HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-202□

水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法

Water quality—Determination of ammonia nitrogen

—Salicylic acid-portable photometric method

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布　　202□-□□-□□实施

生　态　环　境　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 3
7 样品 3
8 分析步骤 3
9 结果计算与表示 4
10 准确度 5
11 质量保证和质量控制 5
12 注意事项 6

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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中氨氮的便携式测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中氨氮的水杨酸-便携式光度法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、河北省生态环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、黑龙江省绥化生态环境监测中心、江苏省淮安环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、江苏康达检测技术股份有限公司和深圳准诺检测有限公司。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法

警告：实验中使用的浓硫酸等试剂对人体健康有害，配制过程应在通风橱内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。现场监测产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的水杨酸-便携式光度法。

本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中氨氮的应急监测、污染溯源排查、水质趋势调查等监测工作的现场测定。

取样体积 5.0 ml，检测光程 16 mm 时，氨氮的方法检出限为 0.07 mg/L，测定下限为 0.28 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质样品的保存和管理技术规范

HJ 536 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法

HJ 589 突发环境事件应急监测技术规范

HJ 665 水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法

3 方法原理

在碱性介质中，水样中氨、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，氯胺与水杨酸盐在亚硝基铁氰化钠存在条件下反应生成蓝绿色化合物。在波长 675 nm±25 nm 处具有特征吸收，在一定范围内其吸光度与试样中氨氮的质量浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 样品中含有悬浮物会干扰测定，通过水系滤膜（5.17）过滤可消除。

4.2 样品中含有钙镁等金属离子会干扰测定，测试前可使用总硬度试纸（5.18）或快速测定试剂盒进行初判。总硬度小于 400mg/L 时不干扰测定。

4.3 余氯干扰无法消除，可用余氯试纸（5.19）进行初判。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为按 5.1 制备的无氨水。

5.1 无氨水。

在无氨环境中，用超纯水机临用前制备的纯水，或参照 HJ 536 制备。

5.2 氢氧化钠（NaOH）。

5.3 二氯异氰尿酸钠（$C_3Cl_2N_3NaO_3$）。

5.4 亚硝基铁氰化钠（$Na_2[Fe(CN)_5NO]$（$2H_2O$）。

5.5 氯化铵（NH_4Cl），优级纯。

于 100 ℃～105 ℃干燥 2 h，置于干燥器中冷却备用。

5.6 水杨酸钠（$C_7H_5O_3Na$）。

5.7 酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6·4H_2O$）。

5.8 硫酸（H_2SO_4）：ρ=1.84 g/mL，优级纯。

5.9 硫酸溶液：c（H_2SO_4）=1 mol/L

量取 5.4 ml 硫酸（5.8）加入水中，稀释至 100 ml。

5.10 氢氧化钠溶液：ρ(NaOH)=16 g/L

称取 8.0 g 氢氧化钠（5.2）溶于水中，稀释至 500 ml。

5.11 二氯异氰尿酸钠溶液：ρ（$C_3Cl_2N_3NaO_3$）=7.0 g/L。

称取 0.7 g 二氯异氰尿酸钠（5.3）溶于水中，稀释至 100 ml。该溶液贮存于棕色瓶中，在 4 ℃以下可保存 1 个月。

5.12 亚硝基铁氰化钠溶液：ρ（$Na_2[Fe(CN)_5NO]$）=88 g/L。

称取 2.5 g 亚硝基铁氰化钠（5.4）溶于水中，稀释定容至 25 ml。该溶液贮存于棕色瓶中，在 4 ℃以下可保存 1 个月。

5.13 显色剂（水杨酸钠-酒石酸钾钠溶液）

称取 10.0 g 水杨酸钠（5.6），加入约 100 ml 水，再加入 160 ml 氢氧化钠溶液（5.10），充分搅拌使之完全溶解；再称取 10.0 g 酒石酸钾钠（5.7），溶于水中，与上述溶液混合并定容至 1000 ml，贮存于加橡胶塞的棕色玻璃瓶中，4 ℃以下可保存 1 个月。

5.14 氨氮标准贮备液：ρ(N)=1000 mg/L。

准确称取 3.8190 g 氯化铵（5.5），溶于适量水中，溶解后转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线。该溶液在 4 ℃以下可保存 6 个月。亦可直接购买市售有证标准溶液，参照标准溶液证书保存。

