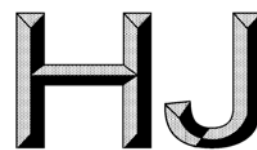


附件六：



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□—201□

代替 GB 11894-89

水质 总氮的测定

碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

Water quality—Determination of total nitrogen—Alkaline potassium
persulfate digestion-UV spectrophotometric method

（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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 注意事项.....	5
附录A (规范性附录) 氢氧化钠/过硫酸钾含氮量测定方法.....	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》，保护环境，保障人体健康，规范水中总氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水及生活污水中总氮的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。

本标准是对《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894—89）的修订。

本标准首次发布于 1989 年，原标准起草单位为上海市环境监测中心，本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 扩大了标准的适用范围；
- 对试剂的含氮量要求及含氮量测定方法作出了规定，并改进了试剂配制过程；
- 增加了质量保证和质量控制条款；
- 增加了注意事项条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1989 年 12 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894—89）废止。

本标准附录 A 为规范性附录。

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：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：天津市环境监测中心、辽宁省环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站和营口市环境监测中心站。

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 总氮的测定

碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中总氮的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水及生活污水中总氮的测定。

当取样量为 10ml 时，本方法的检出限为 0.05mg/L，测定范围为 0.20mg/L~7.00mg/L。

2 规范性引用文件

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

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

总氮 total nitrogen (TN)

指可溶性及悬浮颗粒中的含氮量，包括水中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨及大部分有机含氮化合物中氮的总和。

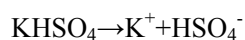
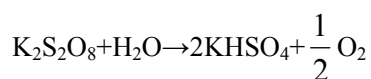
注：某些有机物在本标准规定的测定条件下不能完全转化为硝酸盐时对测定有影响。

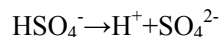
4 方法原理

在 60℃ 以上水溶液中，过硫酸钾可分解产生硫酸氢钾和原子态氧，硫酸氢钾在溶液中离解而产生氢离子。分解出的原子态氧在 120℃~124℃ 条件下，使水样中含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐，采用紫外分光光度法于波长 220nm 和 275nm 处，分别测定吸光度 A_{220} 及 A_{275} ，按公式 (1) 计算校正吸光度 A ，总氮（以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 计）含量与校正吸光度成正比。

$$A = A_{220} - 2A_{275} \quad (1)$$

过硫酸钾分解反应式如下：





5 干扰和消除

5.1 测定中的主要干扰物是碘离子与溴离子。当碘离子含量相对于总氮含量的 2.2 倍以上，溴离子含量相对于总氮含量的 3.4 倍以上时，会对测定产生干扰。

5.2 水样中的六价铬离子和三价铁离子会对测定产生影响。加入 5% 盐酸羟胺溶液 1ml~2ml 可以消除其对测定的影响。

5.3 碳酸盐及碳酸氢盐对测定有影响，加入一定量的盐酸后可消除干扰。

6 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。实验用水为无氨水，制备方法见 6.1。

6.1 无氨水。可使用新制备的超纯水，也可按下述方法之一制备无氨水。

6.1.1 离子交换法：将蒸馏水通过一个强酸型阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在带有密封玻璃盖的玻璃瓶中。

6.1.2 蒸馏法：在 1000ml 蒸馏水中，加入 0.10ml 浓硫酸（6.6），并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50ml 馏出液，然后将馏出液收集在带有玻璃塞的玻璃瓶中。

6.2 氢氧化钠（NaOH）

含氮量应小于 0.0005%，氢氧化钠中含氮量的测定方法，见附录 A。

6.3 过硫酸钾（K₂S₂O₈）

含氮量应小于 0.0005%，过硫酸钾中含氮量的测定方法，见附录 A。

6.4 硝酸钾（KNO₃），优级纯。

在 105℃~110℃ 烘干 2h，在干燥器中冷却至室温。

6.5 盐酸， $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/ml}$ 。

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

6.7 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH}) = 200\text{g/L}$ 。

称取 20g 氢氧化钠（6.2）溶于少量水（6.1）中，稀释至 100ml。

6.8 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH}) = 20\text{g/L}$ 。

移取氢氧化钠溶液（6.7）10.0ml，用水（6.1）稀释至 100ml。

6.9 碱性过硫酸钾溶液

称取 40.0g 过硫酸钾（6.3），溶于 600ml 水（6.1）中（可置于 50℃ 水浴中加热至全部溶解）；另称取 15.0g 氢氧化钠（6.2）溶于 300ml 水（6.1）中。待氢氧化钠溶液恢复到室温后，混合两种溶液定容至 1000ml，并存放在聚乙烯瓶内，可保存一周。

