

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 665-2013

水质 氨氮的测定
连续流动-水杨酸分光光度法

Water quality-Determination of ammonium nitrogen by
continuous flow analysis(CFA) 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.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	4
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	7

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连续流动-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。

本标准验证单位：江阴市环境监测站、太湖流域水环境监测中心、吉林市环境保护监测站、天津市水环境监测中心、黄河流域水环境监测中心和苏州市环境监测中心站。

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 连续流动-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连续流动-水杨酸分光光度法。

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。

当采用直接比色模块，检测池光程为30mm时，本方法的检出限为0.01mg/L（以N计），测定范围为0.04mg/L~1.00mg/L；当采用在线蒸馏模块，检测池光程为10mm时，本方法的检出限为0.04mg/L（以N计），测定范围为0.16mg/L~10.0mg/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 连续流动分析仪工作原理

试样与试剂在蠕动泵的推动下进入化学反应模块，在密闭的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序和比例混合、反应，显色完全后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，试料中的氨、铵离子与二氯异氰尿酸钠溶液释放出来的次氯酸根反应生成氯胺。在 40℃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 和图 2。

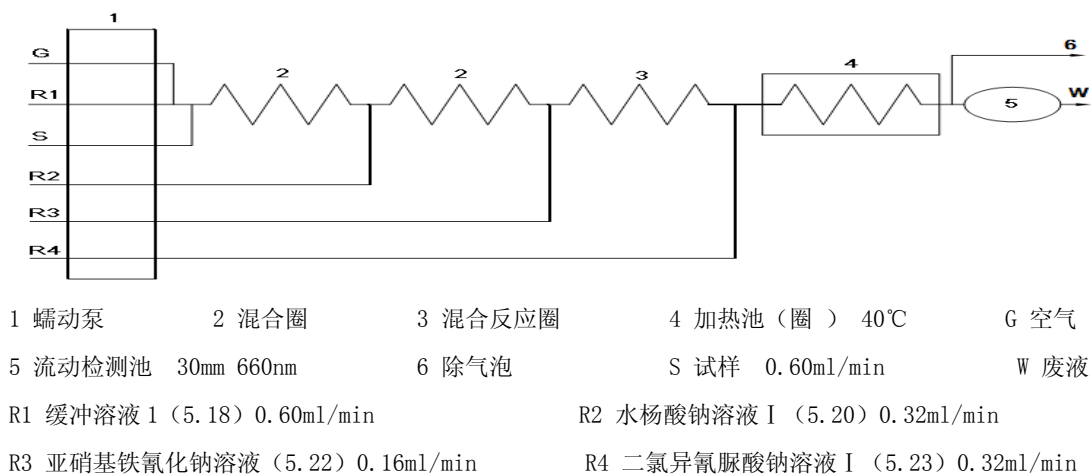
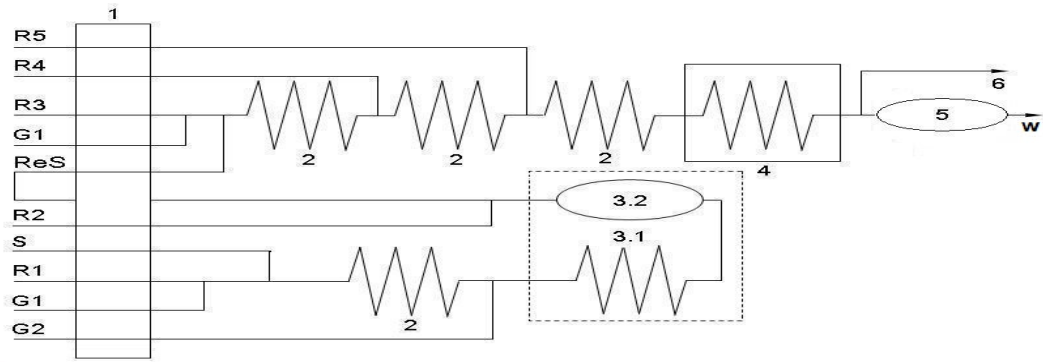


