

ICS 13.060

Z 10

ZJATA

浙 江 测 试 团 体 标 准

T/ZJATA 0024—2024

水质 氨氮测定  
预制纳氏试剂分光光度法

Water quality—Determination of the ammonia nitrogen—  
Precast Nessler's reagent- spectrophotometric method

2024-07-08 发布

2024-08-08 实施

浙 江 省 分 析 测 试 协 会 发 布

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。考虑到生态环境监测类标准的专业性和特殊要求，本文件主要内容按 HJ 168-2020《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的规定编制。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由浙江省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：浙江省生态环境监测中心、浙江迪特西科技有限公司。

本文件验证单位：浙江省海洋生态环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心、浙江省绍兴生态环境监测中心、浙江省金华生态环境监测中心、浙江环境监测工程有限公司和中科检测技术服务（嘉兴）有限公司。

本文件主要起草人：王伟、俞慧萍、周蓝、傅强、朱晓丹、王飞、曹柳燕、李婉容、屈艺、马文姣、钱梦莹、曲平、刘露、包伟方。

# 水质 氨氮的测定 预制纳氏试剂分光光度法

警告：预制试剂含有二氯化汞或碘化汞。使用本文件的实验人员应注意安全防护，避免与试剂直接接触，实验过程中应防止试剂泄露，残渣残液应根据国家或地方的有关规定进行安全处理。

## 1 范围

本文件描述了测定水中氨氮的预制试剂分光光度法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

当采用低量程测定时，本文件的方法检出限为 0.20 mg/L，测定下限为 0.80 mg/L，未经稀释水样的测定上限为 30.0 mg/L。当采用高量程测定时，本文件的方法检出限为 1.50 mg/L，测定下限为 6.00 mg/L，未经稀释水样的测定上限为 150 mg/L。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 168—2020 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

HJ 924 COD 光度法快速测定仪技术要求及检测方法

## 3 术语和定义

### 3.1

**氨氮 ammonia nitrogen**

以游离氨（ $\text{NH}_3$ ）或铵盐（ $\text{NH}_4^+$ ）形式存在于水中的氮。

[来源：HJ 195—2023，3.1]

### 3.2

**预制试剂 precast reagent**

通过预先在生产工厂完成某种分析所需几种试剂的称量、溶解、混合、分装等流程，得到独立包装、即开即用的化学试剂产品。

[来源：T/ZJATA 0001—2020，3.2]

### 3.3

**实验室空白试验 laboratory blank test**

将实验用水代替实际样品，按照与实际样品一致的分析步骤进行测定的过程。

[来源：T/ZJATA 0001—2020，3.3]

### 3.4

#### 全程序空白试验 whole program blank test

将实验用水代替实际样品，置于样品容器中并按照与实际样品一致的程序进行测定的过程。

注：一致的程序包括运至采样现场、暴露于现场环境、装入采样瓶中、保存、运输以及所有的分析步骤等。

[来源：T/ZJATA 0001—2020，3.4]

## 4 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淡红棕色络合物，该络合物的吸光度与氨氮含量成正比，于波长 420 nm 处测量吸光度。

## 5 干扰和消除

水样中含有钙镁等金属离子、硫化物、氯化物、余氯和有机物时会产生干扰，含有此类物质时要作适当处理，以消除对测定的影响。

若样品中存在余氯，可加入适量的硫代硫酸钠溶液去除，用淀粉-碘化钾试纸检验余氯是否除尽。若样品中存在硫化物，可加入乙酸锌溶液去除。若样品中存在金属离子、氯化物、甲醇和乙醇时，可用预蒸馏法处理，如存在丙酮、甲醛等沸点较低、水溶性大、具有挥发性的有机物，可在酸性条件下加热煮沸后蒸馏处理。

## 6 试剂或材料

除非另有说明，实验时所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂。

### 6.1 实验用水的制备

无氨水：实验室纯水器直接制备，或直接购买市售纯水，应满足实验空白要求。

### 6.2 试剂

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

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

6.2.3 预制试剂：适用于测定氨氮值为  $0.20\text{mg/L} \sim 150\text{mg/L}$  的样品，主要组成成分为纳氏试剂。预制试剂在常温避光条件下，应至少能稳定保存 1 年。预制试剂在使用前应进行消耗性材料的质量检验，检验方法按附录 A 执行。

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

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

6.2.6 氢氧化钠溶液， $\rho = 250 \text{ g/L}$ 。称取 25 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100 ml。

6.2.7 氢氧化钠溶液， $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ 。称取 4 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100 ml。

6.2.8 盐酸溶液， $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 。量取 8.5 ml 盐酸 (6.2.2) 于适量水中，用水稀释至 100 ml。

6.2.9 轻质氧化镁 (MgO)，不含碳酸盐，在 500℃下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

