



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 536—2009

代替 GB 7481—87

水质 氨氮的测定

水杨酸分光光度法

Water quality—Determination of ammonia nitrogen

—Salicylic acid spectrophotometry

2009-12-31 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2009 年 第 77 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》等五项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533—2009)；
- 二、《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(HJ 534—2009)；
- 三、《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)；
- 四、《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009)；
- 五、《水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》(HJ 537—2009)。

以上标准自 2010 年 4 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (bz.mep.gov.cn) 查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述五项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《空气质量 氨的测定 纳氏试剂比色法》(GB/T 14668—93)；
- 二、《空气质量 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(GB/T 14679—93)；
- 三、《水质 铵的测定 纳氏试剂比色法》(GB 7479—87)；
- 四、《水质 铵的测定 水杨酸分光光度法》(GB 7481—87)；
- 五、《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》(GB 7478—87)。

特此公告。

2009 年 12 月 31 日

目 次

前 言.....	iv
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.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果表示.....	3
9 准确度和精密度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	4
附录 A（规范性附录） 次氯酸钠溶液的制备方法及其有效氯浓度和游离碱浓度的标定.....	5
附录 B（资料性附录） 共存离子的影响及其消除.....	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，规范水中氨氮的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的水杨酸分光光度法。

本标准是对《水质 铵的测定 水杨酸分光光度法》(GB 7481—87)的修订。

本标准首次发布于1987年，原标准起草单位是江西省赣州地区环境监测站。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 水杨酸分光光度法》改为《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》。

——增加30 mm比色皿测定方式，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。

——合并了结果的计算公式。

——修改了规范性附录。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1987年3月14日批准、发布的《水质 铵的测定 水杨酸分光光度法》(GB 7481—87)废止。

本标准的附录A为规范性附录，附录B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：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部2009年12月31日批准。

本标准自2010年4月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的水杨酸分光光度法。

本标准适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

当取样体积为 8.0 ml，使用 10 mm 比色皿时，检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L，测定上限为 1.0 mg/L（均以 N 计）。

当取样体积为 8.0 ml，使用 30 mm 比色皿时，检出限为 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L，测定上限为 0.25 mg/L（均以 N 计）。

2 方法原理

在碱性介质（ $\text{pH}=11.7$ ）和亚硝基铁氰化钠存在下，水中的氨、铵离子与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物，在 697 nm 处用分光光度计测量吸光度。

3 干扰及消除

本方法用于水样分析时可能遇到的干扰物质及限量，详见附录 B。

苯胺和乙醇胺产生的严重干扰不多见，干扰通常由伯胺产生。氯胺、过高的酸度、碱度以及含有使次氯酸根离子还原的物质时也会产生干扰。

如果水样的颜色过深、含盐量过多，酒石酸钾盐对水样中的金属离子掩蔽能力不够，或水样中存在高浓度的钙、镁和氯化物时，需要预蒸馏。

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 制备的水。

4.1 无氨水，在无氨环境中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 10 g 同样的树脂，以利于保存。

4.1.2 蒸馏法

在 1 000 ml 的蒸馏水中，加 0.10 ml 硫酸（4.3），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50 ml 馏出液，然后将约 800 ml 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加 10 g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）。

4.1.3 纯水器法

用市售纯水器临用前制备。

4.2 乙醇， $\rho=0.79$ g/ml。

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

4.4 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。

4.5 硫酸吸收液， $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01$ mol/L。

量取 7.0 ml 硫酸 (4.3) 加入水中, 稀释至 250 ml。临用前取 10 ml, 稀释至 500 ml。

4.6 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH})=2 \text{ mol/L}$ 。

称取 8 g 氢氧化钠溶于水中, 稀释至 100 ml。

4.7 显色剂 (水杨酸-酒石酸钾钠溶液)

称取 50 g 水杨酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$, 加入约 100 ml 水, 再加入 160 ml 氢氧化钠溶液 (4.6), 搅拌使之完全溶解; 再称取 50 g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 溶于水中, 与上述溶液合并移入 1 000 ml 容量瓶中, 加水稀释至标线。贮存于加橡胶塞的棕色玻璃瓶中, 此溶液可稳定 1 个月。

4.8 次氯酸钠

可购买商品试剂, 亦可自己制备, 详细的制备方法见附录 A.1。

存放于塑料瓶中的次氯酸钠, 使用前应标定其有效氯浓度和游离碱浓度 (以 NaOH 计), 标定方法见附录 A.2 和附录 A.3。

4.9 次氯酸钠使用液, ρ (有效氯) = 3.5 g/L, c (游离碱) = 0.75 mol/L。

取经标定的次氯酸钠 (4.8), 用水和氢氧化钠溶液 (4.6) 稀释成含有有效氯浓度 3.5 g/L, 游离碱浓度 0.75 mol/L (以 NaOH 计) 的次氯酸钠使用液, 存放于棕色滴瓶内, 本试剂可稳定 1 个月。

4.10 亚硝基铁氰化钠溶液, $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取 0.1 g 亚硝基铁氰化钠 $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 置于 10 ml 具塞比色管中, 加水至标线。本试剂可稳定 1 个月。

