

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 536-2009

代替 GB 7481-87

水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法

Water quality—Determination of ammonia nitrogen—

Salicylic acid spectrophotometry

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-12-31 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

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.....	3
6 样品	3
7 分析步骤.....	4
8 结果表示.....	4
9 准确度和精密度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中氨氮的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的水杨酸分光光度法。

本标准是对《水质 氨的测定 水杨酸分光光度法》（GB7481-87）的修订。

本标准首次发布于 1987 年，原标准起草单位是江西省赣州地区环境监测站。本次为首次修订。本次修订的主要内容如下：

——标准的名称由《水质 氨的测定 水杨酸分光光度法》改为《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》。

——增加 30mm 比色皿测定方式，降低了方法的检出限，扩大了方法的适用范围。明确规定了方法的测定下限和测定上限。

——合并了结果的计算公式。

——修改了规范性附录。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1987 年 3 月 14 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 氨的测定 水杨酸分光光度法》（GB7481-87）废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

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。

水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的水杨酸分光光度法。

本标准适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

当取样体积为 8.0mL, 使用 10mm 比色皿时, 检出限为 0.01mg/L, 测定下限为 0.04mg/L, 测定上限为 1.0mg/L (均以 N 计)。

当取样体积为 8.0mL, 使用 30mm 比色皿时, 检出限为 0.004mg/L, 测定下限为 0.016mg/L, 测定上限为 0.25mg/L (均以 N 计)。

2 方法原理

在碱性介质 ($\text{pH} = 11.7$) 和亚硝基铁氰化钠存在下, 水中的氨、铵离子与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物, 在 697nm 处用分光光度计测量吸光度。

3 干扰及消除

本方法用于水样分析时可能遇到的干扰物质及限量, 详见附录 B。

苯胺和乙醇胺产生的严重干扰不多见, 干扰通常由伯胺产生。氯胺、过高的酸度、碱度以及含有使次氯酸根离子还原的物质时也会产生干扰。

如果水样的颜色过深、含盐量过多, 酒石酸钾盐对水样中的金属离子掩蔽能力不够, 或水样中存在高浓度的钙、镁和氯化物时, 需要预蒸馏。

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和分析纯化学试剂, 实验用水为按 4.1 制备的水, 使用经过检定的容量器皿和量器。

4.1 无氨水, 在无氨环境中用下述方法之一制备。

4.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂 (氢型) 柱, 将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加 10g 同样的树脂, 以利于保存。

4.1.2 蒸馏法

在 1000mL 的蒸馏水中, 加 0.10mL 硫酸 (4.3), 在全玻璃蒸馏器中重蒸馏, 弃去前 50mL 馏出液, 然后将约 800mL 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加 10g 强

酸性阳离子交换树脂（氢型）。

4.1.3 纯水器法

用市售纯水器直接制备。

4.2 乙醇， $\rho=0.79\text{g/mL}$ 。

4.3 硫酸， $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/mL}$ 。

4.4 轻质氧化镁（ MgO ）

不含碳酸盐，在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

4.5 硫酸吸收液， $c=0.01\text{mol/L}$ 。

量取 0.54mL 硫酸（4.3）加入水中，稀释至 1L 。

4.6 氢氧化钠溶液， $c(\text{NaOH})=2\text{mol/L}$ 。

称取 8g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100mL 。

4.7 显色剂（水杨酸-酒石酸钾钠溶液）

称取 50g 水杨酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$ ，加入约 100mL 水，再加入 160mL 氢氧化钠溶液（4.6），搅拌使之完全溶解；再称取 50g 酒石酸钾钠（ $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ），溶于水中，与上述溶液合并移入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至标线。贮存于加橡胶塞的棕色玻璃瓶中，此溶液可稳定 1 个月。

4.8 次氯酸钠

可购买商品试剂，亦可自己制备，详细的制备方法见附录 A.1。

存放于塑料瓶中的次氯酸钠，使用前应标定其有效氯浓度和游离碱浓度（以 NaOH 计），标定方法见附录 A.2 和附录 A.3。

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

取经标定的次氯酸钠（4.8），用水和氢氧化钠溶液（4.6）稀释成含有有效氯浓度 3.5g/L ，游离碱浓度 0.75mol/L （以 NaOH 计）的次氯酸钠使用液，存放于棕色滴瓶内，本试剂可稳定一个月。

4.10 亚硝基铁氰化钠溶液， $\rho=10\text{g/L}$ 。

称取 0.1g 亚硝基铁氰化钠 $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 置于 10mL 具塞比色管中，加水至标线。本试剂可稳定一个月。

