

附件二：



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

---

## 水质 氨氮的测定 连续流动分析法

Water quality—Determination of ammonium nitrogen by  
continuous flow analysis (CFA)

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 .....	3
6 仪器和设备 .....	4
7 样品 .....	4
8 分析步骤 .....	5
9 结果计算与表示 .....	6
10 精密度和准确度 .....	6
11 质量控制和质量保证 .....	7
12 注意事项 .....	8

## 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。

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的连续流动分析方法。

本标准为首次发布。

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。

本标准环境保护部201□年□□月□□日批准。

本标准自201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 氨氮的测定 连续流动分析法

## 1 适用范围

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的连续流动分析方法。

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。

测定较清洁水体时，采用检出限为0.01mg/L，测定范围为0.04mg/L~1.00mg/L的方法模块（一）；测定受污染水体时，采用带蒸馏前处理、检出限为0.04mg/L，测定范围为0.16mg/L~10.0mg/L的方法模块（二）。

对于氨氮浓度高于方法测定上限的样品，可适当稀释后进行测定。

## 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

将试样与试剂在蠕动泵的推动下进入分析模块，试样和试剂在密闭的管路中按特定的顺序和比例混合，进行蒸馏、消解、萃取等反应，显色完全后进入流动检测池进行光度检测，以测定试样中被测物质含量。

### 3.2 方法化学反应原理

基于试样中的（或经 120℃蒸馏被缓冲溶液吸收的）铵在碱性溶液中与次氯酸根（由二氯异氰脲酸盐所释放的）反应，生成的氯胺在亚硝基铁氰化钾的催化作用下与水杨酸盐在 37℃~50℃下反应形成蓝绿色化合物，该生成物流经光度池在波长 660nm 处定量测定。

具体工作流程图，见图 1 和图 2。

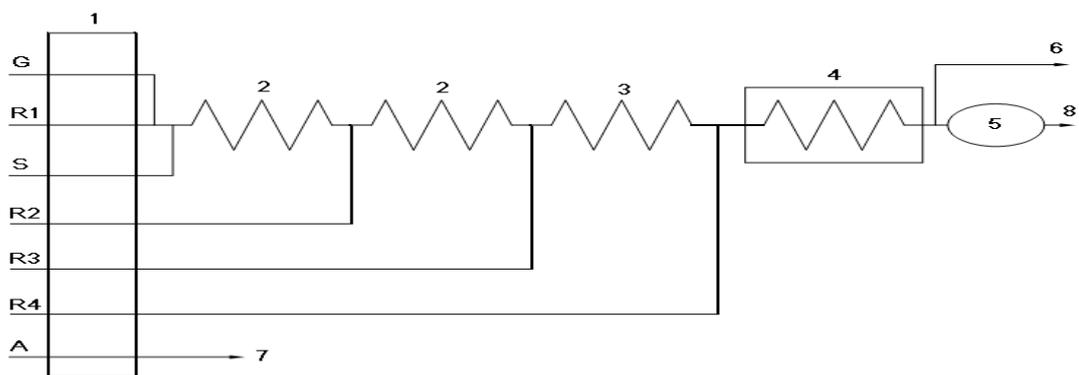


图1 连续流动分析法测定氨氮（测定范围0.04~1.0mg/L）工作流程图（方法模块一）

- |                              |                                |         |              |
|------------------------------|--------------------------------|---------|--------------|
| 1 蠕动泵，流量 ml/min              | 2 混合圈                          | 3 混合反应圈 | 4 加热池（圈） 40℃ |
| 5 流动检测池 30mm 660nm           | 6 除气泡                          | 7 废液    | 8=A          |
| R1 缓冲溶液 1（5.8）0.60ml/min     | R2 水杨酸钠溶液 1（5.10）0.32ml/min    | G 空气    |              |
| R3 亚硝基铁氰化钾溶液（5.12）0.16ml/min | R4 二氯异氰脲酸钠溶液 1（5.13）0.32ml/min |         |              |
| S 试样 0.60ml/min              | A 旁路 0.80ml/min                |         |              |