图 1 直接比色法测定氨氮参考工作流程图



- 1 蠕动泵 2 混合（反应）圈 3.1 加热池 120℃ 3.2 蒸馏装置
4 加热池 40℃ 5 流动检测池 10mm 660nm 6 除气泡 W 废液
- R1 蒸馏试剂 (5.16) 1.60 ml/min R2 硫酸溶液 I (5.13) 0.42 ml/min S 试样 0.60 ml/min
R3 缓冲溶液 II (5.19) 0.80 ml/min R4 水杨酸钠溶液 II (5.21) 0.32 ml/min G1 空气
R5 二氯异氰尿酸钠溶液 II (5.24) 0.23 ml/min ReS 二次进样 0.16 ml/min G2 氮气 (5.30)

图 2 蒸馏后比色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（5.28）除去。
- 4.2 当样品中钙离子、锰离子和氯离子浓度分别大于 150mg/L、10mg/L、10000mg/L 时，会对分析产生正干扰。可参照 HJ 536 对样品进行预蒸馏或直接采用带在线蒸馏的模块（图 2）分析。样品中镁离子、铁离子浓度不高于 300mg/L 时，对氨氮测定无影响。
- 4.3 当样品的 pH>10 或 pH<4 时，应在分析前将其 pH 调至中性再进行测定。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。
- 4.4 环境空气中的氨有可能使基线漂移，影响空白值。可在化学单元的进气口端连接一个装有 H₂SO₄ 溶液（5.14）的洗气瓶，并定期更换洗气溶液。

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，实验用水为新鲜制取、电阻率大于 10MΩ·cm（25℃）的无氨水。

- 5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.18\text{g/ml}$ 。
- 5.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/ml}$ 。
- 5.3 氯化铵（NH₄Cl）：优级纯，在 105℃±5℃下干燥恒重后，保存在干燥器中。
- 5.4 氢氧化钠（NaOH）。
- 5.5 乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA-2Na，C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O）。
- 5.6 酒石酸钾钠（C₄H₄O₆KNa·4H₂O）。
- 5.7 柠檬酸三钠（C₆H₅O₇Na₃·2H₂O）。
- 5.8 水杨酸钠（NaC₇H₅O₃）。
- 5.9 二水亚硝基铁氰化钠（Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O）。
- 5.10 二氯异氰尿酸钠（C₃Cl₂N₃O₃Na·2H₂O）。
- 5.11 十二烷基聚乙二醇醚（Brij35，C₅₈H₁₁₈O₂₄）。