4.11 清洗溶液

将 100 g 氢氧化钾溶于 100 ml 水中, 溶液冷却后加 900 ml 乙醇 (4.2), 贮存于聚乙烯瓶内。

4.12 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 乙醇 (4.2), 用水稀释至 100 ml。

4.13 氨氮标准贮备液, $\rho_{\text{N}}=1 \text{ 000 } \mu\text{g/ml}$ 。

称取 3.819 0 g 氯化铵 (NH_4Cl , 优级纯, 在 100~105℃干燥 2 h), 溶于水中, 移入 1 000 ml 容量瓶中, 稀释至标线。此溶液可稳定 1 个月。

4.14 氨氮标准中间液, $\rho_{\text{N}}=100 \mu\text{g/ml}$ 。

吸取 10.00 ml 氨氮标准贮备液 (4.13) 于 100 ml 容量瓶中, 稀释至标线。此溶液可稳定 1 周。

4.15 氨氮标准使用液, $\rho_{\text{N}}=1 \mu\text{g/ml}$ 。

吸取 10.00 ml 氨氮标准中间液 (4.14) 于 1 000 ml 容量瓶中, 稀释至标线。临用现配。

5 仪器和设备

5.1 可见分光光度计: 10~30 mm 比色皿。

5.2 滴瓶: 其滴管滴出液体积, 20 滴相当于 1 ml。

5.3 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。亦可使用蒸馏烧瓶。

5.4 实验室常用玻璃器皿: 所有玻璃器皿均应用清洗溶液 (4.11) 仔细清洗, 然后用水冲洗干净。

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, 要尽快分析。如需保存, 应加硫酸使水样酸化至 $\text{pH}<2$, 2~5℃下可保存 7 d。

6.2 水样的预蒸馏

将 50 ml 硫酸吸收液 (4.5) 移入接收瓶内, 确保冷凝管出口在硫酸溶液液面之下。分取 250 ml 水样 (如氨氮含量高, 可适当少取, 加水至 250 ml) 移入烧瓶中, 加几滴溴百里酚蓝指示剂 (4.12), 必

要时，用氢氧化钠溶液（4.6）或硫酸溶液（4.5）调整 pH 至 6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色），加入 0.25 g 轻质氧化镁（4.4）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。

7 分析步骤

7.1 校准曲线

用 10 mm 比色皿测定时，按表 1 制备标准系列。

表 1 标准系列（10 mm 比色皿）

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液（4.15）/ml	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
氨氮含量/ μg	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00

用 30 mm 比色皿测定时，按表 2 制备标准系列。

表 2 标准系列（30 mm 比色皿）

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液（4.15）/ml	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
氨氮含量/ μg	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00

根据表 1 或表 2，取 6 支 10 ml 比色管，分别加入上述氨氮标准使用液（4.15），用水稀释至 8.00 ml，按 7.2 步骤测量吸光度。以扣除空白的吸光度为纵坐标，以其对应的氨氮含量（ μg ）为横坐标绘制校准曲线。

7.2 样品测定

取水样或经过预蒸馏的试料 8.00 ml（当水样中氨氮质量浓度高于 1.0 mg/L 时，可适当稀释后取样）于 10 ml 比色管中。加入 1.00 ml 显色剂（4.7）和 2 滴亚硝基铁氰化钠（4.10），混匀。再滴入 2 滴次氯酸钠使用液（4.9）并混匀，加水稀释至标线，充分混匀。

显色 60 min 后，在 697 nm 波长处，用 10 mm 或 30 mm 比色皿，以水为参比测量吸光度。

7.3 空白试验

以水代替水样，按与样品分析相同的步骤进行预处理和测定。

8 结果表示

水样中氨氮的质量浓度按式（1）计算：

$$\rho_{\text{N}} = \frac{A_{\text{s}} - A_{\text{b}} - a}{b \times V} \times D \quad (1)$$

式中： ρ_{N} ——水样中氨氮的质量浓度（以 N 计），mg/L；

A_{s} ——样品的吸光度；

A_{b} ——空白试验（7.3）的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

V ——所取水样的体积，ml；

D ——水样的稀释倍数。

9 准确度和精密度

表 3 标准样品和实际样品的准确度和精密度

样品	氨氮质量浓度 ρ_N /(mg/L)	重复次数	标准偏差/(mg/L)	相对标准偏差/%	相对误差/%
标准样品 1	0.477	10	0.014	2.94	2.4
标准样品 2	0.839	10	0.013	1.55	1.6
地表水	0.277	10	0.010	3.61	—
污水	4.69	10	0.053	1.13	—

注：来自一个实验室的数据。

10 质量保证和质量控制

10.1 试剂空白的吸光度应不超过 0.030（光程 10 mm 比色皿）。

10.2 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（ $\text{pH}<1$ ）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。

部分工业废水，可加入石蜡碎片等做防沫剂。

10.3 蒸馏器的清洗

向蒸馏烧瓶中加入 350 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。

10.4 显色剂的配制

若水杨酸未能全部溶解，可再加入数毫升氢氧化钠溶液（4.6），直至完全溶解为止，并用 1 mol/L 的硫酸调节溶液的 pH 值在 6.0~6.5。

附录 A (规范性附录)

