

工作场所空气中氨的离子色谱测定方法

李红华 尹江伟 吴礼康 朱志良 钟伟燕

深圳市宝安区疾病预防控制中心，邮编：518101

2013年卫生部卫生标准制修订计划项目项目编号：20130217

作者简介：李红华（1968～），女，本科，副主任技师，主要从事卫生检验工作。

[摘要] 目的：建立工作场所空气中氨的离子色谱测定方法。

方法：方法：工作场所空气中氨用甲烷磺酸吸收液采集，与甲烷磺酸反应生成铵盐后经阳离子色谱柱分离，用电导检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。**结果：**结果：氨在0.32～30ug/ml 范围内呈二次相关（ $r=0.999$ ），最低检出限 0.1 ug/ml，定量下限0.32

ug/ml，当采集7.5 L 标准条件下空气时最低定量浓度0.21

mg/m³。甲烷磺酸吸收液对空气中氨的采样效率>99%，采样相对标准偏差<5%。**结论：**

结论：该法操作简单，采样效率高，干扰少，符合GBZ/T 210.4-

2008要求，与纳氏试剂比色法相比几乎无污染，可作为工作场所空气中氨的标准测定方法

。

[关键词] 离子色谱法；氨气；空气

Ion chromatography determination of ammonia in workplace air

LI Hong-hua, YIN Jiang-wei, WU Li-kang, ZHU Zhi-liang, ZHONG Wei-yan

Baoan District Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen, Guangdong
518101, China

Abstract: Objective To establish the Sampling and Ion chromatography determination of ammonia in workplace air. **Methods** Ammonia in workplace air were sampled by methanesulfonic acid absorbing liquid, reacted with methanesulfonic acid and generated the ammonium salts. The ammonium salts were separated by cationic chromatography column, determined by electrical conductivity detector, whose retention time was for qualitative and peak area was for quantitative. **Results** A quadratic correlation was ($r=0.999$) ranging from 0.32 to 30 $\mu\text{g/ml}$ for ammonia, the limit of detection was 0.1 $\mu\text{g/ml}$ and the limit of quantification was 0.32 $\mu\text{g/ml}$. The limit of quantification was 0.21 mg/m³ when using 7.5 L as standard condition sampling volume. The sampling efficiency of methanesulfonic acid absorbing liquid were more than 99%, and the relative standard deviation (RSD) of the method were less than 5%. **Conclusions** It is a simple, convenient, highly efficient, and less interference way to determinate the ammonia

in workplace air. It can meet GBZ/T 210.4-2008, much less pollution than Nessler's reagent colorimetry, and might be further developed to be a standard determination method of ammonia in workplace air.

Key words: Ion Chromatography; Ammonia; Air

氨可导致氨中毒，对皮肤、粘膜有刺激作用，长期接触可降低人体对疾病的抵抗力。短时间接触高浓度的氨还可引起咯血及肺水肿，严重者可通过三叉神经末梢的反射作用引起心脏停搏和呼吸停止^[1]。氨的使用岗位，如电镀等，一般不适合采取完全隔离等工程防护，且由于涉及加热等工艺以及氨的挥发特性，致使在工作场所中劳动者接触氨的机会较多。

工作场所中氨气的检测国标方法是纳氏试剂分光光度法(GBZ/T160.29-2004工作场所空气有毒物质测定 无机氮化合物)

^[2]，该法需要用到剧毒的含汞试剂，容易造成污染，实验结束后的废液处理一直是工作难点。在环境行业和烟草行业也有次氯酸钠-

水杨酸分光光度法^[3]、离子选择电极法^[4]、离子色谱法^[5, 6, 7, 8]等测定方法应用。离子色谱法相对于分光光度法而言方法简单，选择性好，灵敏度高，数据重现性好，中间环节少，可同时测定多

组分，污染和干扰小。同时当前县区级单位和众多企业等基层单位已经普及了离子色谱仪，具备应用该方法的硬件基础。本项目是对国标方法“GBZ/T160.29-

2004工作场所空气有毒物质测定

无机含氮化合物”进行补充，对离子色谱法测定工作场所空气中氨的采样和检测进行了研究，并在实际检测中得到应用。

1 材料与方法

1.1 原理

空气中的氨吸收在甲烷磺酸水溶液中,形成的铵离子经阳离子色谱柱分离,电导检测器检测,以 NH_4^+ 的保留时间定性,峰面积定量,通过测定吸收液中 NH_4^+ 的浓度,计算空气中氨的含量。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 Gillian GilAir-3

