

附件 10

ZCS

Z



中华人民共和国国家标准

GB/T××××-××××

代替 GB 7479-87

水质 氨氮的测定

纳氏试剂分光光度法

WaterQuality-Determination of Ammonium-

Nessler's Reagent Spectrophotometry

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局

环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言.....	III
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰及消除.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果表示.....	4
9 准确度和精密度.....	4

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，规范水中氨的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的纳氏试剂分光光度法。

本标准是对《水质 铵的测定 纳氏试剂比色法》（GB 7479-87）的修订。

本标准首次发布于 1993 年，原标准起草单位是江苏省环境监测中心站，本次为首次修订。本次修订的主要内容如下：

—— 标准的名称由《水质 铵的测定 纳氏试剂比色法》改为《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》。

—— 采用不同光程的比色皿，降低了方法的检出限，扩大了方法的适用范围，明确规定了方法的测定下限和测定上限。

—— 取消了目视比色法。

—— 取消了附录，将原附录中“水样的预蒸馏”放到正文中，增加了水样蒸馏处理装置图。

—— 在主要试剂配制和样品预处理的关键步骤增加了注意事项。

—— 对“样品”和“分析步骤”中的技术内容进行了修改、调整并重新编辑。

—— 完善了结果的计算公式；修改了精密度和准确度的表述方式。

自本标准实施之日起，《水质 铵的测定 纳氏试剂比色法》（GB 7479-87）废止。

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：沈阳市环境监测中心站

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

警告： HgCl_2 和 HgI_2 为剧毒物质，须避免经皮肤和口腔接触。

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的纳氏试剂分光光度法。

本标准适用于生活饮用水、地表水和废水中氨氮的测定。

当试料体积为 50ml，使用 30mm 比色皿时，本方法的检出限为 0.02mg/L，测定下限为 0.08mg/L。

当试料体积为 5.00ml，使用 5mm 比色皿时，方法的测定上限为 80 mg/L（均以 N 计）。

2 方法原理

以游离态的氨或铵离子等形式存在的氨氮与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物颜色的深浅与氨氮的含量成正比，于波长 420nm 处测量吸光度。

3 干扰及消除

样品中含有悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物时会产生干扰，含有此类物质时，要作适当的预处理（6.2），以消除对测定的影响。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为按 4.1 制备的无氨水。

4.1 无氨水：用下述方法之一制备。

4.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，将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。

4.1.2 蒸馏法

在 1000ml 的蒸馏水中，加 0.1ml 硫酸（ $\rho = 1.84\text{g/ml}$ ），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50ml 馏出液，然后将约 800ml 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（氢型）。

4.1.3 无氨水纯度的检验方法

试剂空白吸光度不超过 0.015（光程 10mm 比色皿）。

4.2 纳氏试剂：可选择下列方法的一种配制。

4.2.1 二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾（ $\text{HgCl}_2\text{-KI-KOH}$ ）溶液。

称取 15.0g 氢氧化钾（KOH），溶于 50 ml 水中，冷至室温。

称取 5.0g 碘化钾（KI），溶于 10 ml 水中，在搅拌下，将 2.50g 二氯化汞（ HgCl_2 ）粉末分多次加入碘化钾溶液中，直到溶液呈深黄色或出现微米红色沉淀溶解缓慢时，充分搅拌混和，并改为滴加二氯化汞饱和溶液，当出现少量朱红色沉淀不再溶解时，停止滴加。

在搅拌下，将冷却的氢氧化钾溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中，并

稀释至 100 ml，于暗处静置 24h，倾出上清液，贮于聚乙烯瓶内，用橡皮塞塞紧。存放暗处，此试剂至少可稳定一个月。

注：配制时务必控制 HgCl_2 的加入量，至微量 HgI_2 红色沉淀不再溶解时为止。根据多次实验，配制 400ml 纳氏试剂所需 HgCl_2 与 KI 的用量之比约为 2.3/5。