4.11 清洗溶液

将 100g 氢氧化钾溶于 100mL 水中，溶液冷却后加 900mL 乙醇（4.2），贮存于聚乙烯瓶内。

4.12 溴百里酚蓝指示剂 (bromthymol blue), $\rho=0.5\text{g/L}$ 。

称取 0.05g 溴百里酚蓝溶于 50mL 水中, 加入 10mL 乙醇 (4.2), 用水稀释至 100mL。

4.13 氨氮标准贮备液, $\rho_{\text{N}}=1000\mu\text{g/mL}$ 。

称取 3.8190g 氯化铵(NH_4Cl , 优级纯, 在 $100^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 干燥 2h), 溶于水中, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。此溶液可稳定 1 个月。

4.14 氨氮标准中间液, $\rho_{\text{N}}=100\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00mL 氨氮标准贮备液 (4.13) 于 100mL 容量瓶中, 稀释至标线。此溶液可稳定 1 周。

4.15 氨氮标准使用液, $\rho_{\text{N}}=1\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00mL 氨氮标准中间液 (4.14) 于 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。临用现配。

5 仪器和设备

5.1 可见分光光度计: 10mm~30mm 比色皿。

5.2 滴瓶: 其滴管滴出液体积, 1mL 相当于 20 滴。

5.3 氨氮蒸馏装置: 由 500mL 凯式烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成, 冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管, 使出口尖端浸入吸收液液面下。亦可使用蒸馏烧瓶。

5.4 实验室常用玻璃器皿: 所有玻璃器皿均应用清洗溶液 (4.11) 仔细清洗, 然后用水冲洗干净。

6 样品

6.1 样品采集与保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内, 要尽快分析。如需保存, 应加硫酸使水样酸化至 $\text{pH}<2$, $2^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 下可保存 7 天。

6.2 水样的预蒸馏

将 50mL 硫酸吸收液 (4.5) 移入接收瓶内, 确保冷凝管出口在硫酸溶液液面之下。分取 250mL 水样 (如氨氮含量高, 可适当少取, 加水至 250mL) 移入烧瓶中, 加几滴溴百里酚蓝指示剂 (4.12), 必要时, 用氢氧化钠溶液 (4.6) 或硫酸溶液 (4.5) 调整 pH 至 6.0 (指示剂呈黄色) ~7.4 (指示剂呈蓝色) 之间, 加入 0.25g 轻质氧化镁 (4.4) 及数粒玻璃珠, 立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏, 使馏出液速率约为 10mL/min , 待馏出液达 200mL 时, 停止蒸馏, 加水定容至 250mL。

7 分析步骤

7.1 校准曲线

用 10mm 比色皿测定时，按表 1 制备标准系列。

表 1 标准系列（10mm 比色皿）

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液（4.15），mL	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
氨氮含量，μg	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00

用 30mm 比色皿测定时，按表 2 制备标准系列。

表 2 标准系列（30mm 比色皿）

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液（4.15），mL	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
氨氮含量，μg	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00

根据表 1 或表 2，取 6 支 10mL 比色管，分别加入上述氨氮标准使用液（4.15），用水稀释至 8.00mL，按 7.2 步骤测量吸光度。以扣除空白的吸光度为纵坐标，以其对应的氨氮含量（μg）为横坐标绘制校准曲线。

7.2 样品测定

取水样或经过预蒸馏的试料 8.00mL（当水样中氨氮浓度高于 1.0mg/L 时，可适当稀释后取样）于 10mL 比色管中。加入 1.00mL 显色剂（4.7）和 2 滴亚硝基铁氰化钠（4.10），混匀。再滴入 2 滴次氯酸钠使用液（4.9）并混匀，加水稀释至标线，充分混匀。

显色 60min 后，在 697nm 波长处，用 10mm 或 30mm 比色皿，以水为参比测量吸光度。

7.3 空白试验

以水代替水样，按与样品分析相同的步骤进行预处理和测定。

8 结果表示

水样中氨氮的浓度按下式计算：

$$\rho_{\text{N}} = \frac{A_s - A_b - a}{b \times V} \times D$$

式中： ρ_{N} ——水样中氨氮的浓度，以氮计，mg/L；

A_s ——样品的吸光度；

A_b ——空白试验（7.3）的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

V ——所取水样的体积，mL；

D ——水样的稀释倍数。

9 准确度和精密度

表 3 标准样品和实际样品的准确度和精密度

样品	氨氮浓度 ρ_N (mg/L)	重复次数	标准偏差 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	相对误差 (%)
标准样品 1	0.477	10	0.014	2.94	2.4
标准样品 2	0.839	10	0.013	1.55	1.6
地表水	0.277	10	0.010	3.61	—
污水	4.69	10	0.053	1.13	—