注：该溶液中氮含量应小于 0.4mg/L。

6.10 盐酸溶液，1+9。

6.11 硫酸溶液，1+35。

6.12 硝酸钾标准贮备液， $\rho_N=100\text{mg/L}$ 。

称取 0.7218g 硝酸钾（6.4），溶于适量水（6.1）中，移至 1000ml 容量瓶中，用水（6.1）稀释至标线，混匀。加入 1ml~2ml 三氯甲烷为保护剂，在 0℃~10℃暗处保存，可稳定 6 个月。

6.13 硝酸钾标准使用液， $\rho_N=10\text{mg/L}$ 。

准确移取硝酸钾标准贮备液（6.12）10.00ml 至 100ml 容量瓶中，用水（6.1）稀释至标线，混匀，临用现配。

7 仪器和设备

实验中所用的玻璃器皿应用盐酸溶液（6.10）或硫酸溶液（6.11）浸泡，用自来水冲洗后再用水（6.1）冲洗数次。

7.1 紫外分光光度计：配有 10mm 石英比色皿。

7.2 高压蒸汽灭菌器：最高工作压力不低于 $1.1\text{kg/cm}^2\sim 1.4\text{kg/cm}^2$ ；最高工作温度不低于 $120^\circ\text{C}\sim 124^\circ\text{C}$ 。

7.3 具塞磨口玻璃比色管：25ml。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定进行水样采集。

将采集好的水样贮存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，用浓硫酸（6.6）调节 pH 至 1~2，常温下可保存 7d；或贮存在聚乙烯瓶中， -20°C 冷冻，可保存一个月。

8.2 试样的制备

取样品（8.1）用氢氧化钠溶液（6.8）或硫酸溶液（6.11）调节 pH 至 5~9，待测。

9 分析步骤

9.1 校准曲线的绘制

分别吸取 0.0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、3.00、5.00 和 7.00ml 硝酸钾标准使用液（6.13）于比色管中，相应的总氮（以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 计）含量分别为 0.0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0、30.0、50.0、70.0 μg 。加水（6.1）稀释至 10.00ml。分别加入 5ml 碱性过硫酸钾溶液（6.9），塞紧磨口塞用布及绳等方法扎紧瓶塞，以防弹出。将比色管置于高压蒸汽灭菌器中，加热至顶压阀吹气，关阀，继续加热至 120°C 开始计时，保持此温度加热 30min。自然冷却、开阀放气，移去外盖，取出比色管并冷却至室温，按住比色管的塞子将试管中的液体颠倒混匀 2~

3次。

注：若比色管在消解过程中出现管口或塞子破裂，应重新取样分析。

分别加入盐酸溶液（6.10）1ml，用水（6.1）稀释至25ml标线，混匀。使用10mm石英比色皿，在紫外分光光度计上，以水（6.1）作参比，分别在波长为220nm和275nm处测定吸光度。除零浓度以外其他标准系列的校正吸光度 A_s 和零浓度的校正吸光度 A_b 及其差值 A_r 按照公式（2）、（3）、（4）进行计算。按 A_r 值对相应的总氮（以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 计）含量（ μg ）绘制校准曲线。

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275} \quad (2)$$

$$A_b = A_{b220} - 2A_{b275} \quad (3)$$

$$A_r = A_s - A_b \quad (4)$$

式中：

A_s ——标准溶液的校正吸光度；

A_b ——零浓度（空白）溶液的校正吸光度；

A_r ——标准溶液校正吸光度与零浓度（空白）溶液校正吸光度的差；

A_{s220} ——标准溶液在220nm波长的吸光度；

A_{s275} ——标准溶液在275nm波长的吸光度；

A_{b220} ——零浓度（空白）溶液在220nm波长的吸光度；

A_{b275} ——零浓度（空白）溶液在275nm波长的吸光度。

9.2 测定

吸取10.00ml试样（含氮量超过70 μg 时，可减少取样量并加水（6.1）稀释至10ml）置于比色管中，采用与绘制校准曲线完全相同的试剂、用量和操作步骤进行测定。

