

大气降水中铵盐的测定

Determination of ammonium in the wet precipitation

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定大气降水中铵盐的纳氏试剂光度法和次氯酸钠-水杨酸光度法。
- 1.2 本标准适用于大气降水样品中铵盐的测定。
- 1.3 本标准分两篇：第一篇纳氏试剂光度法，第二篇次氯酸钠-水杨酸光度法。
纳氏试剂光度法最低检出浓度为0.05 mg/L，测定范围为0.06~1.5 mg/L。
次氯酸钠-水杨酸光度法最低检出浓度为0.01 mg/L，测定范围为0.02~1.2 mg/L。

2 引用标准

GB 13580.2 大气降水样品的收集与保存

第一篇 纳氏试剂光度法

3 原理

在碱性溶液中，铵离子同纳氏试剂反应生成黄色络合物，颜色深度与铵离子含量成正比。在强碱中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子会析出氢氧化物沉淀，干扰测定，用少量酒石酸钾钠可以掩蔽。

4 试剂

所有试剂均用无氨水配制。无氨水的制备：

- a. 蒸馏法：每升水中加0.1 mL 硫酸，进行蒸馏，接收馏出液于玻璃容器中。
 - b. 离子交换法：将蒸馏水通过混合型离子交换纯水器来制备大量的无氨水。
- 4.1 铵标准贮备液：1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。准确称取0.743 1 g 氯化铵(105℃烘2 h)溶于水中，稀释到250 mL。
 - 4.2 铵标准使用液：10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。准确吸取铵离子标准贮备液5.00 mL 于500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
 - 4.3 氢氧化钾溶液：称取氢氧化钾30 g 溶解在60 mL 热水中，冷却后待用。
 - 4.4 纳氏试剂：称取5.0 g 氯化汞(HgCl_2)溶于20 mL 热水中，然后将氯化汞溶液分数次缓慢加入碘化钾溶液中，不断搅拌，至有珠红色沉淀出现为止。待冷却后，加入氢氧化钾溶液(4.3)，充分冷却后，加水稀释到200 mL。再加入0.5 g 氯化汞，静置一天。取上清液贮于棕色瓶中，备用。
注意：汞盐剧毒，使用过程中应小心，用后的比色管用稀硫酸清洗后，再用自来水和蒸馏水冲洗。比色管切勿在烘箱中烘干！因为未洗去的汞挥发到空气中，会引起中毒！废液应集中收集进行，不可倒入水槽。
 - 4.5 酒石酸钾钠溶液：称取50 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水中，加热煮沸以驱除氨，待冷却后稀释到100 mL。

5 仪器

- 5.1 分光光度计。
5.2 25 mL 具塞比色管。

6 样品采集与保存

按 GB 13580.2 执行。

7 步骤

7.1 校准曲线的绘制:取25 mL 比色管6支,分别吸取铵标准使用液0,0.40,0.80,1.60,2.00,2.40 mL 于25 mL 比色管中,加水至25 mL,摇匀。在各管中加入0.1 mL 酒石酸钾钠溶液(4.5),摇匀,再加入0.5 mL 纳氏试剂(4.4),摇匀。放置10 min 后,用30 mm 吸收池于波长420 nm 处,以水作参比,测量吸光度。以吸光度对铵含量作图,绘制校准曲线。

7.2 样品测定:根据降水中铵的含量,吸取10.0 mL 样品于25 mL 比色管中,加水至25 mL,摇匀。按作校准曲线的步骤(7.1)测定吸光度,从校准曲线上查得铵的含量。

8 分析结果的表述

降水中铵(以 NH_4^+ 计)含量以 mg/L 表示,按式(1)计算:

$$C = \frac{M}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: C —— 样品中铵(以 NH_4^+ 计)的浓度, mg/L;

M —— 从标准曲线上查得铵(以 NH_4^+ 计)含量, μg ;

V —— 取样体积, mL。

9 精密度和准确度

七个实验室对含 NH_4^+ 1.03 mg/L, Cl^- 0.943 mg/L 的合成水样进行测定,测得结果 NH_4^+ 相对标准偏差为4.6%,相对误差为-2.0%。

