



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 636—2012

代替 GB 11894—89

水质 总氮的测定

碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

Water quality-Determination of total nitrogen-Alkaline
potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method

2012-02-29 发布

2012-06-01 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 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	1
6 试剂和材料	1
7 仪器和设备	2
8 样品	2
9 分析步骤	3
10 结果计算与表示	3
11 精密度和准确度	4
12 质量保证和质量控制	4
13 注意事项	4
附录 A（资料性附录）氢氧化钠和过硫酸钾含氮量测定方法	6

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。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中总氮的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。

本标准是对《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894—89）的修订。

本标准首次发布于 1989 年，原标准起草单位为上海市环境监测中心，本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 扩大了标准的适用范围；
- 增加了氢氧化钠和过硫酸钾的含氮量要求及含氮量测定方法；
- 增加了质量保证和质量控制条款；
- 增加了注意事项条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1989 年 12 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894—89）废止。

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：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：天津市环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站和营口市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2012 年 2 月 29 日批准。

本标准自 2012 年 6 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中总氮的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中总氮的测定。

当样品量为 10ml 时，本方法的检出限为 0.05mg/L，测定范围为 0.20~7.00mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，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 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

总氮 total nitrogen (TN)

指在本标准规定的条件下，能测定的样品中溶解态氮及悬浮物中氮的总和，包括亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨及大部分有机含氮化合物中的氮。

4 方法原理

在 120~124℃下，碱性过硫酸钾溶液使样品中含氮化合物的氮转化为硝酸盐，采用紫外分光光度法于波长 220nm 和 275nm 处，分别测定吸光度 A_{220} 和 A_{275} ，按公式 (1) 计算校正吸光度 A，总氮（以 N 计）含量与校正吸光度 A 成正比。

$$A = A_{220} - 2A_{275} \quad (1)$$

5 干扰和消除

5.1 当碘离子含量相对于总氮含量的 2.2 倍以上，溴离子含量相对于总氮含量的 3.4 倍以上时，对测定产生干扰。

5.2 水样中的六价铬离子和三价铁离子对测定产生干扰，可加入 5%盐酸羟胺溶液 1~2ml 消除。

6 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试剂，实验用水为无氨水 (6.1)。

6.1 无氨水

每升水中加入 0.10ml 浓硫酸蒸馏，收集馏出液于具塞玻璃容器中。也可使用新制备的去离子水。

6.2 氢氧化钠 (NaOH)

含氮量应小于 0.0005%，氢氧化钠中含氮量的测定方法见附录 A。

6.3 过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$)

含氮量应小于 0.0005%，过硫酸钾中含氮量的测定方法见附录 A。

6.4 硝酸钾 (KNO_3): 基准试剂或优级纯。

在 105~110℃ 下烘干 2h，在干燥器中冷却至室温。

6.5 浓盐酸: $\rho(HCl) = 1.19g/ml$ 。

6.6 浓硫酸: $\rho(H_2SO_4) = 1.84g/ml$ 。

6.7 盐酸溶液: 1+9。

6.8 硫酸溶液: 1+35。

6.9 氢氧化钠溶液: $\rho(NaOH) = 200g/L$

称取 20.0g 氢氧化钠 (6.2) 溶于少量水中，稀释至 100ml。

6.10 氢氧化钠溶液: $\rho(NaOH) = 20g/L$

量取氢氧化钠溶液 (6.9) 10.0ml，用水稀释至 100ml。

6.11 碱性过硫酸钾溶液

称取 40.0g 过硫酸钾 (6.3) 溶于 600ml 水中 (可置于 50℃ 水浴中加热至全部溶解); 另称取 15.0g 氢氧化钠 (6.2) 溶于 300ml 水中。待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后，混合两种溶液定容至 1000ml，存放于聚乙烯瓶中，可保存一周。

6.12 硝酸钾标准贮备液: $\rho(N) = 100mg/L$

称取 0.7218g 硝酸钾 (6.4) 溶于适量水，移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。加入 1~2ml 三氯甲烷作为保护剂，在 0~10℃ 暗处保存，可稳定 6 个月。也可直接购买市售有证标准溶液。

6.13 硝酸钾标准使用液: $\rho(N) = 10.0mg/L$

量取 10.00ml 硝酸钾标准贮备液 (6.12) 至 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，临用现配。

7 仪器和设备

7.1 紫外分光光度计: 具 10mm 石英比色皿。

7.2 高压蒸汽灭菌器: 最高工作压力不低于 1.1~1.4kg/cm²; 最高工作温度不低于 120~124℃。

7.3 具塞磨口玻璃比色管: 25ml。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

参照 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定采集样品。

将采集好的样品贮存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，用浓硫酸 (6.6) 调节 pH 值至 1~2，常温下可保存 7d。贮存在聚乙烯瓶中，-20℃ 冷冻，可保存一个月。

