2.4.3 亚硝基铁氰化钠用量的选择 分别测定 0.05~0.25 mL 亚硝基铁氰化钠溶液, 当加入 0.10 mL 亚硝基铁氰化钠溶液显色完全, 有最大吸收光谱, 见图 3。

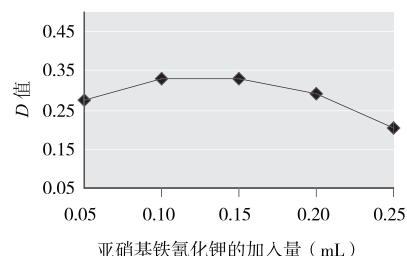


图 3 亚硝基铁氰化钠加入量与显色的关系

2.4.4 次氯酸钠用量的选择 加入次氯酸钠溶液量不易过多, 应控制在 0.60 mL 以下, 否则 D 值下降, 本法选择 0.01 mol/L 次氯酸钠的加入量为 0.50 mL, 见图 4。

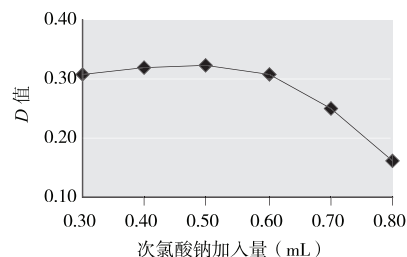


图 4 次氯酸钠加入量与显色的关系

2.4.5 pH 值的影响 pH 值是水杨酸盐法测定氨的关键因素, 次氯酸与氨在 pH 7.5 以上主要生成一氯胺, 在亚硝基铁氰化钠催化下与水杨酸盐生成蓝色化合物, pH 降到 5~7 和 4.5 以下则分别生成二氯胺和三氯胺, pH 值 ≥ 12 时 D 值下降。实验表明, 当显色 pH 值控制在 10.5~11.5 之间, 有最大 D , 且线性关系良好, 本法选择的 pH 值为 11.0, 见图 5。

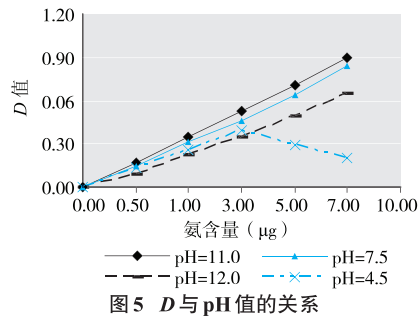


图 5 D 与 pH 值的关系

2.4.6 共存干扰离子的影响 在本实验条件下进行共存离子干扰的测定, 当氨含量为 5.0 mg/m^3 时, 以下离子的允许浓度 (以 $\mu\text{g/mL}$ 计): Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 、 CN^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等为 6.50, Mg^{2+} 为 3.00, As^{3+} 为 0.40, Al^{3+} 为 0.25, Cu^{2+} 为 0.20, Fe^{3+} 为 0.15。

硫化氢对测定产生的影响, 可将样品气体先通过吸收管进气口处醋酸铅棉予以消除。甲醛生成白色沉淀干扰测定, 可通过在比色前用 0.1 mol/L 盐酸溶液将吸收液酸化到 $\text{pH} \leq 2$ 后加热煮沸 1 min 予以排除。

2.4.7 吸收液的选择及样品的稳定性 氨直接吸收在纯水溶液的稳定性较差, 放置 4~5 h 氨浓度降低 15%~20%, 放置 24 h 降低 65% 左右。当选用 0.01 mol/L 硫酸吸收液采集样品氨稳定 24 h, 见图 6。

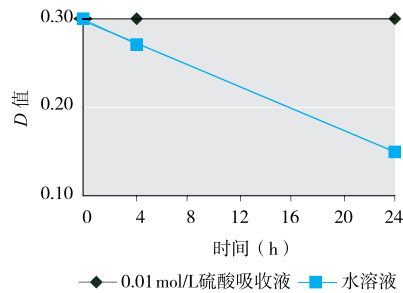


图 6 氨溶液的稳定性

2.5 水杨酸盐比色法与国标法的比较

2.5.1 与国标法性能指标的比较 本法与国际法性能指标的比较见表 4。

2.5.2 与国标法测定结果比较 分别用本法和国标法对不同浓度空气中氨进行测定, 根据配对资料 t 检验^[3], $t=1.031$, $P>0.05$, 表明两种方法测定结果差异无统计学意义, 见表 5。

表 4 水杨酸盐比色法与国标法性能指标的比较

项目	水杨酸盐比色法	国标法
化学试剂的毒性	使用无汞试剂	使用毒性试剂氯化汞, 造成环境污染
最低检出限	$0.02 \mu\text{g/mL}$	$0.2 \mu\text{g/mL}$
最低检出浓度	0.013 mg/m^3	0.13 mg/m^3
吸收液取样量	取样量大 (5.0 mL), 减小测定误差	取样量少 (1.0 mL), 测定误差大
方法的精密度	重复测定的标准偏差 $< 2.0\%$	重复测定的标准偏差为 6.3%
平均回收率	$96.0\% \sim 103.0\%$	$95\% \sim 112\%$

表 5 水杨酸盐比色法与国标法测定结果比较

样品编号	水杨酸盐分光光度法 (μg)	国标法 (μg)	差值 (d)
1	0.46	0.50	-0.04
2	1.33	1.32	0.01
3	2.82	2.74	0.09
4	0.62	0.59	0.03
5	1.97	1.88	0.07
6	0.86	0.87	-0.01
7	3.77	3.82	-0.05

3 讨论

水杨酸盐分光光度法测定空气中氨, 具有操作简便, 选择性好, 灵敏度高, 便于推广等优点。本法对显色剂的用量、共存离子的干扰以及 pH 值对显色反应的影响等主要因素进行了探讨, 用相对标准偏差考察了方法的精密度, 用加标回收和标准参考物质考察了方法的准确度, 结果表明本法具有较好的精密度和可靠的准确度, 能满足日常分析工作的需要。并且, 本测定法与国标法的比较结果显示, 两种方法差异无统计学意义。

为使气泡吸收管采样有良好的吸收效率, 确保测定结果真实反映现场浓度, 采集样品的大型气泡吸收管的进气尖嘴的内径要相同, 嘴尖距吸收管底的距离应保持一致, 吸收管磨口处气密性要好。这样可减小采样产生的系统误差, 提高采样效率。为保证检测结果的准确, 本法应使用无氨去离子水, 所有测氨的玻璃器皿不用于其它测定, 避免与高浓度氨或铵盐接触, 可提高方法的准确性。

参考文献:

[1] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 95-96.
[2] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.29—2004 工作场所空气中无机含氮化合物的测定方法 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
[3] 方积乾, 孙振球. 卫生统计学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 86-89.

(收稿日期: 2009-08-03)

(英文编审: 徐瑾真; 编辑: 徐新春; 校对: 王晓宇)