Plus空气采样泵（美国SENSIDYNE公司，流量范围0~3000mL/min）；大型气泡吸收管；

Dionex ICS-900离子色谱仪(美国)，电导检测器, Dionex IonPac

CG12A阳离子保护柱（4mm×50mm），Dionex

IonPacCS12A阳离子分析柱（4mm×250mm）, Dionex CSRS 300

4mm阳离子抑制器。10L玻璃配气瓶。

1.2.2 试剂 所用溶液均用电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水配制。NH₃ 吸收液: 15

mmol/L 甲烷磺酸。氨水（28%，苏州晶瑞化学有限公司）。铵标准样品：1000 $\mu\text{g/ml}$ （编号GSB 04-2833-

2011，国家有色金属及电子材料分析测试中心）；氯化铵纯度标准物质：99.97%（编号GBW(E)060322，国防科技工业应用化学一级计量站）。

1.2.3 标准溶液配制：准确称取氯化铵纯度标准物质配成

1000 $\mu\text{g/ml}$ 的氨标准溶液，分别取0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0ml至100ml容量瓶中，加

15 mmol/L 甲烷磺酸至刻度线,配成氨含量为0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 $\mu\text{g/ml}$ 。

1.3 色谱条件 淋洗液15 mmol/L 甲烷磺酸，淋洗液流速1.0 ml/min；进样体积: 10 μl 。

1.4 采样方法 用一个内装5ml吸收液的大型气泡吸收管, 以0.5 L/min流量采气15min。

1.5 测定

按照仪器的操作说明,将离子色谱仪调节至最佳测定条件,分别测定标准系列,以峰面积对相

应的氨浓度($\mu\text{g/ml}$)绘制标准曲线；采样后样品及样品空白吸收液经0.2 μm

酸性微孔滤膜过滤后直接注入离子色谱仪，分析铵离子浓度。

2. 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择：

2.1.1 参照刘霞^[8]等报道的方法，选用IonPac CS12A阳离子色谱柱（4mm×250mm）和IonPac CG12A（4mm×50mm）阳离子保护柱，在选定的色谱条件下，氨保留时间为5.6min，速度快且分离效果好，空气中常见的金属阳离子不产生干扰，标准色谱图见图1。

2.1.2

淋洗液种类的选择：对盐酸、硫酸、甲烷磺酸三种溶剂进行考察，盐酸由于其易挥发，稳定性较差，在使用多次后浓度下降很快，由于浓度的波动造成每次测定保留时间的飘移较大，故只对硫酸和甲烷磺酸做比较详细的考察。配制含铵15 $\mu\text{g/ml}$ 、钠、钾、镁、钙各20 $\mu\text{g/ml}$

