



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 总氮的测定

流动注射分析-分光光度法

Water quality—Determination of total nitrogen by flow injection analysis

(FIA) and spectrometric detection

(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	3
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 精密度和准确度	4
11 质量控制和质量保证	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》，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。

本标准规定了测定水中总氮的流动注射分析-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、常熟市环境监测站。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、南通市环境监测中心站、江苏省海洋水产研究所、苏州市自来水公司水质检测中心和镇江市环境监测中心站。

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 流动注射分析-分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中总氮的流动注射分析-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总氮的测定。本标准不适用于测定含悬浮物颗粒物较多、或颗粒粒径大于 250 μm 的样品。

本标准的方法检出限为 0.03mg/L，测定下限为 0.12mg/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/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

HJ □□□ 水质 总氮的测定 连续流动分析-分光光度法（制订中）

3 方法原理

3.1 流动注射分析仪工作原理

在封闭的管路中，由注入阀控制向连续流动的载液流断续地注入一定体积的试样，试样和试剂在分析模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测，定量测定试样中被测物质含量。

3.2 方法化学反应原理

利用在线过硫酸钾/紫外消解方法，水样经 95 $^{\circ}\text{C}$ 高温，其中含氮化合物氧化为硝酸根，并经镉柱还原为亚硝酸根，在酸性条件下，亚硝酸根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产生紫红色染料，在 540nm 处比色测定。

参考工作流程图，见图 1。

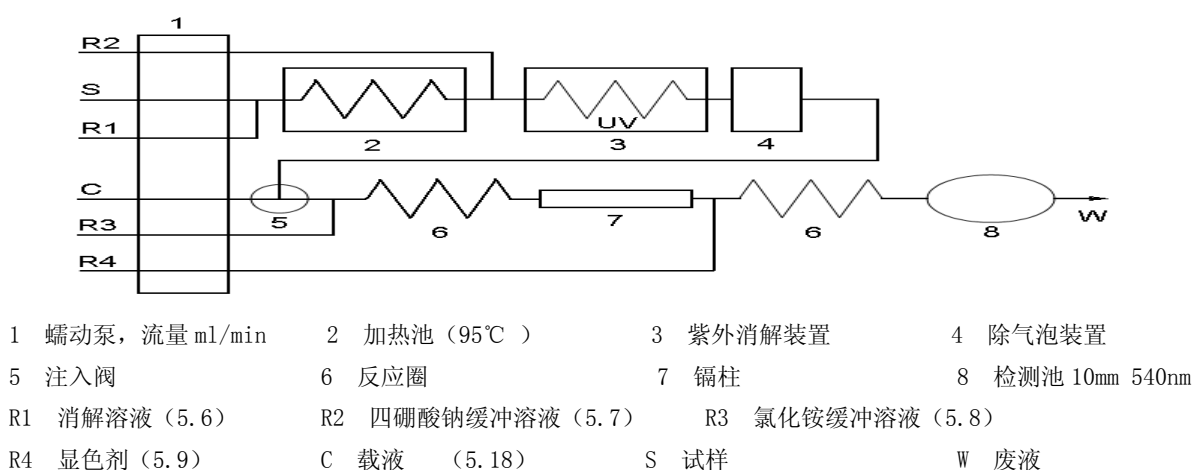


图 1 流动注射分析分光光度法测定总氮参考工作流程图

4 干扰和消除

4.1 水样中含有 Cr^{6+} 及 Fe^{3+} 时，可加入 1~2ml 5% 盐酸羟胺溶液以消除其干扰。

- 4.2 如果待测样品中含有游离余氯，则水样用无水亚硫酸钠溶液除氯后测定；
- 4.3 水样的pH小于2会干扰测定，使结果偏低，水样测定前需将pH值调至中性。
- 4.4 样品中含有少量固体或悬浮物（颗粒直径大于100 μ m）时，如果这些颗粒物没有完全进入紫外消解单元，总氮分析结果会偏低。可以通过在取样前充分摇匀样品，或通过均质机减小颗粒物的尺寸，以获得具有代表性的试样来减少这种误差。

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。除标准溶液外，其他溶液和实验用水均用氮气吹洗或超声除气。

5.1 实验用水：在无氨环境中按下述方法制备无氨水。

5.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加 10g 同样的树脂，以利于保存。

5.1.2 蒸馏法

在 1000ml 蒸馏水中，加 0.1ml 浓硫酸（5.4），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50ml 馏出液，然后将约 800ml 的馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加 10g 强酸性阳离子交换树脂。

