

离子色谱法测定实验动物环境空气中的氨

钟汉怀, 邱 宏

(重庆市疾病预防控制中心, 重庆 400042)

【摘要】 目的 建立一种用抑制电导离子色谱仪测定实验动物环境空气中氨的方法。方法 以稀硫酸作为吸收液采集空气中的氨,使氨在吸收液中转化为铵离子,选用抑制型电导检测器,CS12A 阳离子分析柱,以甲磺酸作为淋洗液,通过测定吸收液中的铵离子的含量来计算空气中氨的浓度。结果 铵离子在 0 ~ 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内具有良好的线性($r = 0.9991$),方法精密度高($\text{RSD} < 6.38\%$),最低检出浓度为 0.012 mg/m^3 ,方法的平均回收率 98.8%。结论 该法操作简便,无干扰离子影响,可作为实验动物环境空气中氨的测定方法。

【关键词】 氨;离子色谱法;实验动物环境空气

【中图分类号】 R-33 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1671-7856(2015) 09-0070-03

doi: 10.3969/j.issn.1671.7856.2015.009.013

An ion chromatography method for detection of ammonia in the environmental air in laboratory animal facilities

ZHONG Han-huai, QIU Hong

(1. Chongqing Center for Disease Control and Prevention, Chongqing 400042, China)

【Abstract】 Objective To establish an ion chromatography (IC) method for detection of ammonia in the environmental air of laboratory animal facilities. **Methods** Dilute sulfuric acid was used as the absorption liquid to collect ammonia in the air. Ammonia was converted into ammonium ion in the absorption solution. With methylene sulfonic acid as the pouring liquid, the content of ammonium ion in the absorption solution was detected, and the concentration of ammonia in the air was calculated. **Results** The ammonium ion showed good linearity in the range of 0 to 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ($r = 0.9994$), and high precision ($\text{RSD} < 6.38\%$). The lowest detected concentration was 0.012 mg/m^3 , and the average recovery was 98.8%. **Conclusions** This is a simple method, easy to operate, not interfered by other ions, and can be used to detect the ammonia in the environmental air of laboratory animal facilities.

【Key words】 Ammonia; Ion chromatography (IC); Laboratory animal; Environmental air

实验动物几乎终身被限制在一个极其有限的环境范围内生活,这种环境成了实验动物赖以生存的条件。氨浓度是动态实验动物繁育、生产设施环境的重要指标,现行的标准方法是纳氏比色法^[1],使用剧毒化学试剂,对实验人员有较大的危害。本

文建立了用离子色谱法测定实验动物环境中氨的方法,检出限比纳氏比色法有较大的提高,实验不需要剧毒化学试剂,对实验人员起到了很好的保护作用。

[通讯作者] 钟汉怀(1964-),男,大专,主管技师,主要从事实验动物环境及职业病危害因素检测。

1 材料和方法

1.1 原理

动物环境空气中的氨用稀硫酸吸收, 化学反应为 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, 形成的 NH_4^+ 用离子色谱法定量, 采用阳离子分析柱分离, 抑制性电导检测离子色谱法检测, 用 NH_4^+ 的保留时间定性, 峰面积定量。通过测定吸收液中的 NH_4^+ 的浓度, 计算空气中氨的含量。

1.2 仪器与试剂

仪器 FDC-1500 防爆型大气采样器(盐城市科博电子仪器有限公司); 10 mL 大型气泡吸收管; DIONEX ICS-1100 离子色谱仪, CG12A 阳离子保护柱, CS12A 阳离子分析柱, AS-AP 自动进样器。氨吸收液: 0.05 mol/L 硫酸溶液; 淋洗液: 甲烷磺酸溶液; 氨标准溶液 1 mg/mL (国家标准物质); 无氨蒸馏水。

1.3 仪器条件

淋洗液: 20 mmol/L 甲烷磺酸溶液; 淋洗液流速: 1.0 mL/min; 抑制器电流: 59 mA; 柱温: 30℃

1.4 采样

在采样点, 用装有 5 mL 吸收液的大型气泡吸收管的空气采样器, 以 0.5 L/min 的速度采集 5 L 空气样品。

1.5 分析步骤

1.5.1 现场空白: 将装有 5 mL 吸收液的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, 作为样品的现场空白。

1.5.2 样品处理: 用吸收管中的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次, 混匀, 用 0.2 μm 的微孔滤膜过滤, 待测。

1.5.3 标准曲线的绘制: 配制 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μg/mL 的氨标准系列。将调节仪器至最佳状态后, 待基线平稳后进样 50 μL, 每个浓度测定 3 次, 将测得的峰面积均值对标准液浓度绘制标准曲线。

1.5.4 样品测定: 按照测定标准溶液的调节测定样品与空白溶液, 记录保留时间与峰面积。

1.5.5 计算公式: 按以下公式计算空气中氨的浓度

$$X = \frac{5(c - c_0)}{V_0}$$

式中: X - 空气中氨的浓度, mg/m³;

5 - 样品溶液体积, mL;

c - 测得的样品溶液中氨的含量; μg/mL;

c₀ - 测得的现场空白溶液中氨的含量

v₀ - 标准采样体积, L。

如果样品中氨浓度超过标准系列, 可稀释后测定。

2 结果

2.1 流动相的选择

本实验分别用 10 mmol/L 的硫酸溶液和 20 mmol/L 的甲烷磺酸溶液作为流动相, 结果表明, 用硫酸作为流动相时, 色谱峰型较宽且拖尾, 检测灵敏度也不及甲烷磺酸, 故选择 20 mmol/L 的甲烷磺酸溶液作为本实验的流动相。