混合离子的溶液，分别以15mmol/L甲烷磺酸及硫酸为流动相，分离图分别见图1、图2。

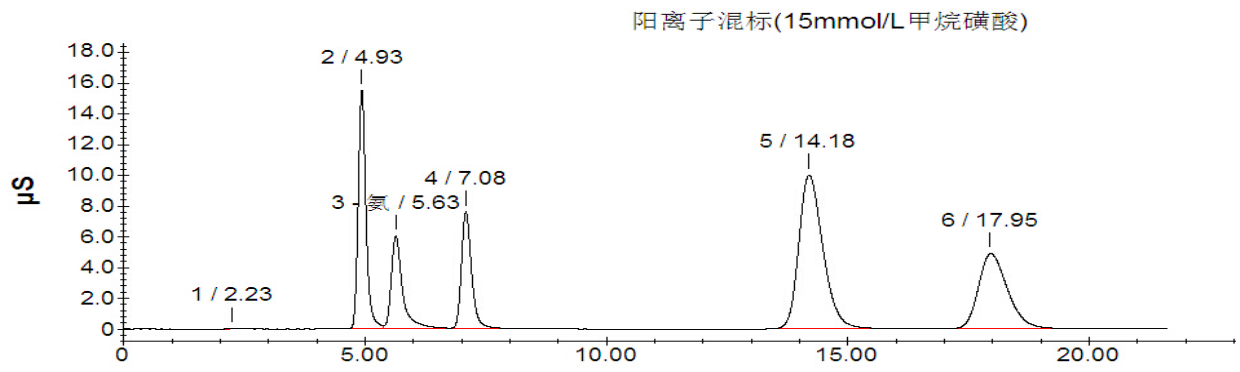


图1（15mmol/L甲烷磺酸淋洗）

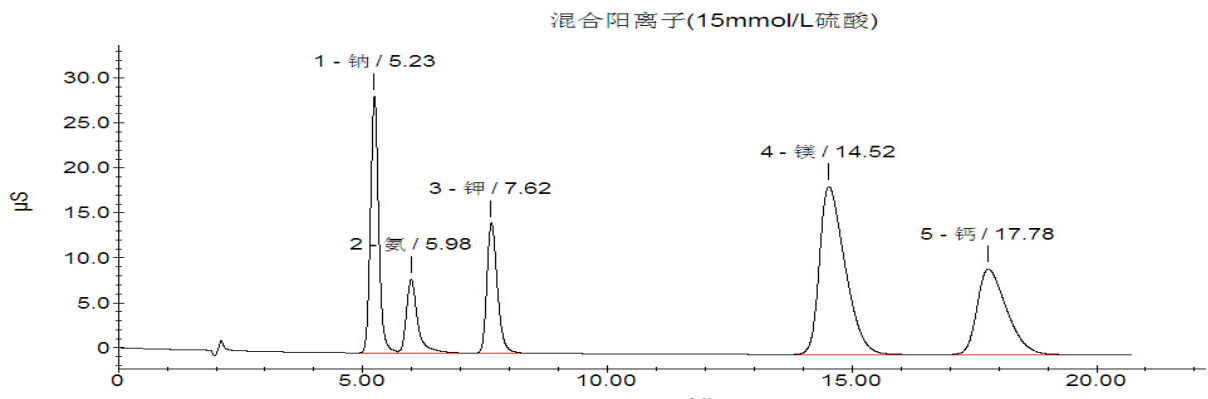


图2（15mmol/L硫酸淋洗）

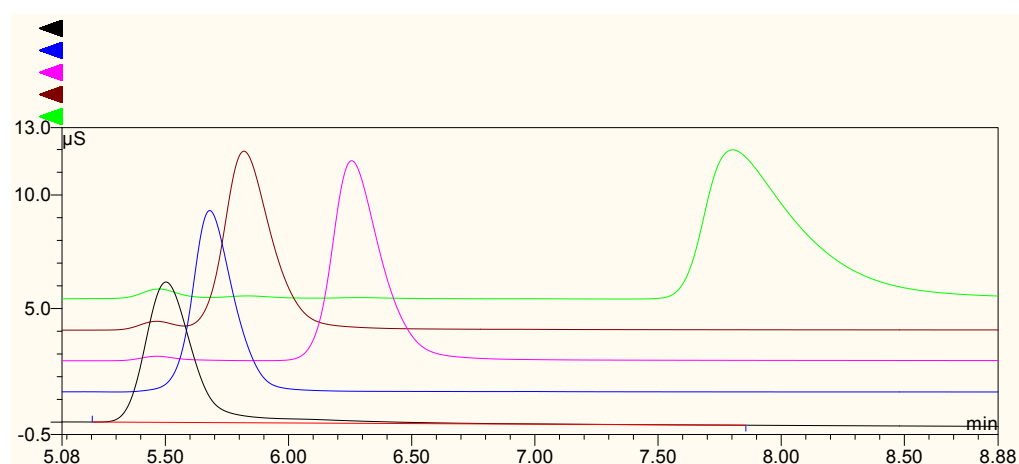
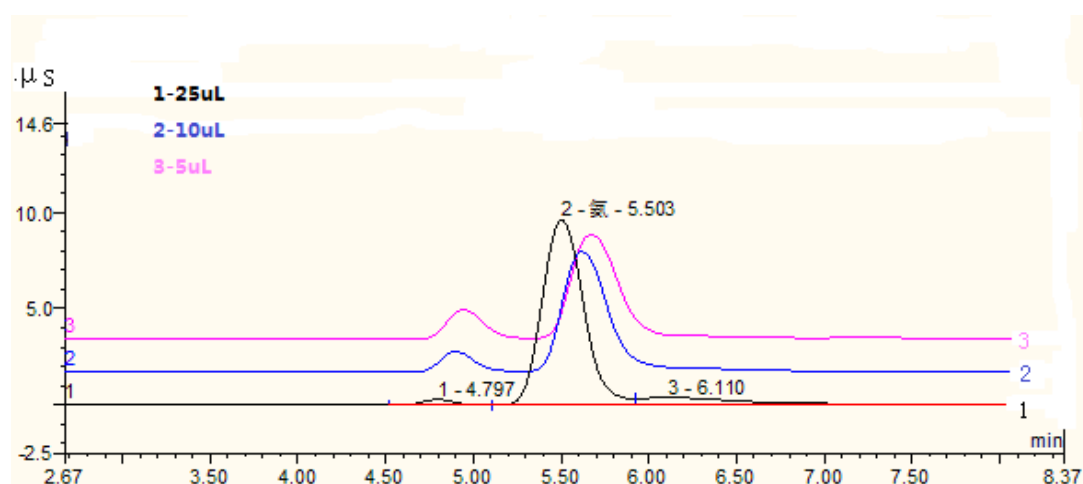
两种流动相各离子的分离度相近，峰形也一样；甲烷磺酸和硫酸都对皮肤、粘膜等组织有强烈的刺激和腐蚀作用，二者对人体健康及环境的影响比较接近，考虑到硫酸为备案购买试剂，购买不方便，故选择甲烷磺酸为淋洗液。