注：①来自一个实验室的数据。

10 质量保证和质量控制

10.1 试剂空白的吸光度应不超过 0.030（光程 10mm 比色皿）。

10.2 水样的预蒸馏

蒸馏过程中，某些有机物很可能与氨同时馏出，对测定有干扰，其中有些物质（如甲醛）可以在酸性条件（ $\text{pH} < 1$ ）下煮沸除去。在蒸馏刚开始时，氨气蒸出速度较快，加热不能过快，否则造成水样暴沸，馏出液温度升高，氨吸收不完全。馏出液速率应保持在 10mL/min 左右。

10.3 蒸馏器的清洗

向蒸馏烧瓶中加入 350mL 水，加数粒玻璃珠，装好仪器，蒸馏到至少收集了 100mL 水，将馏出液及瓶内残留液弃去。

10.4 显色剂的配制

若水杨酸未能全部溶解，可再加入数毫升氢氧化钠溶液（4.6），直至完全溶解为止，并用 1mol/L 的硫酸调节溶液的 pH 值在 6.0~6.5 之间。

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 ($\rho = 1.19\text{g/mL}$) 逐滴作用于高锰酸钾固体, 将逸出的氯气导入 2mol/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 10.0mL 次氯酸钠 (4.8) 于 100mL 容量瓶中, 加水稀释至标线, 混匀。移取 10.0mL 稀释后的次氯酸钠溶液于 250mL 碘量瓶中, 加入蒸馏水 40mL , 碘化钾 2.0g , 混匀。再加入 6mol/L 硫酸溶液 5mL , 密塞, 混匀。置暗处 5min 后, 用 0.10mol/L 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入约 1mL 淀粉指示剂, 继续滴至蓝色消失为止。其有效氯浓度按 (A1) 计算:

$$\text{有效氯 (g/L, 以 Cl}_2\text{ 计)} = \frac{c \times V \times 35.46}{10.0} \times \frac{100}{10} \quad (\text{A1})$$

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 。

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

甲基红指示剂: $\rho = 0.5\text{g/L}$ 。称取 50mg 甲基红溶于 100mL 乙醇 (4.2) 中。

盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) = 0.10\text{mol/L}$ 。取 8.5mL 盐酸 ($\rho = 1.19\text{g/L}$) 于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。标定方法: 移取 25.00mL 碳酸钠标准溶液于 150mL 锥形瓶中, 加 25mL 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。用公式 (A2) 计算盐酸的浓度:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{A2})$$

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 (4.8) 1.0mL 于 150mL 锥形瓶中, 加 20mL 水, 以酚酞作指示剂, 用 0.10mol/L 盐酸标准滴定溶液滴定至红色消失为止。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。

$$\text{游离碱的浓度 (mol/L, 以 NaOH 计)} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V}$$

式中: C_{HCl} ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L ;

V_{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 。

附录 B
(资料性附录)
共存离子的影响及其消除

经实验，酒石酸盐和柠檬酸盐均可作为掩蔽剂使用。本标准采用酒石酸盐作掩蔽剂。按实验方法测定 $4\text{ }\mu\text{g}$ 氨氮时，下表中列出的离子量对实验无干扰。

共存离子	允许量 μg	共存离子	允许量 μg	共存离子	允许量 μg
钙 (II)	500	钼 (VI)	100	硼 (III)	250
镁 (II)	500	钴 (II)	50	硫酸根	2×10^4
铝 (III)	50	镍 (II)	1000	磷酸根	500
锰 (II)	20	铍 (II)	100	硝酸根	500
铜 (II)	250	钛 (IV)	20	亚硝酸根	200
铅 (II)	50	钒 (V)	500	氟离子	500
锌 (II)	100	镧 (III)	500	氯离子	1×10^5
镉 (II)	50	铈 (IV)	50	二苯胺	50
铁 (III)	250	钨 (III)	500	三乙醇胺	50
汞 (II)	10	银 (I)	50	苯胺	1
铬 (VI)	200	铈 (III)	100	乙醇胺	1
钨 (VI)	1000	锡 (IV)	50		
铀 (VI)	100	砷 (III)	100		