注：当试样含悬浮物时，消解液稀释至25ml后，待澄清后移取上清液进行比色。

9.3 空白试验

用10ml水（6.1）代替试样，采用与测定（9.2）相同步骤进行测定。空白试样应与样品同批测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按公式（2）～（4）计算得试样校正吸光度 A_r ，总氮含量 ρ （mg/L）按下式（5）计算：

$$\rho = \frac{A_r - a}{bV} \quad (5)$$

式中：

ρ ——水样的总氮浓度，mg/L；

A_r ——试样的校正吸光度与零浓度（空白）溶液校正吸光度的差；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

V ——试样体积，ml。

10.2 结果表示

当测定结果小于 10.0mg/L 时，保留到小数点后两位；大于等于 10.0mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室对含总氮质量浓度为：0.20、1.52 和 4.78 mg/L 的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：4.1%~13.8%，2.0%~4.3%，1.1%~3.4%；

实验室间相对标准偏差分别为：8.4%，2.7%，1.8%；

重复性限分别为：0.06 mg/L，0.14 mg/L，0.27 mg/L；

再现性限分别为：0.07 mg/L，0.17 mg/L，0.35 mg/L。

11.2 准确度

6 家实验室对含总氮质量浓度为：(1.52±0.10) mg/L 和 (4.78±0.34) mg/L 的有证标准样品进行测定：

相对误差分别为：-2.6~5.3%，-0.6~4.2%；

相对误差最终值：-3.2%~7.0%，-2.3%~4.9%。

12 质量保证和质量控制

12.1 对不同厂家、不同批次的氢氧化钠和过硫酸钾试剂都应按附录 A 进行含氮量检验，且含氮量都应小于 0.0005%。

12.2 空白试验的空白吸光度应小于 0.030。超过此值时需要检查实验用水、试剂、器皿和高压蒸汽灭菌器的工作效率。

12.3 每批样品应带一个中间校核点，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 10%。

13 注意事项

13.1 应在无氮的实验室中进行测定，避免其他能带入氮的水和试剂对测定的影响。

13.2 实验所用的器皿和高压蒸汽灭菌器等均应无氮的污染，比色管应刷好后立即使用，高压蒸汽灭菌器应每周换水、清洗。

13.3 使用高压蒸汽灭菌器时，应定期校准压力表，并检查橡胶密封圈，使不致漏气而减压。

附录 A

(规范性附录)

氢氧化钠/过硫酸钾含氮量测定方法

A.1 适用范围

本附录规定了总氮测定时所使用的氢氧化钠和过硫酸钾试剂含氮量（以氮计）的测定方法。

A.2 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。

A.2.1 实验用水，参见标准中的6.1。

A.2.2 过硫酸钾溶液， $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 30\text{g/L}$ 。

称取3g过硫酸钾溶于少量水（6.1）中，稀释至100ml。

A.2.3 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH}) = 100\text{g/L}$ 。

称取10g氢氧化钠溶于少量水（6.1）中，冷却后稀释至100ml。

A.2.4 硫酸溶液，1+9。

A.2.5 硫酸铜溶液

称取0.08g五水硫酸铜溶于水（6.1）中，定容至200ml。

A.2.6 硫酸锌溶液

称取1.76g七水硫酸锌溶于水（6.1）中，定容至200ml。

A.2.7 铜—锌溶液

分别吸取2ml硫酸铜溶液（A.2.5）和2ml硫酸锌溶液（A.2.6），混合后稀释至100ml。

A.2.8 硫酸肼溶液， $\rho(\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.7\text{g/L}$ 。

称取3.5g硫酸肼溶于水（6.1）中，定容至500ml；取10ml上述溶液稀释至100ml，临用现配。

A.2.9 磺胺溶液， $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = 10\text{g/L}$ 。

称取2g磺胺溶解于60ml盐酸中，用水（6.1）稀释至200ml。

A.2.10 N—1—萘乙二胺盐酸盐溶液， $\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}) = 1\text{g/L}$ 。

