

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

---

## 水质 氨氮的测定 流动注射分析 -分光光度法

Water quality—Determination of ammonium nitrogen by flow injection  
analysis (FIA) and 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 方法原理 .....	1
4 干扰和消除 .....	2
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》，保护环境，保障人体健康，规范水中氨氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的流动注射分析-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和常熟市环境监测站。

本标准验证单位：苏州市自来水公司水质检测中心、南通市环境监测中心站、江苏省海洋水产研究所、南昌市环境监测站和华东师范大学河口海岸科学研究院。

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 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氨氮的流动注射分析-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氨氮的测定。

本标准的方法检出限为 0.005mg/L，测定下限为 0.02mg/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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 535	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
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

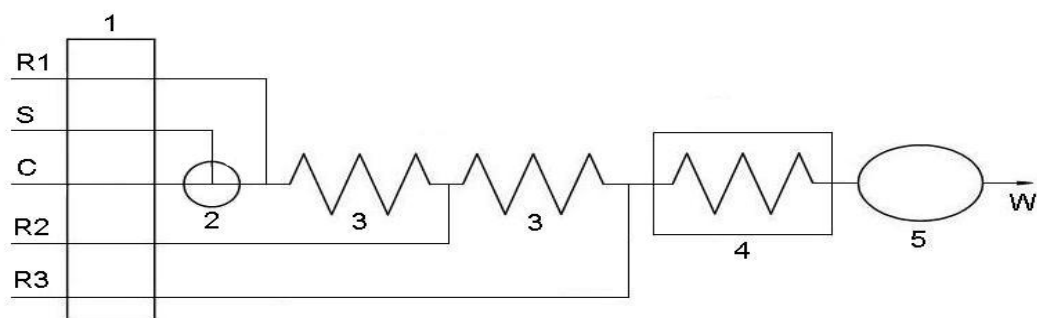
### 3.1 流动注射分析仪工作原理

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

在碱性溶液中，基于试样中的铵与次氯酸根反应，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 60℃下反应形成绿色化合物，该生成物流经 10mm 流动检测池光度池在波长 660nm 处定量测定。

具体工作流程图，见图 1。



1-蠕动泵，流量 ml/min      2-注入阀      3-反应（混合）圈      4-加热池（圈） 60℃  
5-检测池 10mm, 660nm      R1-缓冲溶液（5.4）      R2-显色剂（5.5）      R3-次氯酸钠溶液（5.6）

S-试样

C-载液

W-废液

图 1 流动注射分析-分光光度法测定氨氮参考工作流程图

#### 4 干扰和消除

4.1 样品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。除余氯的方法参见HJ 535。

4.2 当样品中色度、盐度、氯化物、金属离子过高或高分子有机物产生干扰，需要对样品进行蒸馏预处理，具体方法参见HJ 536。

4.3 样品的酸碱性均影响测定结果，应在样品分析前，将其pH调至中性。当样品的pH小于2时，对测定产生正干扰；当样品的pH大于11时，由于强碱性使水样中的铵离子转化为氨气挥发使测定结果偏小。当氨氮水样的保存方法为加酸保存时，在分析前应将pH<2的样品加碱调至pH中性再进行测定。

#### 5 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，以防形成气泡。

5.1 实验用水：按照 HJ 536 制水方法获得无氨水。

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

5.3 次氯酸钠溶液 ( $\text{NaOCl}$ )： $w(\text{有效氯})=5.25\%$ 。

##### 5.4 缓冲溶液

称取30g氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、25g乙二胺四乙酸二钠盐 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 和67g磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )，溶于800ml水 (5.1) 中，溶解后用水 (5.1) 定容至1000ml，摇匀。此溶液可稳定1月。

##### 5.5 显色剂 (水杨酸钠溶液)

称取 144g 水杨酸钠 ( $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ) 和 3.5g 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 (5.1) 中。溶解后用水 (5.1) 定容至 1000ml，摇匀。盛于棕色瓶中，此溶液在 4℃ 条件下保存，可稳定 1 月。

##### 5.6 次氯酸钠溶液

量取 60ml 次氯酸钠溶液 (5.3)，用水 (5.1) 定容至 1000ml，摇匀。使用时现配。

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

称取3.819g氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ( $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重，优级纯) 溶于水 (5.1) 中。溶解后移入1000ml容量瓶中，加水 (5.1) 稀释至标线，混匀。此溶液在4℃下条件下保存，可稳定6