2. 1. 3淋洗液甲烷磺酸浓度和流速的选择：对10mmol/L、15mmol/L、20mmol/L三个浓度进行了比较，甲烷磺酸浓度较低时，保留时间过长，浓度较高时钠离子和铵离子的分离效果不佳，同时钾离子的峰出在氨的拖尾上，影响铵离子的测定。最终确定甲烷磺酸浓度15 mmol/L。

2. 1. 4进样体积的选择：NH₃在酸性溶液中以阳离子NH₄⁺形式存在，经阳离子色谱柱分离后，再与抑制器产生的OH⁻

反应生成NH₃·H₂O，呈弱碱性，在水溶液中部分电离，随浓度升高，电离度下降。使用20μ

2. 2干扰实验：在15mmol/L甲烷磺酸及1.0ml/min流速条件下，由图1可见，空气中常见的钠、钾、钙、镁离子等不干扰氨的测定，胺类的分离图见图4，二甲胺在铵离子和钾离子之间出峰，出峰时间为6.3min，当氨的浓度较高时二甲胺的存在会影响氨的定量，一甲胺和一乙胺出峰时间和铵很接近，会干扰氨的测定，如果现场存在一甲胺（浓度大于0.1 mg/m³）或一乙胺（浓度大于0.12 mg/m³），需用容量更大的柱子（比如用CS16柱子，以浓度低于40mmol/L的甲烷磺酸）恒温测定。其他胺类不影响氨的测定。



2. 3

标准曲线及检出限：由于抑制产物 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的特性，在 $0.32 \sim 30 \mu\text{g/ml}$ 范围，所得回归方程式为 $Y = -0.0011x^2 + 0.1024x + 0.0163$, r^2 值为0.9995。在进样 $10 \mu\text{l}$ 时，

$0.32 \sim 6 \mu\text{g/ml}$ 范围呈线性相关，在做较清洁的环境空气样品时可选用低浓度的一次相关曲线；在抑制器的抑制效果很好的情况下，曲线最高能做到 $100 \mu\text{g/ml}$ ，浓度越高，铵离子的拖尾越严重，不建议使用太高浓度的曲线。

方法检出限：配制 $1.0 \mu\text{g/ml}$ 的氨标准溶液，参考上述仪器条件，进行10次平行测定，求得检出限（峰面积的3倍标准差除以 $3 \mu\text{g/ml}$ 浓度点的峰面积乘以3计算）为 $0.10 \mu\text{g/ml}$ ，定量下限（10倍标准差对应浓度）为 $0.32 \mu\text{g/ml}$ 。在采样 7.5L 的条件下，方法的最低检出浓度为 0.07mg/m^3 ，最低定量浓度为 0.21mg/m^3 。

2. 4 采样方法的选择

2. 4. 1 采样方式的选择

OSHA中采用硫酸酸化的 $500 \text{mg}/250 \text{mg}$ 两段活性炭管进行采样^[9]，国内没有相关产品，不符合标准方法的实用性要求。刘振林等^[10]用普通硅胶管采集氨，NIOSH Method 6016^[11]采用硫酸酸化处理的硅胶管采样，普通硅胶管和酸性硅胶管国内已有成品可以购买，用于氨的采样有一定的可行性。