5.15 氨氮标准中间液：ρ(N)=100 mg/L。

准确移取 10.00 ml 氨氮标准贮备液（5.14）于 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。该溶液于 4 ℃以下可保存 7 d。

5.16 氨氮标准使用液：ρ(N)=10 mg/L。

准确移取 10.00 ml 氨氮标准中间液（5.15）于 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。临用现配。

5.17　水系滤膜：孔径 0.45 μm，使用前经检查无干扰。

5.18　总硬度试纸：比色卡读数范围包含 0～425 mg/L。

5.19　余氯试纸：比色卡读数范围包含 0～25 mg/L。

6　仪器和设备

6.1　便携式光度计：具有光学测量模块、结果自动计算等功能，可自建存储标准曲线，或内置测量程序；可直接显示氨氮的浓度。内置电池或外接电源供电，电池供电时长至少达到 8 h。配备 16 mm 比色管或其它光程比色皿。具备与现场监测条件相匹配的防水防尘等级。

6.2　样品管：直径为 16 mm 的圆形玻璃管，体积不低于 15 ml。

6.3　移液器：100 μl～1000 μl、1 ml～10 ml 可调。

6.4　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

按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 493、HJ 589 等相关规定采集样品，进行现场测定。需要留存的水样在样品采集后，加入硫酸（5.8）使水样酸化至 pH＜2，2 ℃～5 ℃下可保存 7 d。

7.2　试样的制备

将样品通过水系滤膜（5.17）去除其中的悬浮物，弃去初滤液，收集至少 10 ml 滤液作为试样。添加了固定剂的留存样品则需在过滤前加入氢氧化钠溶液（5.10）调节 pH 值到 4～9。

7.3　现场空白的制备

用实验用水代替实际样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤进行现场空白的制备。

8　分析步骤

8.1　测定前准备

按照仪器说明书开启便携式光度计（6.1），选定测量波长或测量模式，确认仪器能正常工作以及配套试剂有效、足量。保证电池电量充足。

8.2　仪器分析参考条件

测量波长：675 nm±25 nm；环境温度：15 ℃～35 ℃。16 mm 比色管或比色皿，或根据仪器说明书选择。

8.3 标准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、7.50 ml、10.00 ml、20.00 ml 氨氮标准使用液（5.16）置于 6 个 50.0 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成质量浓度为 0.00 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 的氨氮标准系列溶液。（此为参考浓度，可根据实际样品情况或设备测量范围情况调整曲线范围）。

分别准确移取 5.00 ml 上述标准系列溶液至样品管（6.2）中，加入 5.00 ml 显色剂（5.13）和 0.10 ml 的亚硝基铁氰化钠溶液（5.12），摇匀。再加入 0.50 ml 二氯异氰尿酸钠溶液（5.11），充分混匀，显色 20 min，60 min 以内完成测定。按照仪器分析参考条件（8.2），在选定的波长处测量，以标准曲线空白浓度吸光度进行校零，再依次从低到高测量标准系列的校正吸光度。以各标准系列溶液的校正吸光度为横坐标，以其对应的氨氮质量浓度（mg/L）为纵坐标，建立标准曲线，将曲线回归方程和线性相关系数等信息保存至仪器测量程序中。标准曲线可在实验室内提前绘制，并存入仪器测量程序中，现场可调取更新的测量程序。

注：如使用仪器配套的商品化预制试剂包，可按照 8.3 用预制试剂包建立标准曲线，存入仪器测量程序中。如重新配制试剂或更换预制试剂包批次，则应在试剂使用前按照 11.1 进行一次两个浓度点的设备性能核查。

8.4 样品的测定

准确移取 5.0 ml 的试样（7.2），按照 8.3 的步骤进行测定，以现场空白（8.5）吸光度校零，测定试样的校正吸光度，调取标准曲线（8.3）直接测量得到试样中氨氮的浓度。如果试样浓度超过曲线上限，可使用移液器（6.3）减少取样体积进行稀释，直接稀释的最小取样体积≥0.1 ml，定容的剩余体积用移液器（6.3）吸取实验用水补足。

8.5 现场空白的测定

按照与样品测定（8.4）相同的步骤，以实验用水为参比测定现场空白试样（7.3）的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

