

# 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 铵的测定 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 铵的测定 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 铵的测定 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的分析纯化学试剂, 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（ $\text{MgO}$ ）

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  $0.54\text{mL}$  硫酸（4.3）加入水中，稀释至  $1\text{L}$ 。

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

称取  $8\text{g}$  氢氧化钠溶于水中，稀释至  $100\text{mL}$ 。

4.7 显色剂（水杨酸-酒石酸钾钠溶液）

称取  $50\text{g}$  水杨酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$ ，加入约  $100\text{mL}$  水，再加入  $160\text{mL}$  氢氧化钠溶液（4.6），搅拌使之完全溶解；再称取  $50\text{g}$  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  $1000\text{mL}$  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  $\text{NaOH}$  计），标定方法见附录 A.2 和附录 A.3。

4.9 次氯酸钠使用液， $\rho$ （有效氯） $=3.5\text{g/L}$ ， $c$ （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  $3.5\text{g/L}$ ，游离碱浓度  $0.75\text{mol/L}$ （以  $\text{NaOH}$  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  $0.1\text{g}$  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  $10\text{mL}$  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  $100\text{g}$  氢氧化钾溶于  $100\text{mL}$  水中，溶液冷却后加  $900\text{mL}$  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( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 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  $10\text{mL}/\text{min}$ , 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, $\mu\text{g}$	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, $\mu\text{g}$	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 ( $\mu\text{g}$ ) 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： $\rho_{\text{N}}$ ——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 $\rho_N$ (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：<sup>①</sup>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（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  $2\text{mol/L}$  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  $10.0\text{mL}$  次氯酸钠 (4.8) 于  $100\text{mL}$  容量瓶中, 加水稀释至标线, 混匀。移取  $10.0\text{mL}$  稀释后的次氯酸钠溶液于  $250\text{mL}$  碘量瓶中, 加入蒸馏水  $40\text{mL}$ , 碘化钾  $2.0\text{g}$ , 混匀。再加入  $6\text{mol/L}$  硫酸溶液  $5\text{mL}$ , 密塞, 混匀。置暗处  $5\text{min}$  后, 用  $0.10\text{mol/L}$  硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入约  $1\text{mL}$  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,  $\text{mol/L}$ ;  
 $V$ ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积,  $\text{mL}$ 。  
 $35.46$ ——有效氯的摩尔质量 ( $\text{Cl}_2/2$ ),  $\text{g/mol}$ 。

#### 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  $180^\circ\text{C}$  干燥  $2\text{h}$  的无水碳酸钠  $2.6500\text{g}$ , 溶于新煮沸放冷的水中, 移入  $500\text{mL}$  容量瓶中, 稀释至标线。

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

盐酸标准滴定溶液:  $c(\text{HCl}) = 0.10\text{mol/L}$ 。取  $8.5\text{mL}$  盐酸 ( $\rho = 1.19\text{g/L}$ ) 于  $1000\text{mL}$  容量瓶中, 用水稀释至标线。标定方法: 移取  $25.00\text{mL}$  碳酸钠标准溶液于  $150\text{mL}$  锥形瓶中, 加  $25\text{mL}$  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,  $\text{mol/L}$ ;  
 $c_1$ ——碳酸钠标准溶液的浓度,  $\text{mol/L}$ ;  
 $V_1$ ——碳酸钠标准溶液的体积,  $\text{mL}$ ;  
 $V_2$ ——盐酸标准滴定溶液的体积,  $\text{mL}$ 。

##### 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)  $1.0\text{mL}$  于  $150\text{mL}$  锥形瓶中, 加  $20\text{mL}$  水, 以酚酞作指示剂, 用  $0.10\text{mol/L}$  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:  $C_{\text{HCl}}$ ——盐酸标准溶液的浓度,  $\text{mol/L}$ ;  
 $V_{\text{HCl}}$ ——滴定时消耗的盐酸溶液的体积,  $\text{mL}$ ;  
 $V$ ——滴定时吸取的次氯酸钠溶液的体积,  $\text{mL}$ 。

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  $4\mu\text{g}$  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 $\mu\text{g}$	共存离子	允许量 $\mu\text{g}$	共存离子	允许量 $\mu\text{g}$
钙(II)	500	钼(VI)	100	硼(III)	250
镁(II)	500	钴(II)	50	硫酸根	$2\times 10^4$
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	$1\times 10^5$
镉(II)	50	铈(IV)	50	二苯胺	50
铁(III)	250	钷(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		