

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 668-2013

水质 总氮的测定

流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法

Water quality-Determination of total nitrogen by flow injection analysis
(FIA) and N-(1-naphthyl)ethylene diamine dihydrochloride
spectrophotometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-10-25 发布

2014-01-01 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 质量保证和质量控制	5
12 注意事项	6
附录 A（资料性附录）过硫酸盐提纯方法.....	7

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-盐酸萘乙二胺分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准附录 A 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和常熟市环境监测站。

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、镇江市环境监测中心站和常熟市环境监测站。

本标准环境保护部2013年10月25日批准。

本标准自2014年1月1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-盐酸萘乙二胺分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中总氮的流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法。
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。
当检测光程为10mm时，本方法的检出限为0.03mg/L（以N计），测定范围为0.12 mg/L~10mg/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

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，将一定体积的试料注入连续流动的载液中，试料和试剂在化学反应模块中按规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。

3.2 方法化学反应原理

在碱性介质中，试料中的含氮化合物在 95℃±2℃、紫外线照射下，被过硫酸盐氧化为硝酸盐后，经镉柱还原为亚硝酸盐；在酸性介质中，亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应，然后与盐酸萘乙二胺偶联生成紫红色化合物，于 540nm 处测量吸光度。

参考工作流程图，见图 1。

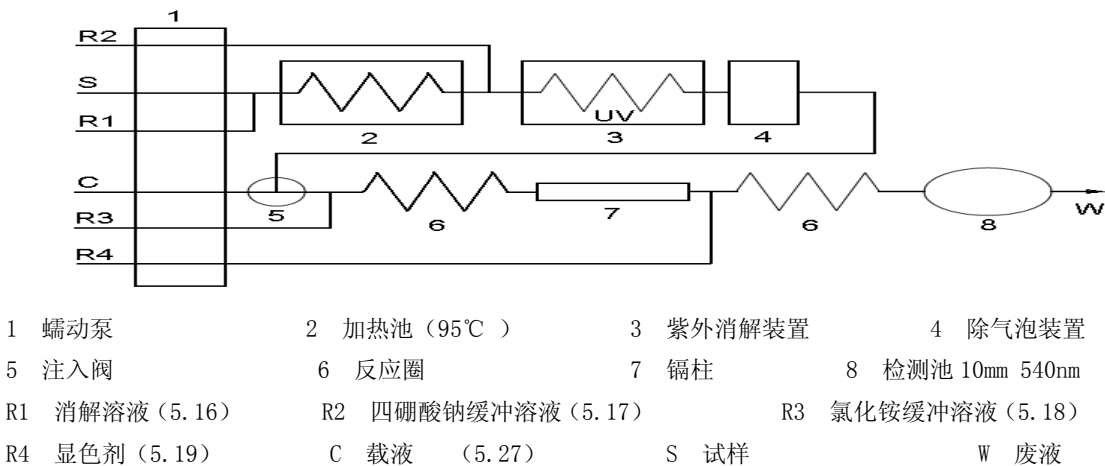


图 1 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法测定总氮参考工作流程图

4 干扰和消除

4.1 样品中含有高浓度的有机物时，会消耗过硫酸钾氧化剂，使总氮的测定结果偏低，可通

过稀释样品来消除影响，但需通过多个稀释比测定结果的一致性 or 加标回收实验来确认。

4.2 当样品中铜离子、铁离子、六价铬离子和氯离子浓度分别不大于 100mg/L、250mg/L、100 mg/L 和 10000mg/L 时，对总氮的测定无影响。

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。实验用水为新鲜制备、电阻率大于 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C) 的无氨水。除标准溶液外，其他溶液和实验用水均用氮气 (5.28) 或超声除气。

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

5.3 磷酸: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69\text{ g/ml}$ 。

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

5.5 氢氧化钠 (NaOH) 。

5.6 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。

5.7 十水合四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

5.8 氯化铵 (NH_4Cl)。

5.9 二水合乙二胺四乙酸二钠 ($\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

5.10 磺胺 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)。

5.11 盐酸萘乙二胺 ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$)。

5.12 硝酸钾 (KNO_3) : 优级纯，在 $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥恒重后，保存在干燥器中。

5.13 亚硝酸钾 (KNO_2)。

5.14 氨基乙酸 (甘氨酸, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$): 阴凉处密闭保存。

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

称取 600g 氢氧化钠 (5.4) 溶于水中，用水稀释至 1L。

5.16 消解溶液:

称取 49.0g 过硫酸钾 (5.6) 溶于 900ml 水中，再加入 10.0g 十水合四硼酸钠 (5.7)，用水稀释至 1000ml，混匀。该溶液室温储存，可稳定 1 个月。