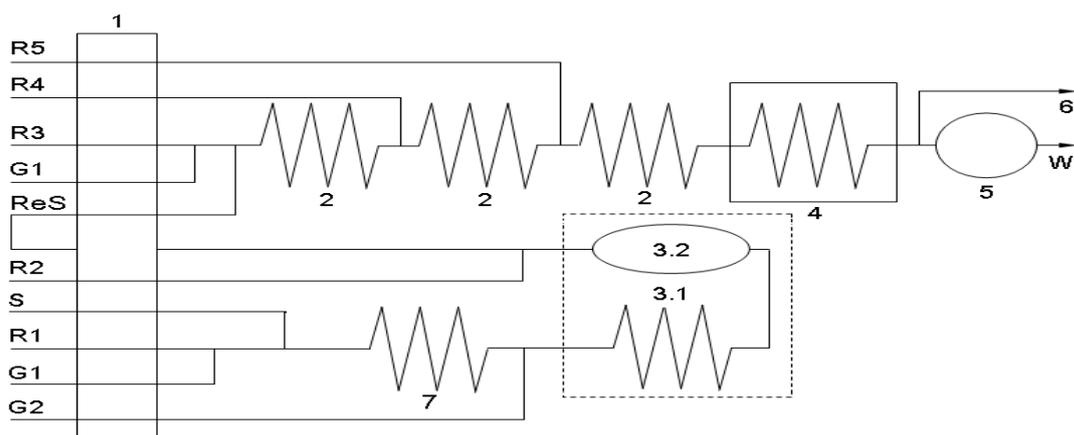


图2 连续流动分析法测定氨氮（测定范围0.16~10.0mg/L，加预处理）工作流程图（方法模块二）

- |                              |                                 |                           |          |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------|
| 1 蠕动泵，流量 ml/min              | 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                     | 7 混合圈    |
| R1 蒸馏试剂（5.6）1.60 ml/min      | R2 硫酸溶液（5.4）0.42 ml/min         | R3 缓冲溶液 2（5.9）0.80 ml/min |          |
| R4 水杨酸钠溶液 2（5.11）0.32 ml/min | R5 二氯异氰脲酸钠溶液 2（5.14）0.23 ml/min |                           |          |
| G1 空气 G2 氮气                  | S 试样 0.60 ml/min                | ReS 二次进样 0.16 ml/min      | W 废液     |

#### 4 干扰和消除

- 4.1 水样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除去。
- 4.2 样品的 pH 值会影响分析结果。对于强酸性（pH<4）及缓冲性的样品，如果在加过所有试剂后溶液的 pH 仍没有达到 12.6 将会影响测定结果；当样品的 pH>10 时会产生正干扰。对于此类样品在分析前应先调至中性。

4.3 环境空气中的氨有可能使基线漂移，会影响空白值。可在化学单元的进气接口连接一个装有 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的洗气装置。

## 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化学试剂。

5.1 实验用水，按 HJ536 制水方法获得无氨水。

5.2 盐酸， $\rho(\text{HCl}) = 1.18\text{g/ml}$ 。

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

5.4 硫酸溶液， $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{mol/L}$

将 7.5ml 硫酸 (5.3) 慢慢地加入到 800ml 水中。冷却后，稀释至 1000ml。

5.5 氢氧化钠溶液， $c(\text{NaOH}) = 5\text{mol/L}$

将 200g 氢氧化钠溶于水，冷却后，稀释至 1000ml。

5.6 蒸馏试剂：

将 5g EDTA-2Na(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>•2H<sub>2</sub>O)溶于 600ml 水中，加入 140g 氢氧化钠 (NaOH)，用水定容到 1L 并混匀。

5.7 Brij35 聚氧乙烯十二烷基醚 (HO— $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\text{C}_{12}\text{H}_{21}$ ) :  $\omega = 30\%$

5.8 缓冲溶液 I

称取 33g 酒石酸钾钠 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa•4H<sub>2</sub>O)，24g 柠檬酸三钠 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O) 溶于 800ml 水中，定容至 1L，加入 3ml Brij35 (5.7) 摇匀。用盐酸 (5.2) 调节 pH=5.2。在 4℃ 条件下可稳定 1 周。

5.9 缓冲溶液 II

称取 30g 柠檬酸三钠 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O) 溶于 800ml 左右的水中，定容至 1000ml，加入 1ml Brij35 (5.7)，混匀。用盐酸 (5.2) 将 pH 调至 5.2±0.1。用棕色瓶在 4℃ 条件下保存，可稳定 1 周。

5.10 水杨酸钠溶液 I

称取 25g 氢氧化钠溶于 800ml 水中，加入 80g 水杨酸钠 (NaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)，定容至 1000ml。用棕色瓶在 4℃ 条件下保存，可稳定 1 周。

5.11 水杨酸钠溶液 II

称取 70g 水杨酸钠 (NaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) 和 1g 二水亚硝基铁氰化钠 (Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]•2H<sub>2</sub>O) 溶于 600ml 水中，边搅拌边加入 250ml 氢氧化钠溶液 (5.5)，用水定容至 1000ml 并混匀。用棕色在 4

℃条件下可稳定1周。

#### 5.12 亚硝基铁氰化钠溶液

称取1.0g二水亚硝基铁氰化钠 ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于800ml水中, 定容至1000ml。用棕色瓶在4℃条件下保存, 可稳定1周。

