

附件四：

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 总氮的测定 连续流动分析法

Water quality—Determination of total 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.....	1
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.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量控制和质量保证.....	5
12 注意事项.....	6
附 录 A（资料性附录）过硫酸盐的提纯.....	8
附 录 B（资料性附录）镉粒的活化和填充.....	9

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，规范水中总氮的监测方法，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总氮的连续流动分析方法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 和附录 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：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20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 总氮的测定 连续流动分析法

1 适用范围

本标准规定了水中总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总氮的测定。

本方法的检出限为0.04mg/L，测定范围为0.16~10.0mg/L。对于总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

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

试样与过硫酸钾溶液混合加热，加入硼酸缓冲溶液后进入紫外消解系统，含氮化合物氧化成硝酸根离子，并经镉柱还原为亚硝酸根离子。亚硝酸根离子与磺胺产生重氮化反应，生成的重氮离子与盐酸萘乙二胺结合生成紫红色化合物，在 540nm 处比色测定。

具体工作流程图，见图 1。

4 干扰和消除

4.1 水样中铁、铜、铬等金属离子的存在，会对总氮的测定结果产生负干扰，可通过加入 1g/L 的 EDTA 溶液消除干扰。

4.2 样品的浊度或色度有干扰，可通过透析单元消除，见图1。

4.3 水样中存在较多的固体或悬浮物（颗粒直径大于 100 μ m），而且颗粒物没有完全进入紫外消解单元时，会导致分析结果偏低。可以通过匀质机（6.4）减小颗粒物的大小，以获得具有代表性的试样来减少这种误差。

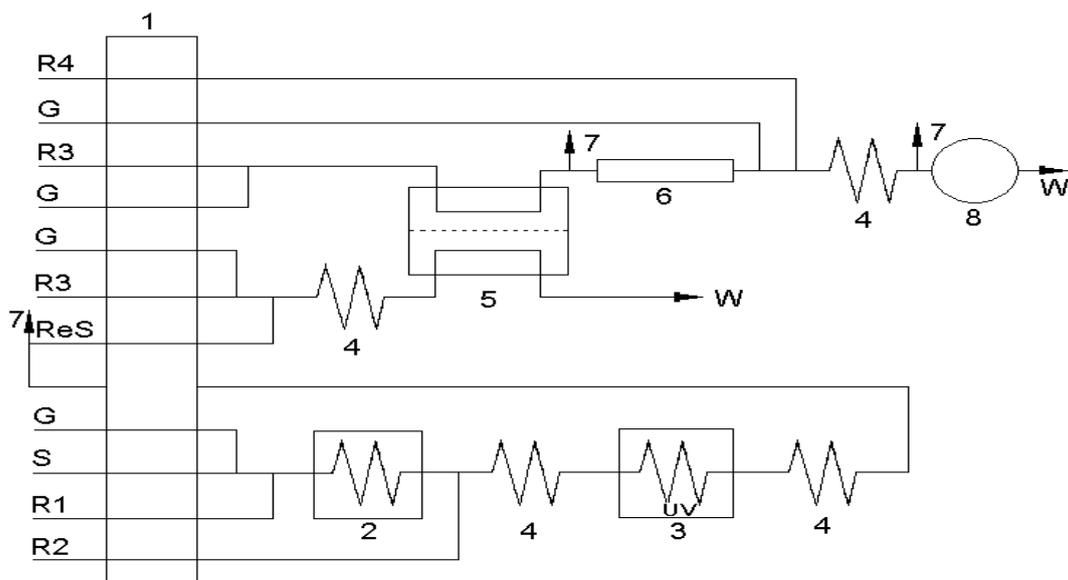


图 1 连续流动分析法测定总氮工作流程图

- | | | | |
|--|------------------------------|----------|---------------|
| 1 蠕动泵, 流量 ml/min | 2 加热池 70℃ | 3 紫外消解装置 | 4 混合反应圈 |
| 5 透析器 | 6 镉柱 | 7 除气泡 | 8 流动检测池 540nm |
| R1 过硫酸钾消解溶液 (5.6) 0.32ml/min | R2 四硼酸钠缓冲溶液 (5.7) 0.42ml/min | | |
| R3 氯化铵缓冲溶液 (5.9) 0.80ml/min、1.40ml/min | R4 显色试剂 (5.10) 0.23ml/min | | |
| S 试样 1.00ml/min | ReS 二次进样 0.32ml/min | G 空气 | W 废液 |

5 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水为无氨水, 制备方法见 5.1。

5.1 无氨水, 按 HJ 536 制水方法获得无氨水。

5.2 磷酸, $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$ 。

5.3 硫酸, $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

5.4 氨水, $\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 25\%$ 。

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

将 200g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1000ml。

5.6 过硫酸钾消解溶液, $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 49\text{g/L}$

称取 49g 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 溶于 800ml 水中, 定容至 1L。室温储存可稳定一周。如果过硫酸盐的总氮含量大于 0.005% 时, 须进行提纯后使用。提纯方法见附录 A。