串联两个 10L 玻璃瓶，向两个瓶各加入等量的 $1 \sim 30 \mu\text{L}$ 氨水，平衡 40min 以上，以 0.1L/min 流速短时间采样 15min ，长时间采样 2h ，普通硅胶管($200 \text{mg}/100 \text{mg}$)用 15mmol/L 甲烷磺酸解吸，酸性硅胶管($200 \text{mg}/100 \text{mg}$)用纯水解吸，由低到高至氨的浓度达到 126mg/m^3 时，普通硅胶管短时间采样效率为 100% ，氨的浓度达到 530mg/m^3 时酸性硅胶管的短时间采样效率仍接近 100% ；氨的浓度为 $10.6 \sim 34.4 \text{mg/m}^3$ 时，普通硅胶管长时间采样效率为 $74\% \sim 59\%$ ，发生穿透，达不到标准方法的要求，氨的浓度至 112mg/m^3 时，酸性硅胶管长时间采样效率仍接近 100% ，满足职业卫生检测工作的需要。

存在问题：其一，酸性硅胶管普遍存在铵的本底空白且波动较大，同时也存在高浓度的钠、钙、镁以及铁、铝等阳离子干扰。高浓度钠离子会干扰铵离子的测定，钙、镁离子存在会导致分析时间较长，而铁、铝离子会造成柱效下降，这种情况文献中也有类似报道^[12]；其二，普通硅胶管用酸解吸，酸性硅胶管在硅胶上涂布了高浓度的硫酸，在强酸性情况下，半交联的硅溶出以胶体的形式存在，会吸附到柱子的固定相功能团上，硅基表面活性的多羟基，对二价或以上的金属有明显的吸附能力，从而导致此类化合物的峰拖尾，低浓度不检出等问题。在用酸性硅胶管实验了大约2个月后，钙镁离子的峰严重变形，钠离子的峰严重拖尾，影响到铵离子的测定。

2. 4. 2吸收液种类及采样管数的选择：串联两个10L的玻璃瓶，向两个瓶各加入1~8μL氨水，平衡40min以上，将串联三只装有5ml吸收液的大型气泡吸收管，以0.5ml/min流量采集15min，结果见表1和表2。

从表1、表2可见硫酸和甲烷磺酸吸收液在采样效率上很接近，故选择与淋洗液一致的15mmol/L甲烷磺酸为吸收液。

从表1、表2可以看出两种吸收液的前管采样效率均大于99%，说明单管采样完全能够满足GBZ/T210.4-2008采样效率大于90%的要求,故本法选择用单管采样。

表1 硫酸吸收液采样效率

氨浓度(mg/m³)	前管氨(μg)	中管氨(μg)	后管氨(μg)	前管效率(%)
14.4	107	0.90	0.15	99.0
33.8	252	0.60	0.67	99.5
68.7	514	0.85	0.75	99.7
85.4	639	0.50	0.75	99.8
122.2	914	1.35	1.0	99.7

表2 甲烷磺酸吸收液采样

氨浓度(mg/m³)	前管氨(μg)	中管氨(μg)	后管氨(μg)	前管效率(%)
13.2	98.0	0.40	0.30	99.3
24.9	186	0.50	0.45	99.5
51.2	383	0.54	0.19	99.8
78.9	591	0.10	0.45	99.9
107.9	809	0.10	0.50	99.9

2. 4. 3采样流速的选择：

使用50mg/m³的氨标准气体，以0.1~0.5L/min的流速采样15min，不同流速下采样效率均大于99%，故可根据现场浓度选择合适的流速。

2. 5方法的精密度

2. 5. 1

采样平行性：将购买的氨标准气平行采样6次，测定结果见表3。从表中可以看出，空气中

氨平行采样测定的RSD<5%，平行性良好。

表3 采样平行性

测定值(μg/ml)						平均浓度(mg/m³)	RSD (%)
52.2	55.0	52.8	50.2	55.2	52.5	53.0	3.56

2. 5. 2日内精密度：在吸收液中模拟样品加入一定量的铵离子，配成含铵9.52μg/ml、47.6 μg/ml、95.2μg/ml三种浓度，取18个吸收管,分成3组,每组6个,分别加入高、中、低三种浓度的吸收液，按分析步骤进行测定。同时作吸收液空白,计算前减去空白值。结果见表4。从表中可以看出日内标准偏差为0.63%~1.17%。

表4 吸收液铵的日内精密度测定结果(n=6)

配制浓度(μg/ml)	测定值(μg/ml)						测定均值 (μg/ml)	RSD (%)
9.52	9.52	9.46	9.45	9.54	9.54	9.61	9.52	0.63
47.6	48.40	47.76	47.56	47.93	48.28	47.54	47.91	0.77
95.2	94.20	94.96	96.37	95.82	93.29	94.73	94.89	1.17

