

ICS

CCS

T/CHES

中国水利学会标准

T/CHES XXXX—XXXX

水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality –Determination of ammonia-nitrogen

Gas-phase molecular absorption spectrometry

发布日期：XXXX 年 XX 月 XX 日

中国水利学会发布

中国水利学会（CHES）是由水利科学技术工作者和团体自愿组成，依法登记成立的全国性、学术性、非营利性社会团体，她是由我国近代水利科学先驱李仪祉先生为代表的一批学者，以“联络水利工程同志、研究水利技术、促进水利建设”为宗旨，于1931年倡议成立的，是我国历史上第一个水利学术团体。

经过84年的风雨历程，中国水利学会已发展成为拥有8万余会员、47个分支机构、135个单位会员，以及36个省级和计划单列市水利学会的大型科技社团，是发展我国水利科技事业的一支重要社会力量。

多年来，在中国科协、水利部的领导下，在有关方面的大力支持下，积极发挥自身优势，围绕水利中心工作，大力开展学术交流、科学普及、期刊编辑、科技奖励、成果评价、标准化、人才举荐、职称考试、专业认证、展览展示、会员服务等工作，学会工作不断取得新成效。制定中国水利学会标准（以下简称：学会标准），满足行业发展需要，推动涉水行业标准化工作，也是中国水利学会的工作内容之一。有意向的社团组织、企事业单位和个人，均可提出制修订学会标准的建议并参与有关工作。

学会标准按《中国水利学会标准管理办法》（试行）进行制定和管理。

学会标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议的75%以上的专家、成员的投票赞同，方可作为学会标准予以发布。

在本标准实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料寄给中国水利学会，以便修订时参考。

该标准为中国水利学会组织编制，其版权为中国水利学会所有。除了用于国家法律或事先得到中国水利学会的许可外，不许以任何形式再复制该标准。

中国水利学会地址：北京市西城区白广路二条16号中国水务大厦三层

邮政编码：100053 电话：010-63204533 传 真：010-63203239

网 址：<http://www.ches.org.cn/> 电子信箱：jgli@mwr.gov.cn

中国水利学会标准公告

20 年 第 号 (总第 号)

经理事会批准，决定发布《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》
(T/CHES XXXX—XXXX) 标准，现予以公布。

中国水利学会

年 月 日

前 言

本标准依据 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

本标准为首次发布。

本标准主要起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司。

本标准主要起草人：臧平安、郝俊、孙璐、刘丰奎、曾祥丽、武秀侠、丁文彬、牛军、谢东花、孔刚。

本标准验证单位：北京师范大学地表过程与资源生态国家重点实验室、北京市城市排水监测总站有限公司、国家环境测试分析中心、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、中国水利水电科学研究院水环境研究所、黄河流域水环境监测中心。

T/CHES XXXX—XXXX

目 次

1	范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
3.1	气相分子吸收光谱法	1
4	方法原理	1
4.1	气相分子吸收光谱仪工作原理	1
4.2	化学反应原理	1
5	干扰和消除	2
6	试剂和材料	2
7	仪器设备	3
8	样品	3
8.1	样品的采集	3
8.2	样品的保存	3
8.3	样品的预处理	3
9	试验步骤	3
9.1	仪器参考条件	3
9.2	校准	4
9.3	校准曲线的绘制	4
9.3.1	单样品法校准曲线的绘制	4
9.3.2	多样品法校准曲线的绘制	4
9.4	样品的测定	4
9.5	空白试验	4
10	试验数据处理	4
11	精密度和准确度	5
11.1	精密度	5
11.2	准确度	5
12	质量保证和质量控制	5
13	注意事项	6

T/CHES XXXX—XXXX

水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：试验中所用试剂、标准品、尾气均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、耐溶剂手套等），减少实验人员对这些化合物的暴露。

1 范围

本标准规定了利用气相分子吸收光谱法测定水中的氨氮。

本标准适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中氨氮的测定。

本方法的最低检出限为 0.020 mg/L（以 N 计），测定下限为 0.080 mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 80 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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。

GB 3838 地表水环境质量标准

SL 219 水环境监测规范

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 术语和定义

3.1 气相分子吸收光谱法 gas-phase molecular absorption spectrometry

在规定的分析条件下，将待测成分转变成气体分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理

在规定的分析条件下，将一定体积的试样和试剂在化学反应器中混合、反应，用载气将生成的二氧化氮（NO₂）气体载入吸光管进行吸光度检测。

4.2 化学反应原理

水样在 2%~3% 的盐酸（HCl）介质中，加入无水乙醇（CH₃CH₂OH）煮沸除去亚硝酸盐等干扰；用次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐氧化成等量亚硝酸盐，在 6 mol/L 的盐酸介质中，加入无水乙醇作催化剂，

将亚硝酸盐瞬间转化成 NO_2 ，用载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测得的吸光度与亚硝酸盐浓度遵守朗伯比尔定律。