4.2.2 碘化汞-碘化钾-氢氧化钠 (HgI_2 -KI-NaOH) 溶液。

称取 16.0g 氢氧化钠 (NaOH)，溶于 50 ml 水中，冷至室温。

称取 7.0g 碘化钾 (KI) 和 10.0g 碘化汞 (HgI_2)，溶于水中，然后将此溶液在搅拌下，徐徐加入到上述 50 ml 氢氧化钠溶液中，用水稀释至 100 ml。贮于聚乙烯瓶内，用橡皮塞塞紧。于暗处存放，有效期可达一年。

4.3 酒石酸钾钠溶液， $\rho=500\text{g/L}$ ：称取 50.0g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100 ml 水中，加热煮沸驱除氨，充分冷却后稀释至 100 ml。

注：市售分析纯酒石酸钾钠中可能含有铵盐，仅加热煮沸或加纳氏试剂沉淀不能完全去除。此时加入少量氢氧化钠溶液煮沸，蒸发掉溶液体积的 20%~30%，冷却后用无氨水稀释至原体积，即可。

4.4 氨氮标准溶液

4.4.1 氨氮标准贮备溶液， $\rho_{\text{N}}=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ ：称取 3.819 g 氯化铵 (NH_4Cl ，优级纯，在 $100^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 干燥 2h)，溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，稀释至标线。

4.4.2 氨氮标准工作溶液， $\rho_{\text{N}}=10\text{ }\mu\text{g/ml}$ ：吸取 5.00 ml 氨氮标准贮备溶液 (4.4.1) 于 500ml 容量瓶中，稀释至刻度。临用前配制。

4.5 硫代硫酸钠溶液， $\rho=3.5\text{g/L}$ ：称取 3.5g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)，溶于水，稀释至 1000 ml。

4.6 淀粉-碘化钾试纸：称取 1.50g 可溶性淀粉于烧杯中，用少量水调成糊状，加入 200ml 沸水，搅拌混匀放冷。加 0.50g 碘化钾 (KI) 和 0.50g 碳酸钠 (Na_2CO_3)，用水稀释至 250ml。将滤纸条浸渍后，取出晾干，于棕色瓶中密封保存

4.7 硫酸锌溶液， $\rho=100\text{g/L}$ ：称取 10.0g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，溶于水中，稀释至 100 ml。

4.8 氢氧化钠溶液， $\rho=250\text{g/L}$ 。

4.9 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

4.10 氢氧化钠溶液， $c(\text{NaOH})=1\text{mol/L}$ 。

4.11 盐酸溶液， $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。

4.12 轻质氧化镁 (MgO)：不含碳酸盐，在 500°C 下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

4.13 硼酸 (H_3BO_3) 溶液， $\rho=20\text{g/L}$ ：称取 20 g 硼酸溶于水，稀释至 1 L。

4.14 溴百里酚蓝指示液 (bromthymol blue)： $\rho=0.5\text{g/L}$ 。

5 仪器和设备

5.1 分光光度计：具 5mm~30mm 比色皿。

5.2 氨氮蒸馏装置：由 500ml 凯式烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成 (见图 1)，冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管，使出口尖端浸入吸收液液面下约 2 cm。

5.4 一般实验室常用仪器。

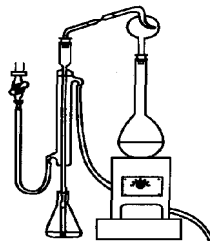


图 1 氨氮蒸馏装置

6 样品

6.1 样品采集与保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，应尽快分析，必要时可加硫酸（4.9）将水样酸化至 $\text{pH} < 2$ 在 $2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 下存放。但应注意防止酸化样品吸收空气中的氨而被污染。

6.2 水样的预处理

水样带色或浑浊以及含有其他干扰物质，影响氨氮的测定。在分析前要进行预处理。对于较清洁的水样，可采用絮凝沉淀法，对污染严重的水和工业废水，则用蒸馏法消除干扰。易挥发的还原性物质可以在酸性条件下加热除去。含有金属离子的干扰，可在比色时加入适量的掩蔽剂加以消除。