6.2.10 硼酸， $\rho = 20 \text{ g/L}$ 。称取 20 g 硼酸溶于水中，稀释至 1 L。

6.2.11 溴百里酚蓝指示剂 (bromthymol blue)， $\rho = 0.5 \text{ g/L}$ 。称取 0.05 g 溴百里酚蓝溶于 50 ml 水中，加入 10 ml 无水乙醇，用水稀释至 100 ml。

6.2.12 淀粉-碘化钾试纸，称取 1.5 g 可溶性淀粉于烧杯中，用少量水调成糊状，加入 200 ml 沸水，搅拌混匀放冷。加 0.50 g 碘化钾 (KI) 和 0.50 g 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )，用水稀释至 250 ml。将滤纸条浸渍后，取出晾干，于棕色瓶中密封保存。或直接购买市售淀粉-碘化钾试纸。

6.2.13 乙酸锌溶液， $\rho = 50 \text{ g/L}$ 。称取 50 g 乙酸锌溶于水中，稀释至 1000 ml。

### 6.3 氨氮标准溶液

6.3.1 氨氮标准贮备溶液， $\rho_s = 1000 \text{ mg/L}$ 。称取 3.8190 g 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，优级纯，在 100~105℃干燥 2 h)，溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，稀释至刻度线，可在 2~5℃保存 6 个月。或直接购买市售有证标准物质。

6.3.2 氨氮标准中间液 I， $\rho_s = 500 \text{ mg/L}$ 。量取 50.00ml 氨氮标准贮备液 (6.3.1) 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液至少可储存 3 个月。

6.3.3 氨氮标准中间液 II， $\rho_s = 100 \text{ mg/L}$ 。量取 10.00ml 氨氮标准贮备液 (6.3.1) 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液至少可储存 1 个月。

6.3.4 低量程氨氮标准系列使用液：分别量取 0.50ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、10.0 ml 和 15.0 ml 氨氮标准贮备溶液 II (6.3.3) 至 50 ml 容量瓶中，用无氨水 (6.1) 稀释至标线，混匀，配制成 1.00 mg/l、2.00 mg/l、5.00 mg/l、10.0 mg/l、20.0 mg/l 和 30.0 mg/l 的标准使用液。此系列溶液在 4℃冷藏条件下保存，可稳定 1 个月。

6.3.5 高量程氨氮标准系列使用液：分别量取 1.00ml、2.00ml、4.00ml、6.00ml、10.0 ml 和 15.0ml 氨氮标准贮备溶液 I (6.3.2) 至 50 ml 容量瓶中，用无氨水 (6.1) 稀释至标线，混匀，配制成 10.0 mg/l、20.0 mg/l、40.0 mg/l、60.0 mg/l、100 mg/l 和 150 mg/l 的标准使用液。此系列溶液在 4℃冷藏条件下保存，可稳定 1 个月。

## 7 仪器和设备

7.1 分光光度计：应符合 HJ 924 的相关要求，具备数据存储、曲线存储、查阅、校准等功能，能清晰显示浓度值和吸光度值。分光光度计具 420nm 波长，配套的比色器为专用比色管。在正常工作时，吸光度示值稳定性、测量重复性和测量误差应符合 HJ 924 中规定的性能指标要求。仪器测量范围应满足方法测定范围的要求。

7.2 氨氮蒸馏装置：由 500 ml 凯式烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成，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。亦可使用 500 ml 蒸馏烧瓶。

7.3 吸量管、容量瓶 A 级。

7.4 移液器 (枪)：最小分度体积不大于 0.01ml。

7.5 一般实验常用仪器和设备。

## 8 采样和样品

### 8.1 样品采集与保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 535 的相关规定采集样品。

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，立即分析。如需保存，应加硫酸使水样酸化至  $\text{pH} < 2$ ， $2 \sim 5^\circ\text{C}$  下可保存 7 d。

### 8.2 样品的预处理

#### 8.2.1 调节pH

样品加入固定剂后呈酸性，可加入氢氧化钠溶液（6.2.6）将样品pH值调至6~8。

#### 8.2.2 加入抗干扰试剂

若样品中存在余氯，可加入3.5g/L硫代硫酸钠溶液（6.2.4）去除，每加0.5 ml可去除0.25 mg余氯，用淀粉-碘化钾试纸（6.2.12）检验余氯是否除尽；若样品中存在 $\text{S}^{2-}$ ，可加入1.0 ml乙酸锌溶液（6.2.13）。