5.17 四硼酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=9.0$)

称取 25.0g 十水合四硼酸钠 (5.7) 溶于 900ml 水中，用氢氧化钠溶液 (5.15) 调节溶液 pH 至 9.0，用水稀释至 1000ml，混匀。该溶液室温储存，可稳定 1 个月。

5.18 氯化铵缓冲溶液 ($\text{pH}=8.5$)

称取 85.0g 氯化铵 (5.8) 和 1.0g 二水合乙二胺四乙酸二钠 (5.9) 溶于 800ml 水中，用水稀释至 1000ml，混匀。用氢氧化钠溶液 (5.15) 调节溶液 pH 值至 8.5，该溶液在 4°C 下保存，可稳定 1 个月。

5.19 显色剂

量取 100ml 磷酸 (5.3) 溶于 600ml 水中，加入 40.0g 磺胺 (5.10) 和 1.0g 盐酸萘乙二胺 (5.11)，用水稀释至 1000ml，混匀，盛于棕色瓶中。该溶液在 4°C 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。

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

称取 7.218g 硝酸钾 (5.12) 溶于水中，转移至 1000ml 容量瓶，用水定容并混匀，盛于

试剂瓶。该溶液在 4℃ 下避光保存，至少可稳定 6 个月。

5.21 硝酸钾标准中间溶液： $\rho(\text{N})=100\text{mg/L}$

量取 10.00ml 硝酸钾标准贮备液（5.20）于 100ml 容量瓶中，用水定容并混匀，盛于试剂瓶。该溶液在 4℃ 下避光保存，可稳定 1 个月。

5.22 硝酸钾标准使用溶液： $\rho(\text{N})=10.0\text{mg/L}$

准确量取 10.00ml 硝酸钾标准溶液（5.21）于 100ml 容量瓶中，用水定容并混匀，盛于试剂瓶。该溶液在 4℃ 下避光保存，可稳定 7d。

5.23 氨基乙酸标准贮备溶液： $\rho(\text{N})=1000\text{mg/L}$

称取 5.360g 氨基乙酸（5.14）溶于水中，转移至 1000ml 容量瓶中，用水定容并混匀，盛于试剂瓶。该溶液在 4℃ 下避光保存，可稳定 3 个月。

5.24 氨基乙酸标准使用溶液： $\rho(\text{N})=10.0\text{mg/L}$

准确量取氨基乙酸标准贮备溶液（5.23）10.00ml 于 1000ml 容量瓶中，用水定容并混匀。临用时现配。

5.25 亚硝酸钾标准贮备溶液： $\rho(\text{N})=1000\text{mg/L}$

称取 6.079g 亚硝酸钾（5.13）溶于水中，转移至 1000ml 容量瓶中，用水定容并混匀，盛于棕色瓶中。该溶液在 4℃ 下密闭贮存，至少可稳定 1 个月。

5.26 亚硝酸钾标准使用溶液： $\rho(\text{N})=10.0\text{mg/L}$

准确量取 10.0ml 亚硝酸钾标准贮备溶液（5.25）于 1000ml 容量瓶中，用水定容并混匀。临用时现配。

5.27 载液：无氨水。

5.28 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学反应单元（即分析模块、通道，由蠕动泵、注入阀、反应管路、紫外消解装置、铜柱等部件组成）、检测单元（流通检测池光程为 10mm）及数据处理单元。

6.2 天平：精度为 0.0001g。

6.3 pH 计：精度为 0.02。

6.4 超声波机：频率 40KHz。

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 的相关规定采集和保存样品。

采样前用水清洗所有接触样品的器皿。将样品采集于聚乙烯或玻璃瓶中，加硫酸（5.4）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，常温下可保存 7d。或采集于聚乙烯瓶中，于 -20℃ 下冷冻，可保存 1 个月。

8 分析步骤

8.1 仪器的调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、操作仪器。开机后，先用水代替试剂，检查

整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 20min），系统开始进试剂，待基线再次稳定后，进行 8.2~8.4。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

分别移取适量的硝酸钾标准溶液（5.21），用水稀释定容至 100ml，制备 6 个浓度点的标准系列。总氮质量浓度分别为：0.00 mg/L、0.15 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.0mg/L。

8.2.2 校准曲线的绘制

取适量标准系列溶液（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、测定。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的条件，进行试样的测定。