5.1.3 纯水器法

用市售纯水器直接制取，现做现用。制得水在 25℃ 时电阻率大于 10MΩ·cm。

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

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

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

5.5 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 15\text{mol/L}$

将 600g 氢氧化钠溶于水（5.1）并稀释至 1000ml。

5.6 消解溶液

称取 49.0g 过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）溶于 900ml 水（5.1）中，再加入 10.0g 十水四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），定容至 1000ml，混匀。此溶液室温储存，可稳定 1 个月。

5.7 四硼酸钠缓冲溶液

称取 25.0g 十水四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）溶于 900ml 水（5.1）中，用氢氧化钠溶液（5.5）调节溶液 pH 至 9.0，定容至 1000ml，混匀。此溶液室温储存，可稳定 1 个月。

5.8 氯化铵缓冲溶液

称取 85.0g 氯化铵（ NH_4Cl ）和 1.0g 二水乙二胺四乙酸二钠（ $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶于 800ml 水（5.1）中，定容至 1000ml，混匀。用氢氧化钠溶液（5.5）调节溶液 pH 值至 8.5，此溶液在 4℃ 条件下保存，可稳定 1 个月。

5.9 显色剂

量取 100ml 磷酸（5.3）溶于 600ml 水（5.1）中，加入 40.0g 磺胺（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ）和 1.0g 盐酸萘乙二胺（ $\text{Cl}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$ ），定容至 1000ml，混匀，盛于棕色瓶中。此溶液在 4℃ 条件下保存，可稳定 1 个月。但若发现溶液的颜色变成粉红色，应立即停用。

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

称取在 105℃±5℃干燥 3h，在干燥器中冷却至室温的优级纯硝酸钾（KNO₃）7.2180g，溶于水（5.1）中，转移至 1000ml 容量瓶，加水稀释至标线并混匀。此溶液在 0~10℃避光保存，或加入 2ml 三氯甲烷（CH₃Cl）保存，至少可稳定 6 个月。

5.11 硝酸钾标准溶液 I： $\rho(N) = 100\text{mg/L}$

准确量取硝酸钾标准贮备液（5.10）10.0ml 于 100ml 容量瓶中，用水（5.1）稀释至标线并混匀。

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

准确量取硝酸钾标准溶液（5.11）10.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水（5.1）稀释至标线并混匀。

5.13 硝酸钾标准溶液 III： $\rho(N) = 5.0\text{mg/L}$

准确量取硝酸钾标准溶液（5.11）5.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水（5.1）稀释至标线并混匀。

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

称取 5.360g 氨基乙酸（H₂NCH₂COOH）溶于水（5.1）中，转移至 1000ml 容量瓶，用水（5.1）稀释至标线并混匀。

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

准确量取氨基乙酸贮备溶液（5.14）5.00ml 于 1000ml 容量瓶中，用水（5.1）稀释至标线并混匀。

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

称取 6.079g 亚硝酸钾（KNO₂）溶于水（5.1）中，转移至 1000ml 容量瓶，用水（5.1）稀释至标线并混匀，盛于棕色瓶中。此溶液在 4℃条件下密闭贮存，至少可稳定 1 个月。

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

准确移取亚硝酸钾贮备溶液（5.16）10.0ml 于 1000ml 容量瓶中，用水（5.1）稀释至标线并混匀。

5.18 载液：无氨水（5.1）。

5.19 色度浊度补偿液

量取 100ml 磷酸（5.3）溶于 600ml 水（5.1）中，加入 1.0g 盐酸萘乙二胺（C₁₂H₁₆C₁₂N₂），定容至 1000ml，混匀，盛于棕色瓶中。

6 仪器和设备

6.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学分析单元（即分析模块、通道，由蠕动泵、注入阀、反应管路、预处理盒等部件组成）、比色检测单元及数据处理单元。

6.2 天平：精度为 0.0001g。

6.3 pH 计。

6.4 均质机（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（5.1）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，加浓硫酸（5.3）酸化至 pH≤2，可保存 7d。或采集于聚乙烯瓶中，于 -20℃下冷冻，可保存一个月。

8 分析步骤

8.1 仪器的调试

安装分析系统，仪器的调试按仪器说明书的要求进行，工作参数如取样时间、清洗时间、样品到阀时间、注入阀注入周期、采样环长度、泵速等按仪器说明书设定，必要时根据实际检测情况进行调整。

按仪器规定的顺序开机后，所有管路泵入水（5.1），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），开始泵入试剂，等基线再次走稳后，进行以下 8.2 节和 8.3 节操作。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

在一组 100ml 容量瓶中，分别移取适量的硝酸钾标准溶液（5.11），用水（5.1）稀释至标线并混匀，制备 8 个浓度点的标准系列。总氮质量浓度分别为：0.00、0.20、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.0mg/L。