#### 8.2.3 预蒸馏

将 20 ml 硼酸溶液（20 g/L）移入100 ml容量瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 100 ml 样品，移入蒸馏烧瓶（7.2）中，加几滴溴百里酚蓝指示剂（6.2.11），用氢氧化钠溶液（6.2.6）或盐酸溶液（6.2.8）调整pH值至6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色）之间，加入0.10 g轻质氧化镁（6.2.9）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80 ml时，停止蒸馏，加水定容至100 ml。

## 9 测定条件

由于测试结果取决于测定条件，设定的分析测定条件应保证测试时，被测组分与预制试剂生成的络合物能够得到的有效的识别。本文件分析测定条件见表 1。

表 1 分析测定条件

测定范围（mg/L）	预制试剂	取样体积（ml）	比色管规格（mm）	波长（nm）	显色时间（min）
低量程 (0.20-30.0)	纳氏试剂	1.00	$\phi 16 \times 100$	420	10
高量程 (1.50-150)	纳氏试剂	0.20	$\phi 16 \times 100$	420	10

## 10 分析步骤

### 10.1 校准曲线

分光光度计（7.1）具有制作校准曲线功能，测定时可使用预制试剂生产商提供的校准曲线，使用

前需用氨氮标准中间液I（6.3.2）和氨氮标准中间液II（6.3.3）分别配制高、低量程校准曲线中间点浓度标准溶液进行核查。

当测试条件、仪器性能、试剂、人员等实验条件发生较大改变时，会对校准曲线的符合性带来一定的影响，尤其对低浓度水平的测定影响会更大，应核查校准曲线的符合性，核查时，选取曲线相应的低、中、高浓度点的标准溶液进行测定。

核查时，其测定结果与曲线对应点浓度之间的误差应不超过表 2 规定的限值。如果需要自行建立校准曲线测定样品，按附录 B 执行。

表 2 校准曲线的符合性要求

低量程标准曲线		高量程标准曲线	
氨氮浓度点 (mg/L)	相对误差(%)	氨氮浓度点 (mg/L)	相对误差(%)
1.00	±10	10.0	±10
10.0	±5	60.0	±5
30.0	±5	150	±5

## 10.2 开机调试

打开分光光度计（7.1），按要求进行预热，根据水样中氨氮浓度范围选择高、低量程。

## 10.3 样品预处理

待测试样如无明显干扰，可摇匀直接或用无氨水（6.1）稀释后取样，如存在干扰可采用 8.2 中方法对样品进行预处理后再取样测定。

## 10.4 试样测定

### 10.4.1 试样制备

选择合适量程的预制试剂管，准确量取一定体积的水样至预制试剂管内（低量程1.0 ml，高量程0.2 ml），拧紧管盖，上下摇动试管，使试剂与水样充分接触。拧开管盖，依次向试剂管中加入预制试剂（6.2.3）1.0 ml，再次拧紧管盖摇匀，并静置反应10 min，待测。

### 10.4.2 空白制备

用无氨水（6.1）代替水样按照10.4.1步骤进行空白制备。

### 10.4.3 比色

取出反应好的试管样，用擦镜布或无毛屑的软纸擦干净试管外壁，放入分光光度计内进行比色操作。先放入空白样置零，再放入待测样，按读数直接读取氨氮浓度（mg/L）。

空白试验应不少于 2 个平行样，选择氨氮浓度值较低的实验室空白样作为参比溶液。

当分光光度计带有自动取均值功能时，每支样品管读数1次作为最终浓度值；当分光光度计无自动取均值功能时，为减少读数误差，每支样品管转动应不少于3个方向，记录读数，取平均值作为最终浓度值。

## 11 结果计算与表示



7家实验室采用高量程分别对氨氮平均测定浓度为15.5 mg/L、57.6 mg/L和113 mg/L，加标量分别为400 μg、1000 μg和1500μg的实际水样进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为 91.8%~104%、94.7%~109%和97.2~108%，加标回收率最终值分别为100%±8.6%、103%±10.2%和103%±8.0%。

## 13 质量保证和质量控制

### 13.1 空白试验

每批样品（≤20 个）应至少做 2 个实验室空白试验，以空气为参比，在 420nm 波长处测定，空白试验浓度差值应不大于本文件的方法检出限，否则应查明原因，重新测定合格后才能测定样品。

### 13.2 全程序空白

每批样品至少做 1 个全程序空白，测定结果应低于方法检出限，否则应查明原因，重新分析至合格后才能测定样品。

### 13.3 精密度控制

每批样品（≤20 个）至少测定 10%的平行样，样品数量≤10 个时，应至少测定 1 个平行样，平行双样测定结果的相对偏差应≤10%。

### 13.4 正确度控制

每批样品（≤20 个）至少测定 1 个有证标准样品或基体加标样品。有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内，加标回收率应控制在 85%~115%之间。