5 干扰和消除

水样加入载流液(6.7)，加热煮沸 2~3 min，能够消除 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 、硫化物以及减弱乃至消除 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的影响；含 I^- 、 SCN^- 或存在可被次溴酸盐氧化成亚硝酸盐的有机胺的水样，可用预蒸馏法（8.3.1）处理后测定。

6 试剂和材料

6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。试验用水为新鲜制备、电阻率大于 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的无氨水（6.2）。除标准溶液外，其他溶液和试验用水均用超声除气。

6.2 无氨水：将一般去离子水用硫酸调至 $\text{pH} < 2$ 后进行蒸馏，弃去最初 100 mL 馏出液，收集后面的馏出液，密封保存在聚乙烯容器中。

6.3 轻质氧化镁（ MgO ）：不含碳酸盐，在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

6.4 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 6\text{ mol/L}$ 。

6.5 无水乙醇： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

6.6 氯化铵： NH_4Cl 。优级纯，在 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥恒重后，保存在干燥器中。

6.7 载流液：于 500 mL 试剂瓶中，加入 400 mL 盐酸溶液（6.4）和 80 mL 无水乙醇（6.5），密塞充分混合并放气，重复混合放气 3~4 次驱逐亚硝酸盐空白。将其装入无色透明的试剂瓶中待用。

6.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 400\text{ g/L}$ 。称取 200.0 g 氢氧化钠置于 1000 mL 烧杯中，加入约 700 mL 水溶解，盖上表面皿，加热煮沸，蒸发至体积 500 mL，冷却至室温，于聚乙烯瓶中密闭保存。也可直接购买市售有证的测氮专用氢氧化钠配制。

6.9 溴酸盐混合液：称取 2.80 g 溴酸钾（ KBrO_3 ）及 20.0 g 溴化钾（ KBr ），溶解于水中并搅拌均匀，定容至 500 mL，于棕色玻璃瓶中 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏贮存，该混合液可常年使用。

6.10 氧化剂：于 250 mL 棕色容量瓶中，加入 100 mL 水，吸取 3.0 mL 溴酸盐混合液（6.9）及 6.0 mL 盐酸溶液（6.4），立即密塞静置，于暗处放置 5 min，加入 100 mL 氢氧化钠溶液（6.8）充分摇匀，待小气泡逸尽后使用。该试剂在室温不高于 $28\text{ }^\circ\text{C}$ 下配制。

6.11 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 40\text{ g/L}$ 。取 10 mL 氢氧化钠溶液（6.8），稀释至 100 mL。

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

6.13 硼酸溶液： $\rho(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20\text{ g/L}$ 。称取 20 g 硼酸溶于水，稀释至 1 L。

6.14 溴百里酚蓝指示剂（bromothymol 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。

6.15 氨氮标准贮备液： $\rho_{\text{N}} = 1000.0\text{ mg/L}$ 。称取 3.820 g 氯化铵（6.6）溶于水中，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。此标准溶液浓度为 1000 mg/L。该储备液可在一年内使用。也可直接购买市售有证标准溶液。

6.16 氨氮标准使用液： $\rho_{\text{N}} = 2.00\text{ mg/L}$ 。使用氨氮标准贮备液（6.15）配制。取氨氮标准贮备液 1.00 mL，定容至 500 mL，获得浓度为 2.00 mg/L 的氨氮标准使用液。

7 仪器设备

7.1 带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪。

7.2 分析天平：感量为 0.1 mg。

7.3 氨氮蒸馏装置：由 500 mL 凯氏烧瓶、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。

8 样品

8.1 样品的采集

8.1.1 水样的采集执行 GB 3838、SL 219、HJ/T 91 以及 HJ/T 164 的相关规定。

8.1.2 根据不同的水体，采集水样于聚乙烯瓶或玻璃瓶中，并充满样品瓶。

8.2 样品的保存

水样采集后应及时测定，否则应加硫酸至 $pH < 2$ (酸化时，防止吸收空气中的氨而玷污)，在 2~5 °C 保存 24 h 内测定。测定前需调节 pH 值为 6~8。

8.3 样品的预处理

8.3.1 预蒸馏法

将 50 mL 硼酸溶液 (6.13) 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 样品，移入烧瓶中，加几滴溴百里酚蓝指示剂 (6.14)，必要时，用氢氧化钠溶液 (6.11) 或盐酸溶液 (6.12) 调整 pH 至 6.0 (指示剂呈黄色) ~ 7.4 (指示剂呈蓝色) 之间，加入 0.25 g 轻质氧化镁 (6.3) 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 200 mL 时，停止蒸馏，加水定容至 250 mL。

9 试验步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 光源：氘灯光源；

9.1.2 工作条件：工作波长 214.7 nm；

9.1.3 测定方式：峰高或峰面积；

9.1.4 载气：空气或氮气；

9.1.5 载气流量：0.1~0.5 L/min；

9.1.6 灯电流：200~300 mA。

9.2 校准

按照仪器操作规程正确连接带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪（7.1）的管路和线路，设置样品检测参数；清洗设备管路 2~3 次，待（约 15 min）吸光度基线稳定（1min 内基线漂移 $\leq\pm 0.0005\text{Abs}$ ）后，进行 9.3~9.5。