8.2.2 初始校准曲线的绘制

取约 10ml 标准系列溶液（8.2.1），分别置于样品杯中，由进样器按程序依次从低浓度到高浓度取样，得到不同浓度总氮的信号值（峰面积）。以测定信号值（峰面积）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下，取约 10ml 待测样品进行测定。记录测定信号值（峰面积）。

注：若试样总氮含量过高，应取适量样品稀释后上机测定。

8.4 空白试验

用 10ml 实验用水（5.1）代替样品，按照 8.3 步骤进行空白样品的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中的总氮质量浓度（以 N 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

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

式中：

ρ ——样品中的总氮质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线计算出的总氮浓度，mg/L；

f ——稀释比。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/L 时，保留到小数点后第三位，测定结果大于或等于 1.00mg/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

5 家实验室对总氮含量 0.10mg/L、0.20mg/L、0.25mg/L 的统一样品进行了测定：实验室内的相

对标准偏差为 1.0%~9.1%，0.61%~6.1%和 0.63%~6.7%；实验室间的相对标准偏差为 4.5%，4.1%，2.9%；重复性限为：0.017 mg/L，0.022 mg/L，0.023 mg/L；再现性限为：0.020mg/L，0.011mg/L，0.010mg/L。

10.2 准确度

5 家实验室对总氮含量浓度为 0.505 ± 0.062 mg/L、 1.22 mg/L ± 0.09 mg/L、 2.99 mg/L ± 0.016 mg/L 的有证标准溶液进行了测定：相对误差分别为：-4.6%~8.3%，-0.82%~0.82%，-3.0%~0.67%；相对误差最终值： $0.63\% \pm 9.7\%$ ， $-0.16\% \pm 1.38\%$ ， $-0.80\% \pm 3.74\%$ 。

5 家实验室对 3 种实际样品进行了加标回收测定，加标回收率分别为：98.0%~108%，92.0%~103%，90.0%~101%；加标回收率最终值： $102\% \pm 3.5\%$ ， $97.7\% \pm 4.3\%$ ， $94.3\% \pm 5.0\%$ 。

11 质量控制和质量保证

11.1 空白试验

每批样品应至少做一个空白样，用水（5.1）代替样品，按照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 漂移检查

采用校准曲线的一个浓度点（一般采用第三浓度点），一般每分析 10 个样品做一次漂移检查，其测定值与标准值的相对偏差应小于 5%，否则，则应重置校准曲线，再进行样品分析。

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。

测定平行双样的相对允许差须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

采用有证标准溶液或质控样品作为准确度控制手段。每批样品应至少带有一个已知浓度的质控样品，实验室自行配制的质控样品测试结果应控制在其标准值的 90%~110%，有证标准溶液测试结果应控制在其保证值的 95%~105%。实验室自行配制的质控样品测定结果应注意与有证标准溶液测定结果进行比对。

每批样品应至少做 10% 的加标回收分析，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）

应定期测量非硝酸盐标准溶液（尿素、氨基乙酸或尼古丁酸等）以验证方法的消解效率。当消解条件变差时其回收率会下降。用氨基乙酸的回收率检查为例，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 III（5.13）。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 III（5.13）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（5.12）。如果两个测定结果相差10%以上，则需更换镉柱。

12 注意事项

12.1 消解溶液（5.5）和四硼酸钠缓冲溶液（5.6）在配制过程中，可温热溶液（45℃左右）以加快试剂溶解。若过硫酸盐的总氮含量大于0.005%时，须进行提纯后使用，提纯方法参见HJ□□□。

12.2 氯化铵试剂若含有氮污染，在系统走基线，将镉柱切换为在线状态时，基线会明显提高，应立即更换该氯化铵试剂。

12.3 为减少分析流路的气泡，标准液以外的全部溶液都必须用氦气或超声波除气。可采用140KPa的氦气在溶液中鼓泡1分钟，或用超声波仪脱气0.5小时。

12.4 为减小基线的噪声，试剂应保持澄清，必要时试剂应过滤。

12.5 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。

12.6 试剂和环境的温度影响分析结果，应使冰箱贮存的试剂温度达到室温后再行分析，分析过程中室温应保持稳定，最好保持20℃以上。消解溶液在20℃以下环境温度时，溶质会析出，其晶体若被吸入易堵塞管路，其溶液在试剂管上也易结晶。

12.7 正常情况下，镉柱的颜色应该是黑色或深灰色，当镉柱颜色变银灰色或发现有白色沉淀物时，需按11.5进行镉柱还原能力检验。