## 14 废弃物处理

实验产生的废弃试管与试剂应统一收集，委托有资质单位集中处理。

## 15 注意事项

### 15.1 水样的预蒸馏

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。

部分工业废水，可加入石蜡碎片等做防沫剂。

### 15.2 蒸馏器清洗

向蒸馏烧瓶中加入 150 ml 水，加数粒玻璃珠，装好仪器，蒸馏到至少收集了 100 ml 水，将馏出液及瓶内残留液弃去。

15.3 当需要自行建立校准曲线测定样品时，制作的校准曲线不得少于 6 个浓度点，且最低浓度点的浓度水平应接近方法检出下限；校准曲线回归方程的相关系数  $|r|$  值应≥0.999。

## 附录 A

## (规范性)

## 预制试剂的质量检验方法

## A.1 检验目的

确保预制试剂的质量满足本文件要求

## A.2 检验技术要求、检验项目和试验方法

## A2.1 检验技术要求

预制试剂使用前应进行质量检验，以满足方法测定结果的精准度要求。

检验时随机抽取含预制试剂的比色管进行试验。

检验项目包括空白试验及标准样品正确度试验。

## A2.2 空白试验

A2.2.1 以测定任意二支实验室空白样的差值为空白试验的检验指标。

A2.2.2 试验步骤按 10.4 规定进行，用无毛纸擦净比色管外壁，以空气为参比，在 420nm 波长处直接读取实验室空白样（A2.2.1）氨氮浓度值。

A2.2.3 一般同一批次预制试剂至少做 2 个实验室空白样的差值，要求至少重复测定 3 次，取平均值作为最终值。

## A2.3 正确度试验

分别采用低量程方法及高量程方法对氨氮有证标准样品进行试验，要求至少重复测定 3 次，取平均值作为最终值。试验步骤按 10.4 规定进行。

## A.3 检验结果评判

空白试验浓度差值不大于本文件方法检出限，且标准样品测定结果在有证标准物质允许误差范围内，则判定该预制试剂的质量符合要求。否则，判定该预制试剂的质量不合要求，应查找原因进行纠正。

## 附录 B

## (规范性)

## 自建立校准曲线的样品测定方法

## B.1 概述

当实验室需要自行建立校准曲线测定水样时，可按以下给出的样品测定方法进行试验。

## B.2 氨氮标准溶液的配制

B.2.1 氨氮标准储备液(以 N 计):  $\rho_N=1000\text{mg/L}$ ，该标准溶液的配制见 6.3.1。

B.2.2 氨氮标准中间液 I(以 N 计),  $\rho_N=500\text{mg/L}$ 。该标准溶液的配制见 6.3.2。

B.2.3 氨氮标准中间液 II(以 N 计),  $\rho_N=100\text{mg/L}$ 。该标准溶液的配制见 6.3.3。

B.2.4 低量程氨氮标准系列使用液，该标准系列的配制见 6.3.4。

B.2.5 高量程氨氮标准系列使用液，该标准系列的配制见 6.3.5。

## B.3 校准曲线的制作

B.3.1 以实验室空白样为参比调零，在 420nm 波长处测定各相应浓度标准溶液的吸光值。

B.3.2 量取标准系列使用液（见 6.3.4、6.3.5）中各相应浓度的标准溶液，按样品测定的相同步骤（见 10.4）进行操作。

B.3.3 用低量程标准系列使用溶液各氨氮的浓度值对应其测定的吸光度值制作低量程的校准曲线；同样，用高量程标准系列使用溶液各氨氮的浓度值对应其测定的吸光度值制作高量程的校准曲线。

制作校准曲线时应以氨氮的浓度值为纵坐标，吸光度值为横坐标，建立样品浓度值与吸光度值的线性关系，得到回归方程后即可计算出水样中以 mg/L 表示的氨氮的质量浓度。

## B.4 样品测定

按样品测定的相同步骤（见 10.4）进行水样和空白试样的消解操作，并以实验室空白样为参比，测定水样的吸光度值。

## B.5 结果计算

水样中氨氮（以 N 计）以质量浓度  $\rho$  计，按公式 (B.1) 计算：

$$\rho = (bAs+a) \times f \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

$\rho$ — 水样的氨氮值，单位为毫克每升(mg/L)；

- b— 校准曲线的斜率 ；
- $A_s$ — 水样测定的吸光度值 ；
- a— 校准曲线的截距 ；
- f— 水样稀释倍数 。

全国团体标准信息平台

## 参考文献

- [1] HJ 195—2023 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法
- [2] HJ 535—2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- [3] HJ 536—2009 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法
- [4] [3] HJ 537—2009 水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法
- [5] HJ 665—2013 水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法
- [6] HJ 666—2013 水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法
- [7] T/ZJATA 0001—2020 水质 化学需氧量（COD）测定 预制试剂分光光度法
-