- 5.12 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。
- 5.13 硫酸溶液 I : $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.16\text{mol/L}$
将 7.5ml 硫酸 (5.2) 缓慢加至 800ml 水中, 冷却后, 用水稀释至 1000ml。临用时现配。
- 5.14 硫酸溶液 II : $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\text{mol/L}$
将 27ml 硫酸 (5.2) 缓慢加至 800ml 水中, 冷却后, 用水稀释至 1000ml。
- 5.15 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.2\text{g/ml}$
称取 200g 氢氧化钠 (5.4) 溶于适量水中, 冷却后, 用水稀释至 1000ml。
- 5.16 蒸馏试剂:
称取 5g EDTA-2Na (5.5) 溶于 600ml 水中, 加入 140g 氢氧化钠 (5.4), 用水稀释至 1000ml, 混匀。
- 5.17 十二烷基聚乙二醇醚 (Brij35) 溶液: $\omega=30\%$
称取 30g Brij35 (5.11) 溶于 100ml 水中。
- 5.18 缓冲溶液 I : ($\text{pH}=5.2$)
称取 33g 酒石酸钾钠 (5.6) 和 24g 柠檬酸三钠 (5.7) 溶于 800ml 水中, 用水稀释至 1000ml, 加入 3ml Brij35 溶液 (5.17), 混匀。用盐酸 (5.1) 调节 pH 值至 5.2 ± 0.1 。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4°C 下保存。每隔二天检查溶液的 pH 值。
- 5.19 缓冲溶液 II : ($\text{pH}=5.2$)
称取 30g 柠檬酸三钠 (5.7) 溶于 800ml 水中, 用水稀释至 1000ml, 加入 1ml Brij35 (5.17), 混匀。用盐酸 (5.1) 调节 pH 值至 5.2 ± 0.1 。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4°C 下保存。每隔二天检查溶液的 pH 值。
- 5.20 水杨酸钠溶液 I :
称取 25g 氢氧化钠 (5.4) 溶于 800ml 水中, 加入 80g 水杨酸钠 (5.8), 用水稀释至 1000ml, 混匀。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4°C 下保存可稳定 1 个月。
- 5.21 水杨酸钠溶液 II :
称取 70g 水杨酸钠 (5.8) 和 1g 二水亚硝基铁氰化钠 (5.9) 溶于 600ml 水中, 边搅拌边加入 250ml 氢氧化钠溶液 (5.15), 用水稀释至 1000ml, 混匀。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4°C 下保存可稳定 1 个月。
- 5.22 亚硝基铁氰化钠溶液: $\omega(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.1\%$
称取 1.0g 二水亚硝基铁氰化钠 (5.9) 溶于 800ml 水中, 用水稀释至 1000ml, 混匀。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4°C 下保存可稳定 1 个月。
- 5.23 二氯异氰尿酸钠溶液 I : $\omega(\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.2\%$
称取 2.0g 二氯异氰尿酸钠 (5.10) 溶于 800ml 水中, 用水稀释至 1000ml, 混匀。该溶液在 4°C 下保存可稳定 1 个月。
- 5.24 二氯异氰尿酸钠溶液 II : $\omega(\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O})=3.5\%$
称取 3.491g 二氯异氰尿酸钠 (5.10) 溶于 800ml 水中, 用水稀释至 1000ml, 混匀。该溶液在 4°C 下保存可稳定 1 个月。
- 5.25 氨氮标准贮备液: $\rho(\text{N})=1000\text{mg/L}$
称取 3.819g 氯化铵 (5.3) 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℃下密闭保存，可稳定6个月。或直接购买市售有证标准溶液。

5.26 氨氮标准使用溶液 I： $\rho(\text{N})=100\text{mg/L}$

准确量取10.00ml氨氮标准贮备液（5.25），移入100ml容量瓶中，用水定容并混匀。该溶液在4℃下密闭保存可稳定7d。

5.27 氨氮标准使用溶液 II： $\rho(\text{N})=10.0\text{mg/L}$

准确量取10.00ml氨氮标准使用液（5.26），移入100ml容量瓶中，用水定容并混匀。临用现配。

5.28 硫代硫酸钠溶液： $\rho=3500\text{mg/L}$

称取3.5g硫代硫酸钠（5.12）溶于水中，稀释至1000ml。

5.29 清洗溶液：

量取适量的市售次氯酸钠（NaClO）溶液，用水稀释成有效氯含量约为1.3%的溶液。

5.30 氮气：纯度 $\geq 99\%$

5.31 水性滤膜：孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 。

6 仪器和设备

6.1 连续流动分析仪：由自动进样器、化学反应单元（即化学反应模块，由多通道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、加热圈等组成）、检测单元（流动检测池光程10mm和30mm，）、数据处理单元等组成。

6.2 带流量计的蒸馏装置（选配）。

6.3 天平：精度为0.0001g。

6.4 pH计：精度为 ± 0.02 。

6.5 离心机：最大转速4000r/min。

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（5.2）至 $\text{pH}<2$ ， $2^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 下密闭保存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，无色度、浊度、有机物等干扰时，可直接取样分析。

当样品浑浊，而采用直接比色模块分析时，应将样品用滤膜（5.31）过滤或离心分离，取滤液或上清液上机分析。处理效果须经加标回收检验。

当样品含有高浓度的金属离子、带有颜色或含有一些难以消除的有机物（高分子量的化合物）时，应当采用带在线蒸馏的方法模块进行分析。若采用直接比色模块进行分析，则必须进行预蒸馏，操作方法参见HJ 536。