6.2.1 除余氯

若水中存在余氯，可加入适量的硫代硫酸钠溶液（4.5）去除。每加 0.5 ml 可去除 0.25mg 余氯。用淀粉-碘化钾试纸（4.6）检验余氯是否除尽。

6.2.2 絮凝沉淀

100ml 水样中加入 1ml 硫酸锌溶液（4.7）和 0.1ml~0.2ml 氢氧化钠溶液（4.8），调节 pH 约为 10.5，混匀，放置使之沉淀，倾取上清液作试样。必要时，用经水冲洗过的中速滤纸过滤，弃去初滤液 20 ml。

注：滤纸中含有一定量的可溶性氨盐，定量滤纸中含量高于定性滤纸，所以最好采用定性滤纸过滤，过滤前用无氨水少量多次淋洗（一般为 100ml）。这样可减少或避免滤纸引入的测量误差。

6.2.3 蒸馏

蒸馏烧瓶的清洗：向蒸馏烧瓶中加入 300 ml 水，加数粒玻璃珠，装好仪器，蒸馏到至少收集 100 ml 水时，将馏出液及瓶内残留液弃去。

蒸馏操作：将 50 ml 硼酸溶液（4.13）移入接收瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250 ml 水样（如氨氮含量高，可适当少取水样，加水至 250 ml），移入凯式烧瓶中，加几滴溴百里酚蓝指示液（4.14），必要时，用氢氧化钠溶液（4.10）或盐酸溶液（4.11）调整 pH 至 6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色）之间，加入 0.25g 轻质氧化镁（4.12）及数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为 10 ml/min，待馏出液达 200ml 时，停止蒸馏，加水定容至 250 ml。

注：在蒸馏刚开始时，氨气蒸出速度较快，加热不能过快，否则造成水样暴沸，馏出液温度升高，氨吸收不完全。馏出液速率应保持在（8~10）ml/min。

6.2.4 酸性条件下煮沸

蒸馏过程中，某些有机物很可能与氨同时馏出，对测定仍有干扰，其中有些物质（如甲醛）可以在酸性条件（pH<1）下煮沸除去。

7 分析步骤

7.1 校准

在 7 个 50 ml 比色管中，分别加入 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、8.00 ml、和 10.00 ml 氨氮标准工作溶液（4.4.2），其所对应的氨氮含量分别为 0.0μg、5.0μg、10.0μg、20.0μg、40.0μg、80.0μg 和 100μg，加水至标线。加入 1.0ml 酒石酸钾钠溶液（4.3），摇匀，再加入纳氏试剂 1.5 ml（4.2.1）或 1.0 ml（4.2.2），摇匀。放置 10min 后，在波长 420nm 下，用 20mm 比色皿，以水作参比，测量吸光度。

以空白校正后的吸光度为纵坐标，以其相对应的氨氮含量（μg）为横坐标，绘制校准曲线。

注：根据待测样品的浓度也可选用 30mm、10mm 或 5mm 的比色皿。

7.2 样品测定

7.2.1 清洁水样可直接从中取 50 ml 作为试料，按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

7.2.2 含有悬浮物或色度深的水样，须按 6.2 条进行预处理后，再从中取 50ml 或适量体积（氨氮含量不超过 100μg）稀释至 50 ml 作为试料，按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

注：经蒸馏或在酸性条件下煮沸方法预处理的水样，须加一定量氢氧化钠溶液（4.10），调节试料至中性，用水稀释至 50 ml 标线，再按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

7.2.3 空白试验

用 50 ml 水代替试料，按与样品测定相同的步骤测量吸光度。

8 结果表示

水中氨氮的浓度按公式（1）计算：

$$\rho_N = \frac{A_s - A_b - a}{b \times V} \quad (1)$$

式中：

ρ_N ——水中氨氮的质量浓度，mg/L，以 N 计；

A_s ——样品的吸光度；

A_b ——空白试验的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率，吸光度/μg；

V ——试料体积，ml。

9 准确度和精密度

16 个实验室测定氨氮浓度为 1.21mg/L 的标准溶液，重复性精密度为 0.028 mg/L，再现性精密度为 0.075 mg/L，相对误差在 94%~104%之间。

31 个实验室测定氨氮浓度为 1.47mg/L 的标准溶液，重复性精密度为 0.024 mg/L，再现性精密度为 0.066 mg/L，相对误差在 95%~105%之间。