称取0.2g N—1—萘乙二胺盐酸盐溶于水（6.1）中，定容至200ml。

A.2.11 氮标准溶液， $\rho_N = 1.00\text{mg/L}$ 。

准确移取 10.00ml 硝酸钾标准贮备液（6.12）至 1000ml 容量瓶，加水（6.1）稀释至标线，混匀，临用现配。

A.2.12 氢氧化钠测试溶液 A

称取 10g 氢氧化钠溶于 70ml 水（6.1）中，冷却，定容至 100ml。

A.2.13 氢氧化钠实验溶液

A. 2. 13. 1 样品溶液

向 25ml 氢氧化钠测试溶液 A (A.2.12) 中加入 40ml 水 (6.1)。

A. 2. 13. 2 标准溶液

向 25ml 氢氧化钠测试溶液 A (A.2.12) 中加入 30ml 水 (6.1)，再加入 10ml 氮标准溶液 (A.2.11)。

A. 2. 13. 3 空白溶液

向 5ml 氢氧化钠测试溶液 A (A.2.12) 中加入 60ml 水 (6.1)。

A. 2. 14 过硫酸钾测试溶液 A

称取 9.2g 过硫酸钾溶于水 (6.1) 中，定容至 200ml。

A. 2. 15 过硫酸钾实验溶液

A. 2. 15. 1 样品溶液

向 50ml 过硫酸钾测试溶液 A (A.2.14) 中加入 20ml 水 (6.1)。

A. 2. 15. 2 标准溶液

向 50ml 过硫酸钾测试溶液 A (A.2.14) 中加入 10ml 水 (6.1)，再加入 10ml 氮标准溶液 (A.2.11)。

A. 2. 15. 3 空白溶液

向 6.5ml 过硫酸钾测试溶液 A (A.2.14) 中加入 63.5ml 水 (6.1)。

A. 3 仪器和设备

A. 3. 1 分光光度计：配有 10mm 比色皿。

A. 3. 2 高压蒸汽灭菌器：最高工作压力不低于 $1.1\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 1.4\text{kg}/\text{cm}^2$ ；最高工作温度不低于 $120^\circ\text{C} \sim 124^\circ\text{C}$ 。

A. 3. 3 pH 计：示值精度为 0.1。

A. 3. 4 水浴：温控精度为 1°C 。

A. 3. 5 消解瓶：100ml，密塞玻璃耐压瓶。

A. 3. 6 一般实验室常用仪器和设备。

A. 4 分析步骤

A. 4. 1 测定氢氧化钠含氮量时按照 A.4.1.1 进行，测定过硫酸钾含氮量时按照 A.4.1.2 进行。

A. 4. 1. 1 将样品溶液 (A.2.13.1)、标准溶液 (A.2.13.2) 和空白溶液 (A.2.13.3) 分别装入消解瓶 (A.3.5)，各加入 10ml 过硫酸钾溶液 (A.2.2)，盖好塞之后用布及绳扎紧。

A. 4. 1. 2 将样品溶液 (A.2.15.1)、标准溶液 (A.2.15.2) 和空白溶液 (A.2.15.3) 分别装入消解瓶 (A.3.5)，各加入 10ml 氢氧化钠溶液 (A.2.3)，盖好塞之后用布及绳扎紧。

A. 4. 2 将消解瓶置入高压蒸汽灭菌器内加热至 120°C ，并保持此温度加热 40min，关闭电源，冷却至室温。

A. 4. 3 取出消解瓶后，用硫酸 (A.2.4) 调节 pH 至 12.6 ± 0.2 ，分别转移至 100ml 容量瓶，

用水（6.1）冲洗消解瓶并移入容量瓶中，摇动容量瓶直至没有气泡产生，用水（6.1）定容至刻线。

A. 4. 4 从容量瓶中分别取 10ml 溶液至 3 支试管中，加入 1.0ml 铜—锌溶液（A.2.7），摇匀。

A. 4. 5 向试管中分别加入 1.0ml 硫酸肼溶液（A.2.8），摇匀，将试管置入（35±1）℃的水浴中，保持 2h。

A. 4. 6 从水浴中取出试管后，加入 1.0ml 磺胺溶液（A.2.9），立刻摇匀。

A. 4. 7 将试管静置 5min 后，分别加入 1.0ml N—1—萘乙二胺盐酸盐溶液（A.2.10），摇匀，静置 20min。

A. 4. 8 用 10mm 比色皿在 540nm 波长处以空白溶液为参比，测定样品溶液和标准溶液的吸光度分别记为 A_1 和 A_2 。

A. 5 结果计算

若 $A_1 \leq (A_2 - A_1)$ ，则被检测的氢氧化钠或过硫酸钾试剂含氮量小于 0.0005%，此试剂满足总氮测定实验的要求。