注：若样品总氮含量超出校准曲线检测范围，应取适量样品稀释后上机测定。

8.4 空白试验

取适量实验用水代替试样，按照 8.3 步骤进行空白试验。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中总氮的质量浓度（以 N 计，mg/L）按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中总氮的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——校准曲线方程的截距；

b ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/L 时，结果保留到小数点后二位，大于等于 1.00mg/L 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对总氮浓度为 0.10mg/L、1.22mg/L、2.99mg/L 的统一样品进行测定：实验室内的相对标准偏差分别为 1.0%~9.1%，0.6%~6.1%和 0.6%~6.7%；实验室间的相对标准偏差分别为 3.3%，2.4%，1.7%；重复性限分别为：0.02 mg/L，0.07 mg/L，0.08mg/L；再现性限分别为：0.03mg/L，0.10mg/L，0.16mg/L。

10.2 准确度

6家实验室分别对总氮浓度为0.50±0.06mg/L、1.22±0.09mg/L、2.99±0.016 mg/L的有证标准溶液进行测定：相对误差分别为：0.4%~8.3%，0.0%~5.7%，0.3%~3.0%；相对误差最终值分别为：3.6%±5.8%，1.4%±4.4%，1.3%±2.4%。

6家实验室分别对总氮浓度为0.25 mg/L~2.94 mg/L、0.53 mg/L~3.58 mg/L、0.67 mg/L~5.34 mg/L的3种实际样品进行加标回收测定，加标回收率分别为：98.0%~108%，92.0%~103%，90.0%~108%；加标回收率最终值分别为：103%±7.2%，97.9%±8.0%，96.6%±14.3%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品须至少做2个空白样，空白值不得超出方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

每分析10个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定结果的相对偏差应 $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样。当样品的总氮浓度 $\leq 1.00\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差应 $\leq 10\%$ ；当总氮浓度 $> 1.00\text{mg/L}$ 时，平行样的允许相对偏差应 $\leq 5\%$ 。

11.4 准确度控制

每批样品应至少测定10%的加标样品，样品数量少于10个时，应至少测定一个加标回收样品，加标回收率应在80~120%之间。

必要时，每批样品至少带一个已知浓度的质控样品，测试结果应在其给出的不确定度范围内。

11.5 系统性能检查

11.5.1 紫外消解效率检验

定期测量氨基乙酸标准使用溶液（5.24）以验证方法的消解效率。一般3个月检查1次。

先校准系统（8.2），然后平行测定氨基乙酸标准使用溶液（5.24）与硝酸钾标准使用溶液（5.22）。按公式（2）计算消解效率 R ， R 应大于90%。

$$R = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

R ——消解效率，%；

ρ_1 ——氨基乙酸标准使用溶液（5.24）的测定结果，mg/L；

ρ_2 ——硝酸钾标准使用溶液（5.22）的测定结果，mg/L。

11.5.2 镉柱还原能力检验

当发现镉柱颜色变银灰色或有白色沉淀物时，需进行镉柱还原能力检验。测试中关闭紫外灯，用水代替消解溶液（5.16）。按照与样品测定相同的步骤，分别测量氮含量相同的亚硝

酸钾溶液（5.26）和硝酸钾标准使用溶液（5.22）。如果后者测定结果比前者低 10%以上，则需更换镉柱。一般 1 个月检查 1 次。

注：当有证标准物质的测定结果低于其不确定度范围的下限时，需进行 11.5。

12 注意事项

12.1 因流动注射分析仪流路管径较细，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。

12.2 试剂和环境温度影响分析结果，冰箱内贮存的试剂应放置至室温（20 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ ）后再使用，分析过程中室温最好保持 20 $^{\circ}\text{C}$ 以上，以防止消解溶液（5.16）溶质析出堵塞管路，且温度波动不能超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

12.3 配制消解溶液（5.16）和四硼酸钠缓冲溶液（5.17）时，加热助溶温度必须控制在 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

12.4 为减小基线噪音，试剂应保持澄清，必要时应过滤。封闭的化学反应系统若有气泡会干扰测定，因此，除标准溶液外的所有溶液须除气，可采用氦气除气 1min 或超声除气 30min。

12.5 试剂质量会影响空白值，当空白值超出检出限，校准曲线低浓度点（0.15mg/L）检测值大于 10%控制限时，需对过硫酸钾进行提纯，提纯方法见附录 A。

12.6 每次分析完毕后，须用纯水对分析管路进行清洗，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。

12.7 不同型号的流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

附录 A
(资料性附录)
过硫酸盐提纯方法

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 操作步骤

称取100 g过硫酸钾 (A.1.1) 放入烧杯中, 用500 ml 70℃~80℃的无氨水溶解。溶液自然冷却至室温后, 再置于冰水浴中45min~60min。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。必要时, 重复上述操作。

注: 整个提纯过程应避免环境的氨污染; 滤纸或砂芯漏斗用前须用无氨水洗涤。