#### 5.13 二氯异氰脲酸钠溶液 I

称取2.0g二氯异氰脲酸钠盐 ( $\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于800ml水中, 定容至1000ml混匀, 在4℃条件下可稳定1周。

#### 5.14 二氯异氰脲酸钠溶液 II

称取3.491g二氯异氰脲酸钠 ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于800ml水中, 定容至1000ml并混匀。在4℃条件下可稳定1周。

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

称取在105℃±5℃干燥恒重的优级纯氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 3.819g, 溶解于水, 移入1000ml容量瓶中, 加水稀释至标线并混匀。在4℃条件下可稳定1个月。

#### 5.16 氨氮标准溶液, $\rho(\text{N}) = 100\text{mg/L}$

精确吸取氨氮标准贮备液 (5.15) 10.0ml, 转移至100ml容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

#### 5.17 清洗溶液 (次氯酸钠溶液), $\omega(\text{Cl}) = 1.3\%$

吸取市售的次氯酸钠 ( $\text{NaClO}$ ) 溶液适量, 用水稀释成有效氯含量 $\omega(\text{Cl}) = 1.3\%$ 的溶液。

#### 5.18 载气: 氮气 ( $\text{N}_2$ , 纯度99%)。

### 6 仪器和设备

6.1 连续流动分析仪: 自动进样器、化学分析单元 (即化学反应模块, 由多通道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、蒸馏装置、加热圈等组成)、比色检测单元、数据处理单元。

6.2 流量计: 用于氮气流量计量, 45 升/小时。

6.3 天平: 分析级, 可准确称量的量为 0.0001g。

6.4 pH 计。

6.5 过滤装置: 0.45 $\mu\text{m}$  的滤膜。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

### 7 样品

#### 7.1 水样的采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。

水样应收集在聚乙烯或玻璃瓶内。在采样前，所有接触样品的器皿，需用稀盐酸浸洗并用水冲洗干净。

采集的水样应尽快分析，在 2℃~5℃暗处可保存 24h。加硫酸（5.3）至 pH≤2，有利于水样保存，最多可保存 28 天。但酸化水样易吸收空气中的氨，且影响测定结果，酸化水样分析前 pH 应调至中性。

## 7.2 试样的制备

### 7.2.1 较清洁试样的制备

当样品不存在色度、浊度、有机物等干扰时，可直接取样分析。

### 7.2.2 受污染试样的制备

当样品含有高浓度的金属离子、带有颜色或浊度，或含有一些难以消除的有机物（高分子量的化合物）时，建议采用具有在线蒸馏的方法模块进行分析。如果采用不带在线蒸馏的方法模块进行分析时，需要进行预蒸馏操作，具体方法参见 HJ 536。

当样品只含有固体或悬浮物时，并使用不带蒸馏的方法模块进行分析时，上机前应对样品采用离心方式加以澄清或用 0.45 μm 滤膜进行过滤。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器的调试与校准

安装分析系统，按仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器的调试。按仪器规定的顺序开机后，所有试剂管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。等基线走稳后（约 15 分钟），系统开始泵入试剂，等基线再次走稳后，开始 8.2 节和 8.3 节。

### 8.2 校准

#### 8.2.1 校准系列的制备

校准曲线 I：分别移取适量的氨氮标准溶液（5.16）于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。氨氮质量浓度分别为：0.10mg/L、0.20mg/L、0.40mg/L、0.60mg/L、0.80mg/L、1.00mg/L。

校准曲线 II：分别移取适量的氨氮标准溶液（5.16）于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。氨氮质量浓度分别为：1.00mg/L、2.00 mg/L、4.00mg/L、6.00mg/L、8.00mg/L、10.0mg/L。

#### 8.2.2 初始校准曲线的绘制

分别移取约 10ml 标准系列溶液和水（5.1），分别置于样品杯中，由进样器按程序依次取样，得到不同浓度氨氮的信号值（相对峰高）。以测定信号值（相对峰高）为纵坐标，对应的氨氮质量浓度（以 N 计）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测定条件，取约 10ml 的试样进行测定。记录测定信号值（相对峰高）。

#### 8.4 空白试验

用 10ml 实验用水代替试样，按照与样品测定相同条件进行空白样品测定。

### 9 结果计算与表示

#### 9.1 结果计算

水样中氨氮浓度（以 N 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中：

$\rho$  ——样品中氨氮的浓度，mg/L；

$\rho_1$  —— 由校准曲线查出的氨氮浓度，mg/L；

$f$  —— 稀释比。

#### 9.2 结果表示

使用方法模块一的计算结果保留两位有效数字。使用方法模块二的计算结果小于 1mg/L 时，保留两位有效数字，大于等于 1mg/L 时，保留小数点后两位。

### 10 精密度和准确度

#### 10.1 精密度

5 家实验室采用方法模块一对氨氮质量浓度为 0.10mg/L、0.50mg/L、0.90 mg/L 的统一样品进行测定：实验室内的相对标准偏差为：1.75%~9.20%、0.84%~2.80%、0.41%~2.63%；实验室间的相对标准偏差为：5.5%、3.9%、2.2%；重复性限为：0.013 mg/L、0.024 mg/L、0.032 mg/L；再现性限为：0.020 mg/L、0.029 mg/L、0.063 mg/L。