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、调试仪器。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。待基线稳定后（约 15min），系统开始进试剂，待基线再次稳定后，进行 8.2~8.4。若使用带蒸馏的分析模块，按仪器说明书要求，调节蒸馏装置流量计的流量。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

校准曲线 I：分别量取适量的氨氮标准溶液（5.27），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、0.80 mg/L 和 1.00mg/L。

校准曲线 II：分别移取适量的氨氮标准溶液（5.26），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、0.20 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、6.00 mg/L 和 10.0mg/L。

8.2.2 校准曲线的绘制

取适量标准系列溶液（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（峰高）为纵坐标，对应的氨氮质量浓度（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，量取适量试样（7.2）进行测定。

注：若试样的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 ——试样中氨氮的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰高）；

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 家实验室采用直接比色法分别对氨氮浓度为 0.10mg/L、0.50mg/L、0.90mg/L 的统一样

品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.8%~9.2%、0.6%~2.8%、0.4%~2.6%；实验室间的相对标准偏差分别为：5.0%，3.5%，2.2%；重复性限分别为：0.01mg/L，0.02mg/L，0.03mg/L；再现性限分别为：0.02mg/L，0.05mg/L，0.06mg/L。

6家实验室采用蒸馏后比色法分别对氨氮浓度为1.00mg/L、5.00mg/L、9.00mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：0.5%~2.8%，0.2%~2.4%，0.1%~1.1%；实验室间的相对标准偏差分别为：2.7%，2.3%，2.3%；重复性限分别为：0.05 mg/L，0.17 mg/L，0.18mg/L；再现性限分别为：0.09 mg/L，0.35 mg/L，0.60 mg/L。

10.2 准确度

6家实验室采用直接比色法分别对氨氮浓度为0.54mg/L±0.03mg/L、0.67mg/L±0.03mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为：0.9%~4.3%，0.3%~3.2%；相对误差最终值分别为：2.8%±2.6%，1.9%±2.6%。6家实验室采用直接比色法对氨氮浓度为0.04mg/L~0.22mg/L、0.22 mg/L~0.40 mg/L、0.44 mg/L~0.84 mg/L的3种实际样品进行了加标回收测定，加标回收率分别为：96.0%~102%，93.6%~104%，94.6%~106%；加标回收率最终值分别为：99.8%±5.2%，99.6%±8.2%，100%±8.4%。

6家实验室采用蒸馏后比色法分别对氨氮浓度为1.33 mg/L±0.03mg/L、2.74mg/L±0.12 mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为：0.0%~3.8%，0.0%~3.6%；相对误差最终值分别为：1.9%±4.4%，1.9%±2.8%。

6家实验室采用蒸馏后比色法对氨氮浓度为0.22 mg/L~2.36 mg/L、1.71 mg/L~5.32 mg/L、2.24 mg/L~8.05 mg/L的3种实际样品进行了加标测定，加标回收率分别为：95.0%~106%，95.9%~107%，96.8%~103%；加标回收率最终值分别为：102%±9.2%，99.6%±8.4%，100%±4.8%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品须至少测定2个空白样品，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 $r \geq 0.995$ 。

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0.02mg/L~0.10mg/L时，平行样的允许相对偏差应 $\leq 20\%$ ；当氨氮浓度为0.10 mg/L~1.0mg/L时，平行样的允许相对偏差应 $\leq 15\%$ ；当氨氮浓度 $>1.0\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

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，冰箱贮存的试剂需放置到室温后再分析，分析过程中室温波动不超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

12.2 为减小基线噪音，试剂应保持澄清，必要时，试剂应过滤；分析完毕后，应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。

12.3 注意流路的清洁，每天分析完毕后所有流路需用纯水清洗 30min。每周用清洗溶液（5.29）冲洗 30min，再用纯水冲洗 15min。

12.4 当同批分析的样品浓度波动大时，可在样品与样品之间插入空白当试样分析，以减小高浓度样品对低浓度样品的影响。

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。