第二篇 次氯酸钠-水杨酸光度法

10 原理

在碱性介质中,氨与次氯酸盐、水杨酸反应生成一种稳定的蓝色化合物,可于波长698 nm 处进行光度测定。降水中共存离子对铵盐的测定没有干扰。

11 试剂

所有试剂均用无氨水配制。无氨水的制作:

- a. 蒸馏法:每升水中加0.1 mL 硫酸,进行蒸馏,接收馏出液于玻璃容器中。
- b. 离子交换法:将蒸馏水通过混合型离子交换水器来制备大量的无氨水。

11.1 铵标准储备液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。准确称0.743 1 g 氯化铵(105 $^{\circ}\text{C}$ 烘2 h)溶于水,稀释到250 mL。

11.2 铵标准使用液:10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。准确吸铵标准储备液5.00 mL 于500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3 水杨酸-酒石酸钾钠溶液:称取10 g 水杨酸于150 mL 烧杯中,加适量水,再加入15 mL 氢氧化钠溶液(11.6),搅拌使之溶解。另称取10 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水,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,用水稀释到刻度。混匀。此溶液 pH 约为6。

11.4 硝普钠溶液:10 g/L。称取0.1 g 硝普钠(亚硝酰铁氰化钠),于10 mL 比色管中,加水至刻度,摇动使之溶解。此试剂现用现配。

11.5 氢氧化钠溶液:2 mol/L。称取8 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水,稀释至100 mL。

11.6 氢氧化钠溶液:5 mol/L。称取10 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水,稀释200 mL。

11.7 次氯酸钠溶液:

可用市售的安替福米溶液,也可自制,方法为:将浓盐酸逐滴作用于高锰酸钾,将逸出的氯气导入氢氧化钠溶液(11.5)中。

市售或自制品均需用碘量法测定其有效氯含量、用酸碱滴定法测定其游离碱量,方法如下:

有效氯的标定:吸取1.00 mL 次氯酸钠溶液,于碘量瓶中,加50 mL 水,2 g 碘化钾,混匀。加5 mL 6 mol/L 硫酸溶液,盖上塞子,混匀,置于暗处5 min 后,用0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至黄色,加1 mL 淀粉溶液,继续滴至蓝色刚消失为终点。其有效氯按式(2)计算。

$$\text{有效氯}(\text{Cl}_2, \%) = V \times N \times \frac{70.91}{200} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积, mL;

N——硫代硫酸钠溶液摩尔浓度。

游离碱的标定:吸取1.00 mL 次氯酸钠溶液于150 mL 锥形瓶中,加入适量水,以酚酞作指示剂,用0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴至红色消失为终点。

取上述部分溶液用稀氢氧化钠溶液稀释至使其含有有效氯为0.35%,游离碱为0.75 mol/L。贮于棕色瓶中。

12 仪器

12.1 分光光度计。

12.2 10 mL 比色管。

13 样品采集与保存

按 GB 13580.2 执行。

14 步骤

14.1 校准曲线的绘制:取10 mL 比色管7支,分别加铵标准使用液0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20 mL, 在各管中加入1 mL 水杨酸-酒石酸钾钠溶液(11.3), 2滴硝普钠溶液(11.4), 用水稀释至约9 mL, 摇匀。加2滴次氯酸钠溶液(11.7), 加水至刻度, 摇匀, 放置30 min。用10 mm 吸收池, 于波长698 nm处, 以水作参比, 测量吸光度。以吸光度对铵含量作图, 绘制校准曲线。

14.2 样品测定:准确吸取降水样品1.00~5.00 mL 于10 mL 比色管中, 按作校准曲线的步骤(14.1)测定吸光度, 从校准曲线上查得铵的含量。

15 分析结果的表述

降水中铵(NH₄⁺计)含量用 mg/L 表示, 按式(3)计算。

$$C = \frac{M}{V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中： C ——样品中铵的浓度，mg/L；
 M ——由校准曲线上查得铵的含量， μg ；
 V ——取样体积，mL。

16 精密度和准确度

四个实验室对含 NH_4^+ 1.03 mg/L, Cl^- 0.943 mg/L 的合成水样进行测定，测得相对标准偏差为 4.7%，相对误差为 -3.0%。

附加说明：

本标准由国家环境保护局提出。
本标准由中国环境监测总站负责归口和解释。
本标准由中国环境监测总站负责起草。
本标准主要起草人吴国平、魏复盛。