5 家实验室采用方法模块二对氨氮质量浓度为 1.00mg/L、5.00mg/L、9.00mg/L 的统一样品进行测定：实验室内的相对标准偏差为：0.51%~2.80%、0.20%~1.20%、0.11%~0.96%；实验室间的相对标准偏差为：2.8%、2.5%、2.5%；重复性限为：0.046 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L；再现性限为：0.089 mg/L、0.37 mg/L、0.66 mg/L。

#### 10.2 准确度

5 家实验室采用方法模块一对氨氮质量浓度为 0.539mg/L±0.030mg/L、1.33±0.030mg/L 的有证标准物质进行测定：相对误差分别为：-4.3%~4.1%，-3.2%~2.3%；相对误差最终值：(-0.23±7.4) %，(-0.38±5.4) %。

5 家实验室采用方法模块一对 3 种实际样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：

96.0%~102.5%、93.6%~104.0%、98.0%~105.7%；加标回收率最终值：(99.9±2.8)%、(99.1±4.4)%、(101.4±3.6)%。

5家实验室采用方法模块二对氨氮质量浓度为1.33±0.030mg/L、2.74mg/L±0.12 mg/L的有证标准物质进行测定：相对误差分别为：-3.8%~2.3%，-3.6%~2.6%；相对误差最终值：(-1.68±5.4)%，(-1.09±2.5)%。

5家实验室采用方法模块二对3种实际样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：95.0%~106.0%、95.9%~102.0%、96.8%~102.7%；加标回收率最终值：(100.9±4.8)%、(98.1±2.5)%、(100.2±2.7)%。

## 11 质量控制和质量保证

### 11.1 空白检查

每批样品分析需至少做1个全程序空白，要求空白值不得超过方法检出限。

### 11.2 仪器的漂移校正 (Drift) 和基线校正 (Wash)

漂移校正用校准曲线的一个浓度点 (一般采用第三浓度点)，来检查仪器灵敏度和线性，一般每分析10个样品分析一次。测试期间，标准偏差应小于5%。

基线校正用纯水 (5.1)，一般在漂移校正之后，每分析10个样品进行一次，当分析样品浓度波动大或无法估计浓度时，可根据需要增加校准次数。

### 11.3 相关性检验、精密度控制、准确度控制

#### 11.3.1 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

#### 11.3.2 精密度控制

每批样品分析应做10%的室内平行双样，样品较少时，每批样品应至少做一份样品的平行双样。当样品的氨氮浓度为0.02~0.10mg/L时，平行样的相对允许差 $\leq 20\%$ ；当氨氮浓度为0.10~1.0mg/L时，平行样的相对允许差 $\leq 15\%$ ；当氨氮浓度 $> 1.0\text{mg/L}$ 时，平行样的相对允许差 $\leq 10\%$ 。

测定平行双样的相对允许差符合规定质控的要求，最终结果以双样测试值的均值报出。若双样测试值超过规定允许差时，在样品保质期内，增加测试次数，取连续两次经检验合格的测试均值报出。

#### 11.3.3 准确度控制

采用标准物质或质控样品作为准确度控制手段。每批样品分析应带有一个已知浓度的质控样品，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%~110%，标准物质测试结果应控制在95%~105%。实验室自行配制的质控样，要注意与国家标准物质的比对。

每批样品分析应做10%的加标回收样 (MS)，加标浓度为原样品浓度的0.5倍~2倍，加标

后的总浓度不超过方法的测定上限浓度值，加标回收率应在80~120%之间。

## 12 注意事项

12.1 试剂和环境温度影响分析结果，应使冰箱贮存的试剂温度达到室温后再行分析，分析过程室温应保持稳定。

12.2 为减小基线的噪声，试剂应保持澄清，必要时试剂应过滤；分析管路每天分析完毕后应进行清洗。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 当水样氨氮含量较高（大于1mg/L，小于10mg/L），但无干扰物质，且浊度不大时，可采用图1方法进行试样测定，但一些参数如取样时间，清洗时间、一些硬件如流动检测池光程及试样进样量需做改动。例如将取样量由0.60ml/min改为0.16ml/min，流动检测池光程由30mm改为10mm，取样时间和清洗时间由60s改为80s。

---