5.7 四硼酸钠缓冲溶液

称取 38g 四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶于 800ml 水中, 加入 30ml 氢氧化钠溶液 (5.5), 定容至 1L 混匀。室温储存可稳定 1 周。

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

5.9 氯化铵缓冲溶液

称取50g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于800ml水中, 用氨水 (5.4) 调节pH至4.2, 定容至1L, 加入3ml Brij35 (5.8) 摇匀。在4℃条件下可稳定1周, 每2~3d 检查一次pH值。

5.10 显色试剂

量取 150ml 磷酸 (5.2) 溶于 100ml 水中, 加入 10g 磺胺 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) 和 0.5g 盐酸萘乙二胺 ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$), 定容至 1L。用棕色瓶在 4℃条件下保存, 可稳定二周。

5.11 硝酸钾标准贮备液, $\rho(\text{N})=1000\text{mg/L}$

称取在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重的优级纯硝酸钾 (KNO_3) 7.218g, 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 加水稀释至标线并混匀。此溶液加入 2ml 三氯甲烷 (CH_3Cl) 为保护剂, 至少可稳定 6 个月。

5.12 硝酸钾标准溶液 I, $\rho(\text{N})=5.00\text{mg/L}$

准确移取硝酸钾标准贮备液 (5.11) 5.00ml, 转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.13 硝酸钾标准溶液 II, $\rho(\text{N})=10.0\text{mg/L}$

准确移取硝酸钾标准贮备液 (5.11) 10.00ml, 转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.14 氨基乙酸贮备溶液, $\rho(\text{N})=1000\text{mg/L}$

称取 5.360g 氨基乙酸 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 加水稀释至标线并混匀。

5.15 氨基乙酸溶液, $\rho(\text{N})=5.0\text{mg/L}$

准确移取氨基乙酸贮备溶液 (5.14) 5.00ml, 转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.16 亚硝酸钾贮备溶液, $\rho(\text{N})=1000\text{mg/L}$

称取 6.079g 亚硝酸钾 (KNO_2), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 加水稀释至标线并混匀。用棕色瓶在 4℃条件下密闭贮存至少 1 个月。

5.17 亚硝酸钾溶液, $\rho(\text{N})=10.0\text{mg/L}$

准确移取亚硝酸钾贮备溶液 (5.16) 10.0ml, 转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

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

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

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、紫外消解装置、透析器、镉柱、加热圈等组成），比色检测单元，数据处理单元。

6.2 天平：分析级，精度为 0.0001g。

6.3 pH 计。

6.4 匀质器（高速搅拌机）。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

按照 HJ/T91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。

采样前用水清洗所有接触样品的器皿。将水样采集于聚乙烯或玻璃瓶中，加硫酸（5.3）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，4℃ 以下可保存 28d，或 4℃ 以下不加任何试剂保存 24h。

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 20 分钟），系统开始泵入试剂，等基线再次走稳后，再进行以下分析步骤。

8.2 校准

8.2.1 校准系列的制备

分别移取适量的硝酸钾标准溶液 II（5.13）于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。总氮质量浓度分别为：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 校准系列溶液和水（5.1），分别置于样品杯中，由进样器按程序依次取样，得到不同浓度总氮的信号值（相对峰高）。以测定信号值（相对峰高）为纵坐标，对应的总氮质量浓度（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测定条件，取约 10ml 样品进行测定。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

水样中总氮浓度（以 N 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

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

式中：

ρ ——样品中总氮的浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线查出的总氮浓度，mg/L；

f ——样品稀释比。

9.2 结果表示

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 家实验室对总氮含量 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分别为：0.54%~9.62%、0.51%~3.99%和 0.37%~2.22%；实验室间的相对标准偏差分别为：4.6%、2.5%和 1.5%；重复性限分别为：0.13mg/L，0.32mg/L，0.36mg/L；再现性限分别为：0.18mg/L，0.48mg/L，0.50mg/L。

10.2 准确度

5 家实验室对总氮含量浓度为 0.505±0.062mg/L、2.99±0.16mg/L 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为：-2.8%~3.6%；0.7%~4.0%；相对误差最终值分别为：(-0.28±4.8)%；(2.6±2.8)%。

5 家实验室对 3 种实际样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：92.0%~104.7%、94.5%~105.0%、96.0%~109.5%；加标回收率最终值：(99.3±12.8)%、(99.5±8.4)%、(101.0±12.0)%。

11 质量控制和质量保证

11.1 空白检查

每批样品分析时应进行全程序空白样分析。用无氨水代替水样，按与样品完全相同的方法进行测试，要求空白值不得超过方法检出限。若超出，则说明实验室环境、试剂、容器等被污染，应查明原因，采取纠正措施后，方可继续分析样品。