2. 5. 3日间精密度：于一批吸收管中，分别加入模拟成含铵9.52μg/ml、47.6μg/ml、95.2μg/ml高中低三个浓度的吸收液，常温保存。然后在第1、3、5天分别进行测定，计算该组数据的相对标准偏差，即为日间精密度。从表5可以看出，日间测定的相对标准偏差为1.06%~1.43%。

表5 吸收液铵的日间精密度测定结果(n=6)

配制浓度(μg/ml)	测定值(μg/ml)						测定均值 (μg/ml)	RSD (%)
9.52	9.52	9.46	9.76	9.74	9.73	9.77	9.67	1.43
47.6	48.40	47.76	49.34	48.71	49.06	48.14	48.57	1.21
95.2	94.20	94.96	94.65	94.61	96.65	96.34	95.23	1.06

2. 6 方法准确度

2. 6. 1测定铵离子浓度为1000μg/L的有证标准样品（GSB04-2833-2011），测定值为：离子色谱法994 μg/L，在证书中给定的0.7%不确定度范围内。

2. 6. 2采集工作场所空气中氨，用离子色谱法和钠氏试剂比色法同时测定，结果见表6，配对t检验结果显示两种方法差异无显著意义（t=1.201，df=5，P=0.284）。

表6 离子色谱法和钠氏试剂分光光度法比对结果

样品编号	1	2	3	4	5	6
离子色谱法mg/m³	15.85	13.98	7.87	9.89	4.08	6.60
钠氏比色法mg/m³	15.73	14.67	8.20	10.0	3.95	6.64

2. 7

样品稳定性：于一批吸接管中，分别加入模拟成含铵约10、50、100μg/ml高中低三个浓度的吸收液，常温保存。然后分别于第1天、第3天、第5天、第7天，每种浓度各取6管进行分析，计算存放不同时间的样品下降率,样品在常温放置7天后下降率均<10%，证明样品在室温下至少可以稳定7天。

表7 离子色谱法测定空气中氨的保存时间实验结果(n=6)

样品保存 时间(天)	低浓度组		中浓度组		高浓度组	
	结果	下降率（%）	结果	下降率（%）	结果	下降率（%）
第1天	9.52	/	47.91	/	94.89	/
第3天	9.72	-2.05	48.48	-1.19	95.19	-0.31
第5天	9.70	-1.92	49.07	-2.43	95.88	-1.04
第7天	9.96	-4.62	50.02	-4.41	97.02	-2.24

3. 结论

本次建立的离子色谱法测定工作场所空气中氨的浓度的方法，采样效率高，采样测定平行性好，干扰离子影响小，

满足工作场所空气中标准方法制定指南的要求，可用于工作场所中氨气的监测。

参考文献

[1] 夏元洵.化学物质毒性全书[M]. 上海：上海科学技术文献出版社，1991：575-576.

[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] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M] .北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[4] 国家环保总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M] .北京: 中国环境科学出版社, 2003.

[5] 马雁军, 易小丽, 李娜 等. 改进的离子色谱法用于卷烟主流烟气中氨的测定. 中国烟草学报[J]. 2012, 18 (4) : 1-8.

[6] 熊开生, 赵广健, 陆全球 等. 离子色谱法测定室内环境空气中氨的含量, 现代仪器[J]. 2005, (5) : 37-38.

[7] 徐祎然, 薛景娇, 贺宾 等. 离子色谱法测定卷烟烟气中氨, 理化检验-化学分册[J].2010, 46 (10) : 1152-1157.

[8]

刘霞, 李静, 徐方圆等.博物馆室内微环境中碱性气体的被动采样方法研究.环境监测管理与技术,2009,2(1):13-17

[9] Occupational Safety and Health Administration Analytical Laboratory. Ammonia in Workplace Atmospheres - Solid Sorbent, Method No.ID-188[EB/OL].
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id188/id188.html>,2014-02-27

[10]

刘振林, 查海霞, 袁金华.工作场所空气中氨的硅胶管采集离子色谱测定法.中华劳动卫生职业病杂志, 2012,30 (2) : 137-139

[11] Mary Ellen Cassinelli, NIOSH/DPSE/QASA.NIOSH METHOD 6016 AMMONIA by IC[EB/OL].<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6016.pdf>,1996-5-15.

[12] Bishop R.W., Belkin F., Gaffney R. Evaluation of a new ammonia sampling and analytical procedure. Am.Ind.Hyg.Assoc.J.1986;47(2):135-137.