2.2 标准曲线、检出限与测定范围

实验结果表明, 氨浓度在 0 ~ 1.00 μg/mL 范围时, 峰面积与氨浓度呈线性关系, 回归方程 $y = 0.0004 + 0.7095x$, $r = 0.9991$ 。配制接近空白的标准溶液, 进行 10 次连续测定, 以测定结果的 3 倍标准差计算检出限, 为 0.012 μg/mL。按照 GB14925-2010 附录 I, 采样体积为 5 L 时, 方法的最低检出浓度为 0.012 mg/m³。

2.3 采样效率

本实验完全采用 GB14925-2010 附录 I 方法采样, 采样效率同国标方法。

2.4 精密度

分别取 0.20、0.50、0.80 μg/mL 氨标准溶液, 按照本法测定, 每种浓度重复测定 6 次, 其相对偏差 (RSD) 分别为 6.38%、2.73%、1.27% (表 1)。

表 1 精密度试验 (n = 6)

Tab.1 Precision test (n = 6)

标准溶液浓度 (μg/mL)	测定均值 μg/mL	RSD (%)
0.20	0.174	6.38
0.50	0.480	2.73
0.80	0.794	1.27

2.5 准确度

在兔饲养室现场采集 15 份空气样品, 将样品溶液倒出后混匀, 作为本底进行加标回收试验。方法的回收率为 95.2% ~ 104.3%, 平均回收率 98.8% (表 2)。

表 2 准确度试验

Tab.2 Accuracy test

本底值 (μg)	加标量 (μg)	测得值 (μg)	回收率 (%)
0.34	0.50	0.80	95.2
0.34	1.00	1.30	97.0
0.34	1.50	1.92	104.3

表 3 方法比对结果 Method c
Tab.3 Comparison of the results obtained by the two methods

方法/结果	标准溶液 1(0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	标准溶液 2(0.60 $\mu\text{g}/\text{mL}$)
本法/测定结果($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.394,0.398,0.387,0.378,0.395,0.390	0.594,0.586,0.601,0.588,0.590,0.592
国标/测定结果($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.394,0.401,0.386,0.408,0.404,0.398	0.588,0.592,0.595,0.581,0.584,0.575

2.6 方法比对

配制两组不同浓度的氨标准溶液(0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.60 $\mu\text{g}/\text{mL}$),分别采用本法与 GB14925-2010 附录 I 方法对两组样品进行测定,每组浓度测定 6 次,结果见表 3。两组标准溶液的测定结果,经 F 检验, $F < F_{0.05, 10}$,两种方法测定结果精密度之间无显著性差异;经 t 检验, $t < t_{0.05, 10}$,两种方法测定结果间差异无显著性。

2.7 稳定性试验

将新配制的 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氨标准溶液分别倒入 36 支 10 mL 比色管中,分为 6 组,每组 6 支,塞上试管塞并用封口胶密封,置于 4~8 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。分别于当天及第 1、3、5、7、10 天测定。测定结果见表 4,10 d 内氨浓度的下降率均在 5% 以内,样品在 4~8 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中至少可放置 10 d。

表 4 稳定性试验
Tab.4 Results of stability test

项目	0 d	1 d	3 d	5 d	7 d	10 d
测定结果 (均值, $\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.505	0.502	0.498	0.492	0.489	0.482
下降率(%)	0	0.6	1.4	2.6	3.3	4.6

2.8 干扰试验

根据离子色谱的分离原理,样品溶液中阴离子在阳离子柱上不保留、不干扰阳离子的测定^[2]。从色谱图上可以看出 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 的保留时间最接近, K^+ 和 NH_4^+ 具有较好的分离度($R = 2.4$),仅高浓度的 Na^+ 对 NH_4^+ 有一定的干扰,但动物环境

空气中几乎没有 Na^+ ,因此不会干扰氨的测定(图 1)。

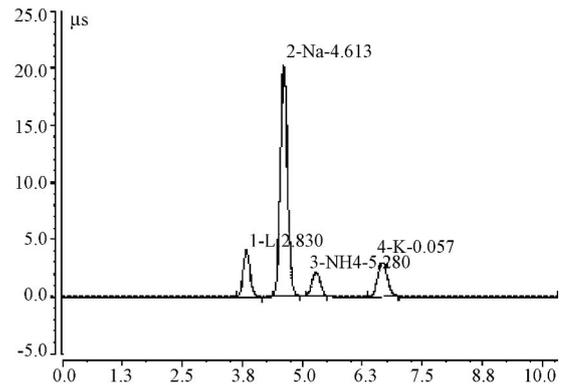


图 1 铵离子色谱图

Fig.1 Ammonium ion chromatogram

3 讨论

用离子色谱法测定实验动物环境空气中氨浓度具有操作简便、检出限低、选择性好、抗干扰能力强、不需要使用剧毒试剂氯化汞等优点,是测定实验动物环境中氨的理想方法。

参考文献:

- [1] GB14925-2010. 实验动物 环境及设施 附录 I [S]. 2010.
- [2] 沐世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M] 北京: 化学工业出版社. 2000; 107-113.

[修回日期]2015-08-08