

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 666-2013

水质 氨氮的测定

流动注射-水杨酸分光光度法

Water quality-Determination of ammonium nitrogen by flow injection
analysis (FIA) and Salicylic acid spectrophotometry

(发布稿)

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。

2013-10-25发布

2014-01-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	3
10 精密度和准确度	4
11 质量保证和质量控制.....	4
12 注意事项	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，规范水中氨氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的流动注射-水杨酸分光光度法。

本标准首次发布。

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：苏州市环境监测中心站和常熟市环境监测站。

本标准验证单位：苏州市自来水公司水质检测中心、南通市环境监测中心站、江苏省海洋水产研究所、南昌市环境监测站、华东师范大学河口海岸科学研究院和常熟市环境监测站。

本标准环境保护部2013年10月25日批准。

本标准自2014年1月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氨氮的测定 流动注射-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流动注射分析-分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

当检测光程为 10mm 时，本方法的检出限为 0.01mg/L（以 N 计），测定范围为 0.04mg/L~5.00mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 536	水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范

3 方法原理

3.1 流动注射分析仪工作原理

在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，试样和试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测。

3.2 化学反应原理

在碱性介质中，试剂中的氨、铵离子与次氯酸根反应生成氯胺。在 60℃ 和亚硝基铁氰化钾存在条件下，氯胺与水杨酸盐反应形成蓝绿色化合物，于 660nm 波长处测量吸光度。

参考工作流程图，见图 1。

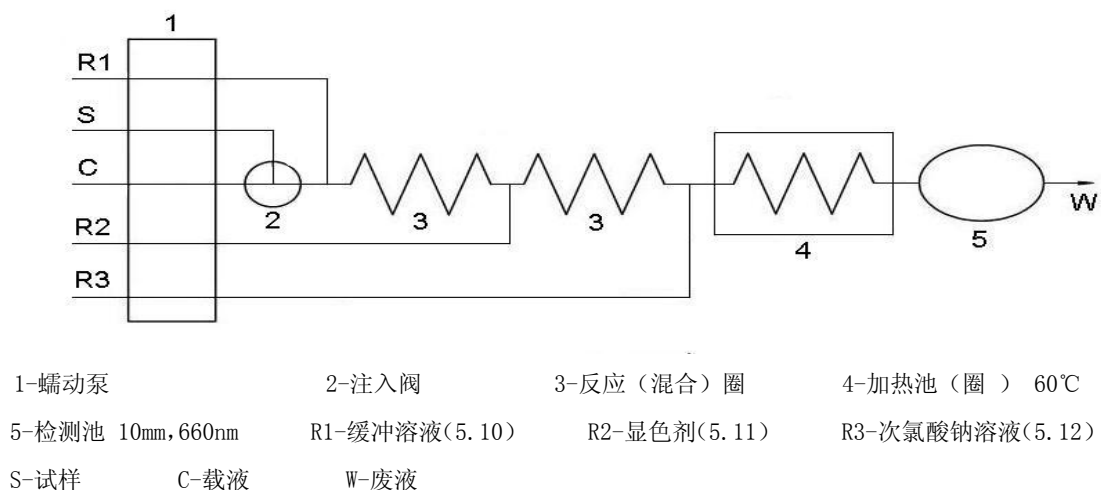


图 1 流动注射-水杨酸分光光度法测定氨氮参考工作流程图

4 干扰和消除

4.1 样品中的余氯会形成氯胺干扰测定，可加入适量的硫代硫酸钠溶液（5.15）除去。

4.2 当样品中铁离子、锰离子浓度分别大于 500mg/L 和 35mg/L 时，对分析产生正干扰；水

样浑浊或有颜色也会干扰测定，可参照 HJ 536 对样品进行预蒸馏。样品中钙离子、镁离子和氯离子浓度分别不大于 900 mg/L、1000 mg/L 和 100000mg/L 时，对氨氮的测定无影响。

4.3 当试样的 pH>12 或 pH<1 时，应在分析前将试样的 pH 调至中性。加酸保存的样品易吸收空气中的氨，影响测定结果，需注意密闭保存。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新鲜制备、电阻率大于 10MΩ·cm 的无氨水。除标准溶液外，其他溶液和实验用水均用氮气（5.17）或超声除气。

5.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/ml}$ 。

5.2 氯化铵（ NH_4Cl ）：优级纯。在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥恒重后，保存在干燥器中。

5.3 氢氧化钠（ NaOH ）。

5.4 乙二胺四乙酸二钠盐（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.5 磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.6 水杨酸钠（ $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ）。

5.7 二水亚硝基铁氰化钠（ $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.8 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）。

5.9 次氯酸钠（ NaOCl ）：市售溶液。有效氯含量不低于 5.25%；有效氯浓度的测定方法参见 HJ536 附录 A。

5.10 缓冲溶液：

称取 30g 氢氧化钠（5.3）、25g 乙二胺四乙酸二钠盐（5.4）和 67g 磷酸氢二钠（5.5），溶于 800ml 水中，溶解后用水稀释至 1000ml，摇匀。该溶液可稳定 1 个月。

5.11 显色剂：水杨酸钠溶液

称取 144g 水杨酸钠（5.6）和 3.5g 二水亚硝基铁氰化钠（5.7）溶于 800ml 水中，溶解后用水稀释至 1000ml，摇匀。盛于棕色瓶中，该溶液在 4°C 下保存，可稳定 1 个月。

5.12 次氯酸钠使用溶液：

量取 60ml 次氯酸钠溶液（5.9），用水稀释至 1000ml，摇匀。临用时现配。

5.13 氨氮标准贮备液： $\rho(\text{N})=1000\text{mg/L}$

称取 3.819g 氯化铵（5.2）溶于水中，溶解后移入 1000ml 容量瓶中，用水定容并混匀。该溶液在 4°C 下保存，可稳定 6 个月。或直接购买市售有证标准物质。