9.3 校准曲线的绘制

9.3.1 单样品法校准曲线的绘制

使用氨氮标准贮备液（6.15）按氨氮标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的单标准浓度，如 2.00 mg/L，放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.7）和氧化剂（6.10）分别接入气相分子吸收光谱仪的载流液和氧化剂接口。

按 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 顺序设置系列标准使用液。设置好标样测试参数后，启动测试。由仪器从自动进样器吸取氨氮标准使用液样品和试验用水，自动稀释为设置的各标准浓度溶液，然后送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的氨氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.3.2 多样品法校准曲线的绘制

使用氨氮标准贮备液（6.15）按氨氮标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的标准点浓度，吸取该系列氨氮标准使用液各 15 mL，按顺序放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释接口，将载流液（6.7）和氧化剂（6.10）分别接入气相分子吸收光谱仪的载流液和氧化剂接口。

按 9.3.1 设置好标样测试参数，启动测试，由仪器从自动进样器吸取各浓度氨氮标样，送入气相分子吸收光谱仪测定各标样的吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的氨氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.4 样品的测定

将待测样品放置在自动进样器样品盘上，按照与绘制校准曲线（9.3）相同的条件，进行试样（8）的测定。若试样氨氮含量超出校准曲线检测范围 40 倍，应取适量试样稀释后上机测定。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（6.12），调节水样至中性，用水稀释至 50mL 标线，再按与校准曲线的绘制（9.3）相同的步骤测量吸光度。

9.5 空白试验

用同批次试验用水代替试样，按照 9.4 步骤进行空白试验。

10 试验数据处理

样品中氨氮的含量以氨氮的质量分数 ρ 计，单位为毫克每升（mg/L），按照公式（1）进行计算。

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

式中：

y ——测定信号值（峰高或峰面积）；

b ——校准曲线方程的截距；

k ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

当计算结果小于 1.00 mg/L 时，保留两位小数；大于等于 1.00 mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

11.1.1 氨氮含量为 0.6997 mg/L 的地下水样品，实验室内相对标准偏差为 0.67%~1.14%，实验室间相对标准偏差为 1.59%。

11.1.2 氨氮含量为 1.0947 mg/L 的地表水样品，实验室内相对标准偏差为 0.63%~1.33%，实验室间相对标准偏差为 1.45%。

11.1.3 氨氮含量为 30.2379 mg/L 的废水样品，实验室内相对标准偏差为 0.99%~2.64%，实验室间相对标准偏差为 2.48%。

注：11.1.1~11.1.3 均为本标准“前言”中前六家验证单位实验室 7 次重复测定的结果。

11.2 准确度

11.2.1 氨氮含量 1.09 ± 0.05 mg/L 的有证标准样品，相对误差为 0.70%~2.56%。

11.2.2 氨氮含量 30.1 ± 1.7 mg/L 的有证标准样品，相对误差为 0.03%~3.88%。

11.2.3 氨氮含量 0.703 ± 0.033 mg/L 的有证标准样品，相对误差为 0.14%~2.67%。

11.2.4 地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 96.33%~103.85%，加标回收率最终值为 $100.90\% \pm 7.07\%$ ；地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 97.04%~100.87%，加标回收率最终值为 $98.98\% \pm 3.18\%$ ；废水样品加标回收率测试，加标回收率为 98.34%~102.08%，加标回收率最终值为 $100.56\% \pm 2.76\%$ 。

注：11.2.1~11.2.4 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室的测量结果。

12 质量保证和质量控制

12.1 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。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 10 mL/min 左右。

12.2 校准曲线相关系数 γ 应 ≥ 0.999 。否则，需重新绘制校准曲线。

12.3 每批样品应至少做一个空白试验，空白试验的吸光度应 <0.0300 Abs。超过该值时应检查实验用水、试剂纯度、器皿的污染状况。

12.4 每批样品应至少测定 10%的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样。当样品氨氮含量 ≤ 1.00 mg/L 时，测定结果相对偏差应 $\leq 10\%$ ；当样品氨氮含量 > 1.00 mg/L 时，测定结果相对偏差应 $\leq 5\%$ 。测定结果以平行样的平均值报出。

12.5 每批样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则，需重新绘制校准曲线。

12.6 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样品，加标回收率应在 90%~110%之间。

13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 测定应在无氨的实验室环境中进行，避免环境交叉污染对测定结果产生影响。

13.3 实验室环境应清洁，避免 VOC（挥发性有机化合物）对测试的干扰。

13.4 实验所用的器皿均应无氮污染。实验中所用的玻璃器皿应用盐酸溶液（6.4）浸泡，用自来水冲洗后再用去离子水冲洗干净后立即使用。

13.5 因为滤纸中富含待检成分，实验过程中避免滤纸的使用。

13.6 氢氧化钠溶液（6.8）需冷却至室温后使用，否则会影响氧化剂（6.10）的氧化效率，影响测定结果。