水样中氨氮的浓度按式（1）计算：

$$\rho_N = \rho \times D \qquad (1)$$

式中：ρ_N——水样中氨氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

ρ——试样中氨氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

D——水样的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对浓度范围 0.43 mg/L ~1.63 mg/L 地表水实际样品、0.14 mg/L ~3.20 mg/L 地下水实际样品、0.44 mg/L ~24.8 mg/L 工业废水实际样品和 8.16 mg/L ~12.4 mg/L 生活污水实际样品进行了 6 次重复测定。地表水样品实验室内相对标准偏差范围为 1.1%~6.6%；地下水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.4%~4.8%；工业废水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.5%~2.7%；生活污水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.6%～3.2%。

10.2 正确度

6 家实验室对地表水、地下水、工业废水和生活污水的实际样品进行了 6 次加标测定，加标浓度：地表水 0.20 mg/L ~1.00 mg/L、地下水 0.07 mg/L ~2.00 mg/L、工业废水 0.20 mg/L ~12.0 mg/L、生活污水 4.00 mg/L ~6.00 mg/L。加标回收率分别为：地表水 80.0%~118%、地下水 85.7%~116%、工业废水 87.7%~115%、生活污水 87.0%~114%。

6 家实验室对氨氮浓度为 0.298±0.023 mg/L、3.00±0.11 mg/L、5.58±0.17 mg/L 的有证标准样品进行 6 次重复测定。相对误差分别为 0.3%～4.4%、0.7%～2.3%和 0.4%～2.5%。相对误差最终值分别为：1.9%±2.8%、1.2%±1.2%、1.3%±1.6%。

11 质量保证和质量控制

11.1 设备性能核查

仪器使用期间，每月至少进行 1 次标准曲线核查；如长期未使用（超过半年）、更换主要试剂时，使用前也应进行核查，核查结果应满足下列要求：选择曲线范围 20%和 80%附近的标准溶液按照样品的测定（8.4）进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内，否则应更新标准曲线；

现场测试前后，应核查氨氮测定的示值误差，核查结果应满足以下要求，否则样品测定结果无效：选择曲线中间点标准溶液按照样品的测定（8.4）进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内。

如使用仪器配套的商品化预制试剂包，可按照上述方法对试剂进行验收或有效性核查。

11.2 现场空白

现场空白的测定值应低于方法检出限。

11.3 标准曲线

建立的标准曲线相关系数≥0.999。

11.4 平行样

每连续测定 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个平行样，平行样的相

对偏差应在±20%以内。

11.5 基体加标

每连续测定 20 个样品或每批样品（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 80%～120%之间。若不在范围内，则考虑存在基体干扰，可采用稀释样品进行测定，如果稀释后加标仍不在范围内，则表示本方法不适用。

11.6 质控样品

每连续测定 20 个样品或每批样品（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个有证标准样品或质控样品，测定值应在保证值范围内。

12 注意事项

12.1 如仪器配套专用比色管，每次测试时应注意放入仪器的位置保持一致，如无明确标识可自加刻线标识；试样测试结束后应用纯水充分清洗，避免试样之间的干扰。需区别于样品管。

12.2 如仪器配套的样品管即为测试比色管时，须进行样品管的一致性检查。每批次样品管随机抽取 20%，当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的空样品管插入比色池，刻线对准指示位置，记录吸光度 A_0，向左向右分别旋转 90°，记录吸光度值 A_1 和 A_2，分别计算 A_0 与 A_1、A_2 的差值，≤0.01 则表明该样品管均匀度较好，可以使用。另外分别统计所有抽查样品管 A_0、A_1、A_2 的平均值，并计算每个样品管 A_0、A_1、A_2 与平均值的差值，若这些差值均≤0.01 则表示同批次样品管可以使用，否则须将所有样品管进行检查，满足上述要求的样品管才能作为比色管使用。

12.3 需稀释的样品应在过滤后混匀的试样中移取，每个样品移取前应更换吸头，避免互相干扰。最小量取体积≥0.1 ml，1 次稀释倍数不超过 200 倍。

12.4 现场测定出现浑浊现象时，可先进行稀释测定，同时增加加标质控，应满足 11.5 的要求。