次氯酸钠溶液的制备方法及其有效氯浓度和游离碱浓度的标定

A.1 次氯酸钠溶液的制备方法

将盐酸 ($\rho=1.19$ g/ml) 逐滴作用于高锰酸钾固体, 将逸出的氯气导入 2 mol/L 氢氧化钠吸收液中吸收, 生成淡草绿色的次氯酸钠溶液, 存放于塑料瓶中。因该溶液不稳定, 使用前应标定其有效氯浓度。

A.2 次氯酸钠溶液中有效氯含量的测定

吸取 10.0 ml 次氯酸钠 (4.8) 于 100 ml 容量瓶中, 加水稀释至标线, 混匀。移取 10.0 ml 稀释后的次氯酸钠溶液于 250 ml 碘量瓶中, 加入蒸馏水 40 ml, 碘化钾 2.0 g, 混匀。再加入 6 mol/L 硫酸溶液 5 ml, 密塞, 混匀。置暗处 5 min 后, 用 0.10 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入约 1 ml 淀粉指示剂, 继续滴至蓝色消失为止。其有效氯质量浓度按式 (A.1) 计算:

$$\text{有效氯 (g/L, 以 Cl}_2 \text{ 计)} = \frac{c \times V \times 35.45}{10.0} \times \frac{100}{10} \quad (\text{A.1})$$

式中: c ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积, ml;

35.45——有效氯的摩尔质量 ($1/2\text{Cl}_2$), g/mol。

A.3 次氯酸钠溶液中游离碱 (以 NaOH 计) 的测定

A.3.1 盐酸溶液的标定

碳酸钠标准溶液: $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.1000$ mol/L。称取经 180°C 干燥 2 h 的无水碳酸钠 2.6500 g, 溶于新煮沸放冷的水中, 移入 500 ml 容量瓶中, 稀释至标线。

甲基红指示剂: $\rho=0.5$ g/L。称取 50 mg 甲基红溶于 100 ml 乙醇 (4.2) 中。

盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.10$ mol/L。取 8.5 ml 盐酸 ($\rho=1.19$ g/L) 于 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。标定方法: 移取 25.00 ml 碳酸钠标准溶液于 150 ml 锥形瓶中, 加 25 ml 水和 1 滴甲基红指示剂, 用盐酸标准滴定溶液滴定至淡红色为止。用式 (A.2) 计算盐酸的浓度:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{A.2})$$

式中: c ——盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——碳酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——碳酸钠标准溶液的体积, ml;

V_2 ——盐酸标准滴定溶液的体积, ml。

A.3.2 次氯酸钠溶液中游离碱 (以 NaOH 计) 的测定

吸取次氯酸钠 (4.8) 1.0 ml 于 150 ml 锥形瓶中, 加 20 ml 水, 以酚酞作指示剂, 用 0.10 mol/L 盐酸标准滴定溶液滴定至红色消失为止。如果终点的颜色变化不明显, 可在滴定后的溶液中加入 1 滴酚酞指示剂, 若颜色仍显红色, 则继续用盐酸标准滴定溶液滴至无色。

$$\text{游离碱的浓度 (mol/L, 以 NaOH 计)} = \frac{c(\text{HCl}) \times v(\text{HCl})}{V} \quad (\text{A.3})$$

HJ 536—2009

式中： $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；
 $v(\text{HCl})$ ——滴定时消耗的盐酸溶液的体积，ml；
 V ——滴定时吸取的次氯酸钠溶液的体积，ml。

附 录 B
(资料性附录)
共存离子的影响及其消除

经实验，酒石酸盐和柠檬酸盐均可作为掩蔽剂使用。本标准采用酒石酸盐作掩蔽剂。按实验方法测定 4 μg 氨氮时，下表中列出的离子量对实验无干扰。

共存离子	允许量/μg	共存离子	允许量/μg	共存离子	允许量/μg
钙 (II)	500	钼 (VI)	100	硼 (III)	250
镁 (II)	500	钴 (II)	50	硫酸根	2×10 ⁴
铝 (III)	50	镍 (II)	1 000	磷酸根	500
锰 (II)	20	铍 (II)	100	硝酸根	500
铜 (II)	250	钛 (IV)	20	亚硝酸根	200
铅 (II)	50	钒 (V)	500	氟离子	500
锌 (II)	100	镧 (III)	500	氯离子	1×10 ⁵
镉 (II)	50	铈 (IV)	50	二苯胺	50
铁 (III)	250	钪 (III)	500	三乙醇胺	50
汞 (II)	10	银 (I)	50	苯胺	1
铬 (VI)	200	铟 (III)	100	乙醇胺	1
钨 (VI)	1 000	锡 (IV)	50		
铀 (VI)	100	砷 (III)	100		

中华人民共和国国家环境保护标准

水质 氨氮的测定
水杨酸分光光度法

HJ 536—2009

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2010年3月第1版 开本 880×1230 1/16

2010年3月第1次印刷 印张 1

字数 40千字

统一书号: 135111·071

定价: 15.00元