个月。

#### 5.8 氨氮标准使用液： $\rho(N) = 50\text{mg/L}$

量取5.0ml氨氮标准贮备液（5.7），转移至100ml容量瓶中，用水（5.1）稀释至标线，混匀。此溶液在4℃条件下保存，可稳定1周。

### 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（即化学分析模块、通道。由蠕动泵、注射阀、反应管路等组成）、比色检测单元及数据处理单元。

6.2 天平：精度为 0.0001g。

6.3 离心机。

6.4 过滤装置：装有 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜。

6.5 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

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。用聚乙烯或玻璃瓶采集样品。在采样前，所有接触样品的器皿，需用水（5.1）冲洗干净。采集的水样应尽快分析，在 2℃~5℃ 避光条件下，可保存 24h。加浓硫酸（5.2）至 pH $\leq$ 2，有利于水样保存，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，需要进行预蒸馏操作，具体方法参见 HJ 536。

当样品含有固体或悬浮物时，上机前应对样品采用离心方式加以澄清或用 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜进行过滤。

### 8 分析步骤

#### 8.1 仪器的调试

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，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，分别移取适量的氨氮标准溶液（5.8），用水（5.1）稀释至标线并混匀，制备 7 个浓度点的标准系列。氨氮质量浓度分别为：0.00、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00L、5.00mg/L。

### 8.2.2 初始校准曲线的绘制

取约 10ml 标准系列（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，得到不同浓度氨氮的信号值（峰面积）。以测定信号值（峰面积）为纵坐标，对应的氨氮质量浓度（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 试样（7.2）进行测定。记录测定信号值（峰面积）。

注：若试样氨氮含量过高，应取适量试样，稀释后上机测定。

### 8.4 空白试验

用 10ml 实验用水（5.1）代替试样，按照 8.3 的步骤进行空白样品测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

样品中氨氮的质量浓度（以 N 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

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

式中：

$\rho$  ——样品中氨氮的质量浓度，mg/L；

$\rho_1$  ——由校准曲线计算出的氨氮质量浓度，mg/L；

$f$  —— 稀释比。

### 9.2 结果表示

当样品含量小于 1.00mg/L 时，结果保留到小数点后三位；当样品含量大于等于 1.00mg/L 时，保留到小数点后两位。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

5 家实验室分别对氨氮浓度为 0.025 mg/L、0.040 mg/L 和 0.050 mg/L 统一样品进行了测定，实验室内的相对标准偏差分别为 1.24%~2.79%、0.956%~1.64%、0.595~1.41%；实验室间的相对标准偏差分别为 4.9%、5.8%、0.6%；重复性限分别为：0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.002 mg/L；再现性限分别为：0.004 mg/L、0.007 mg/L、0.001 mg/L。

## 10.2 准确度

5家实验室分别对氨氮浓度为 $0.539\pm 0.030\text{mg/L}$ 、 $1.31\pm 0.06\text{mg/L}$ 和 $2.74\pm 0.12\text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为： $-0.19\%\sim 3.2\%$ 、 $-0.76\%\sim 3.1\%$ 、 $-2.2\%\sim 1.46\%$ ；相对误差最终值分别为： $1.30\%\pm 2.94\%$ 、 $0.78\%\pm 3.62\%$ 、 $-0.59\%\pm 3.34\%$ 。

5家实验室分别对3种不同类型的实际样品（地表水、生活污水、工业废水）进行加标分析测定，加标回收率分别为： $104\%\sim 114\%$ 、 $98.0\%\sim 105\%$ 、 $93.8\%\sim 102\%$ ；加标回收率最终值： $109\%\pm 3.9\%$ 、 $101\%\pm 3\%$ 、 $98.0\%\pm 3.1\%$ 。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每批样品应至少做一个全程序空白，测定空白值不得超过方法检出限。

### 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10%，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

每批样品应做10%的平行双样，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 $0.02\sim 0.10\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差 $\leq 20\%$ ；当氨氮浓度为 $0.10\sim 1.0\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差 $\leq 15\%$ ；当氨氮浓度 $> 1.0\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差 $\leq 10\%$ 。

测定平行双样的允许相对偏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相对偏差时，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

采用有证标准物质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 $90\%\sim 110\%$ ，有证标准物质测试结果应控制在 $95\%\sim 105\%$ 。实验室自行配制的质控样品测定结果应注意与有证标准物质测定结果

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。

## 12 注意事项

12.1 若发现到阀时间发生较大变化，一般是由管路堵塞所引起，应及时疏通。

12.2 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。保持环境温度在 25℃左右，以获得最佳结果。

12.3 为减小基线的噪声，试剂应保持澄清，必要时试剂应过滤；每天分析完毕后，对分析管路应进行清洗，并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。