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%。

基线校正用无氨水，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、精密度控制和准确度控制

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。

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。

11.4 紫外消解效率检验（必要时进行）

用氨基乙酸的回收率检查紫外消解是否工作正常。

先用校准标准溶液校准系统（8.2）。然后，平行分析测定氨基乙酸溶液（5.15）与硝酸钾溶液 I（5.12）。测定的回收率应大于 95%。回收率计算公式： $m/n \times 100\%$ 。其中，m 表示氨基乙酸溶液（5.15）的测定结果；n 表示硝酸钾溶液 I（5.12）的测定结果。

11.5 镉柱还原能力检验（必要时进行）

测试中关闭紫外灯，并用水（5.1）代替消解试剂（5.6）。按照与样品测定相同方式，分别测量氮含量相同的亚硝酸钾溶液（5.17）和硝酸钾溶液 II（5.13）。如果两个测定结果相差 10%以上，则需更换镉柱。镉粒的活化和填充，见附录 B。

12 注意事项

- 12.1 所有玻璃器皿均应先用10%盐酸浸泡，用蒸馏水冲洗后再用无氨水冲洗。
- 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。试剂和环境的温度会影响分析结果，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。
- 12.3 透析膜应保持湿润，如果透析膜易破裂，可在清洗系统时，在每升清洗水中加1滴表面活性剂（如Brij35）。
- 12.4 注意保护镉柱，系统清洗完毕应及时切断镉柱，以免空气进入。分析完毕后，应及时将流动检测池（见图1）中的滤光片取下放入干燥器中，防尘防湿。
- 12.5 分析管路每天分析完毕后应进行清洗。系统所有管路用水清洗30分钟后，按关机顺序关闭系统。必要时，为净化系统、去除管路藻类等污染，可用清洗溶液（5.18）清洗管路30分钟，再用水清洗30分钟。
- 12.6 仪器的基线漂移主要是受试剂的质量和系统所处的环境条件影响，而一些硬件的状态（例如蠕动管泵老化程度、检测器受热、灯的状态、清洗程度等）也会有一定影响。

附录 A
(资料性附录)
过硫酸盐的提纯

若过硫酸盐的总氮含量大于0.005%时，须进行提纯后使用。

A.1 试剂和设备

A.1.1 过硫酸钾

A.1.2 滤纸或砂芯漏斗 (G2)

A.1.3 烧杯

A.1.4 干燥器

A.2 步骤

A.2.1 称取100克过硫酸钾放入烧杯，用500毫升70~80℃的无氨水溶解。

A.2.2 溶液自然冷却至室温。再置于冰水浴中45min~1h。

A.2.3 用滤纸或砂芯漏斗 (G2) 过滤，将已重结晶的过硫酸钾置于干燥器中干燥。

A.2.4 必要时，重复一次A.2.1~A.2.3。

注：整个提纯过程做好防护，避免环境的氨污染；滤纸或砂芯漏斗用前须用无氨水洗涤。

附录 B
(资料性附录)
镉粒的活化和填充

B.1 活化试剂

B.1.1 盐酸溶液, $c(\text{HCl}) = 4\text{mol/L}$

B.1.2 硫酸铜溶液, $\omega(\text{CuSO}_4) = 2\%$

B.2 步骤

B.2.1 用 18 目和 40 目的筛子, 用力筛选镉粒约 10 分钟。

B.2.2 将过 40 目筛的镉粒放入烧杯中。

B.2.3 加盐酸溶液 (B.1.1) 至液面将镉粒完全盖住, 用玻璃棒用力搅拌约一分钟。

B.2.4 将酸倾出。

B.2.5 加蒸馏水至液面将镉粒完全盖住, 用玻璃棒用力搅拌。

重复 B.2.5 的操作 10 次, 直至将酸洗净, 此步骤很关键。

B.2.6 检查镉粒清洗水的 pH, 当呈中性时进行 B.2.7。

B.2.7 加硫酸铜溶液 (B.1.2) 至液面将镉粒完全盖住, 用玻璃棒用力搅拌。镉粒颜色变为黑色。

B.2.8 将硫酸铜溶液倾出, 镉粒用蒸馏水清洗 2 遍。

B.2.9 用蒸馏水将镉粒上的污物冲洗干净。

B.2.10 在滤纸上将镉粒控干, 并于 $\pm 60^\circ\text{C}$ 加热。

B.2.11 镉粒已活化, 可以装柱。

B.2.12 用漏斗将镉粒装入干燥的镉柱内, 装柱时应不停振摇柱两端以使镉粒间紧密接触。

B.2.13 镉粒填充到距柱顶端 $\pm 5\text{mm}$ 处。

B.2.14 将一小段削尖的聚乙烯管插入到柱的入口处, 以免镉粒漏出。

B.2.15 用注射器将氯化铵缓冲溶液 (5.9) 注入镉柱, 柱内不得有气泡。

B.2.16 将镉柱装入分析模块。

注 1: 避免空气进入镉柱; 活化后的镉粒可贮存在干燥、密闭的瓶中。

注 2: 镉粒具有毒性, 应避免与眼、皮肤接触。