5.14 氨氮标准使用液： $\rho(\text{N})=50.0\text{mg/L}$

量取 5.00ml 氨氮标准贮备液（5.13），转移至 100ml 容量瓶中，用水定容并混匀。该溶液在 4°C 下保存，可稳定 1 个月。

5.15 硫代硫酸钠溶液： $\rho=3500\text{mg/L}$

称取 3.5g 硫代硫酸钠（5.8）溶于水中，用水稀释至 1000ml。

5.16 水性滤膜：孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 。

5.17 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学反应单元（即化学反应模块、通道。由蠕动泵、注

射阀、反应管路等组成)、检测单元(流通检测池光程为 10mm)及数据处理单元。

6.2 天平:精度为 0.0001g。

6.3 离心机:最高转速 4000r/min。

6.4 预蒸馏装置: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。

6.5 超声波机:频率 40KHz。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

样品采集在聚乙烯或玻璃瓶内,应尽快分析。若需保存,应加硫酸(5.1)至 pH<2, 5℃ 以下冷藏可保存 7d;酸化样品分析前应将 pH 值调至中性。

7.2 试样的制备

当样品清澈,不存在色度、浊度、有机物等干扰时,可直接取样分析。

当样品含有固体或悬浮物时,上机前应对样品采用离心方式加以澄清或用滤膜(5.16)过滤。若试样经加标回收检验不合格,则须进行蒸馏预处理,操作方法参见 HJ536。

当样品浑浊、带有颜色、含有大量金属离子或有机物时,须进行预蒸馏。

8 分析步骤

8.1 仪器的调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、操作仪器。开机后,先用水代替试剂,检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线走稳后(约 15min),系统开始进试剂,待基线再次走稳后,进行 8.2~8.4。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

分别移取适量的氨氮标准使用液(5.14),用水稀释定容至 100ml,制备 6 个浓度点的标准系列。氨氮浓度分别为:0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、2.50 mg/L 和 5.00mg/L。

8.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列(8.2.1),置于样品杯中,由进样器按程序依次从低浓度到高浓度取样、测定。以测定信号值(峰面积)为纵坐标,对应的氨氮浓度(以 N 计,mg/L)为横坐标,绘制校准曲线。

8.3 测定

按照与绘制校准曲线相同的条件,进行试样(7.2)的测定。

注:若试样氨氮含量超出校准曲线检测范围,应取适量试样稀释后上机测定。

8.4 空白试验

用实验用水代替试样,按照 8.3 步骤进行空白试验。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中氨氮的质量浓度(以 N 计,mg/L),按照公式(1)进行计算。

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中氨氮的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰面积）；

a ——校准曲线方程的截距；

b ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/L 时，结果保留到小数点后二位；大于等于 1.00mg/L 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对氨氮浓度为 0.02mg/L、0.54mg/L、2.74mg/L 的统一样品进行测定：实验室内的相对标准偏差分别为：1.2%~8.6%、0.3%~1.0%、0.2%~0.7%；实验室间的相对标准偏差分别为：4.6%，1.5%，1.7%；重复性限分别为：0.003mg/L，0.010mg/L，0.037mg/L；再现性限分别为：0.004mg/L，0.025mg/L，0.134mg/L。

10.2 准确度

6 家实验室分别对氨氮浓度为 0.54mg/L±0.03mg/L、1.33±0.03mg/L、2.74±0.12mg/L 的有证标准物质进行测定：相对误差分别为：0.2%~3.2%，0.0%~3.1%，0.7%~2.6%；相对误差最终值分别为：1.6%±2.8%，1.7%±2.6%，1.7%±1.6%。

6 家实验室分别对氨氮浓度为 0.05 mg/L ~0.45 mg/L、0.44 mg/L ~1.70 mg/L、1.08 mg/L ~2.20 mg/L 3 种实际样品（地表水、生活污水、工业废水）进行加标测定，加标回收率分别为：104%~114%、98%~105%、93.8%~104%；加标回收率最终值分别为：108%±7.8%、101%±4.8%、98.9%±7.2%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品需至少测定2个空白样品，测定空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.995$ 。

每分析10个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定结果的相对偏差应 $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样。当样品的氨氮浓度为 $\leq 0.10\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差 $\leq 20\%$ ；当氨氮浓度为

0.10~1.0mg/L时，平行样的允许相对偏差 $\leq 15\%$ ；当氨氮浓度 $>1.0\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差 $\leq 10\%$ 。

11.4 准确度控制

每批样品应至少测定10%的加标样品，样品数量少于10个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在80%~120%之间。

必要时，每批样品至少带一个已知浓度的质控样品，测试结果应在其给出的不确定度范围内。

12 注意事项

12.1 试剂和环境温度影响分析结果，冰箱贮存的试剂应放置至室温（ $20\pm 5^\circ\text{C}$ ）后再使用，分析过程中室温波动不能超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

12.2 为减小基线噪音，试剂应保持澄清，必要时试剂应过滤；因次氯酸钠溶液（有效氯含量 5.25%）的不稳定性，须注意试剂的保存和使用期，如果校准曲线斜率较正常值下降 30%（有效氯含量降至 2.62%），须更换新试剂。封闭的化学反应系统若有气泡会干扰测定，因此，除标准溶液外的所有溶液须除气，可采用氦气除气 1min 或超声除气 30min。

12.3 每天分析完毕后，用纯水对分析管路进行清洗，并及时将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中，防尘防湿。

12.4 分析过程中发现检测峰峰型异常，一般情况下平峰为超量程，双峰为基体干扰，不出峰为泵管堵塞或试剂失效。

12.5 不同型号的流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。