8.2 试样的制备

取适量样品用氢氧化钠溶液 (6.10) 或硫酸溶液 (6.8) 调节 pH 值至 5~9，待测。

9 分析步骤

9.1 校准曲线的绘制

分别量取 0.00、0.20、0.50、1.00、3.00 和 7.00ml 硝酸钾标准使用液（6.13）于 25ml 具塞磨口玻璃比色管中，其对应的总氮（以 N 计）含量分别为 0.00、2.00、5.00、10.0、30.0 和 70.0 μg 。加水稀释至 10.00ml，再加入 5.00ml 碱性过硫酸钾溶液（6.11），塞紧管塞，用纱布和线绳扎紧管塞，以防弹出。将比色管置于高压蒸汽灭菌器中，加热至顶压阀吹气，关闭，继续加热至 120℃ 开始计时，保持温度在 120~124℃ 之间 30min。自然冷却、开阀放气，移去外盖，取出比色管冷却至室温，按住管塞将比色管中的液体颠倒混匀 2~3 次。

注 1：若比色管在消解过程中出现管口或管塞破裂，应重新取样分析。

每个比色管分别加入 1.0ml 盐酸溶液（6.7），用水稀释至 25ml 标线，盖塞混匀。使用 10mm 石英比色皿，在紫外分光光度计上，以水作参比，分别于波长 220nm 和 275nm 处测定吸光度。零浓度的校正吸光度 A_b 、其他标准系列的校正吸光度 A_s 及其差值 A_r 按公式（2）、（3）和（4）进行计算。以总氮（以 N 计）含量（ μg ）为横坐标，对应的 A_r 值为纵坐标，绘制校准曲线。

$$A_b = A_{b220} - 2A_{b275} \quad (2)$$

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275} \quad (3)$$

$$A_r = A_s - A_b \quad (4)$$

式中：

A_b ——零浓度（空白）溶液的校正吸光度；

A_{b220} ——零浓度（空白）溶液于波长 220nm 处的吸光度；

A_{b275} ——零浓度（空白）溶液于波长 275nm 处的吸光度；

A_s ——标准溶液的校正吸光度；

A_{s220} ——标准溶液于波长 220nm 处的吸光度；

A_{s275} ——标准溶液于波长 275nm 处的吸光度；

A_r ——标准溶液校正吸光度与零浓度（空白）溶液校正吸光度的差。

9.2 测定

量取 10.00ml 试样（8.2）于 25ml 具塞磨口玻璃比色管中，按照 9.1 步骤进行测定。

注 2：试样中的含氮量超过 70 μg 时，可减少取样量并加水稀释至 10.00ml。

9.3 空白试验

用 10.00ml 水代替试样，按照 9.2 步骤进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

参照公式（2）~（4）计算试样校正吸光度和空白试验校正吸光度差值 A_r ，样品中总氮的质量浓度 ρ （mg/L）按公式（5）进行计算。

$$\rho = \frac{(A_r - a) \times f}{bV} \quad (5)$$

式中:

ρ ——样品中总氮(以 N 计)的质量浓度, mg/L;

A_r ——试样的校正吸光度与空白试验校正吸光度的差值;

a ——校准曲线的截距;

b ——校准曲线的斜率;

V ——试样体积, ml;

f ——稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/L 时, 保留到小数点后两位; 大于等于 1.00mg/L 时, 保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室对总氮质量浓度为 0.20、1.52 和 4.78mg/L 的统一样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为: 4.1%~13.8%, 0.6%~4.3%, 0.8%~3.4%; 实验室间相对标准偏差分别为: 8.4%, 2.7%, 1.8%; 重复性限分别为: 0.06mg/L, 0.14mg/L, 0.27mg/L; 再现性限分别为: 0.07mg/L, 0.17mg/L, 0.35mg/L。

11.2 准确度

6 家实验室对总氮质量浓度分别为 (1.52±0.10) mg/L 和 (4.78±0.34) mg/L 的有证标准样品进行了测定, 相对误差分别为: 1.3%~5.3%, 0.2%~4.2%; 相对误差最终值 ($\overline{RE} \pm 2 S_{\overline{RE}}$) 分别为: 2.6%±2.8%, 1.5%±3.2%。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线的相关系数 r 应大于等于 0.999。

12.2 每批样品应至少做一个空白试验, 空白试验的校正吸光度 A_b 应小于 0.030。超过该值时应检查实验用水、试剂(主要是氢氧化钠和过硫酸钾)纯度、器皿和高压蒸汽灭菌器的污染状况。

12.3 每批样品应至少测定 10% 的平行双样, 样品数量少于 10 时, 应至少测定一个平行双样。当样品总氮含量 ≤ 1.00mg/L 时, 测定结果相对偏差应 ≤ 10%; 当样品总氮含量 > 1.00mg/L 时, 测定结果相对偏差应 ≤ 5%。测定结果以平行双样的平均值报出。

12.4 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 ≤ 10%。否则, 需重新绘制校准曲线。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的加标样品, 样品数量少于 10 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 某些含氮有机物在本标准规定的测定条件下不能完全转化为硝酸盐。

13.2 测定应在无氮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 实验所用的器皿和高压蒸汽灭菌器等均应无氨污染。实验中所用的玻璃器皿应用盐酸溶液（6.7）或硫酸溶液（6.8）浸泡，用自来水冲洗后再用无氨水冲洗数次，洗净后立即使用。高压蒸汽灭菌器应每周清洗。

13.4 在碱性过硫酸钾溶液配制过程中，温度过高会导致过硫酸钾分解失效，因此要控制水浴温度在 60℃ 以下，而且应待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后，再将其与过硫酸钾溶液混合、定容。

13.5 使用高压蒸汽灭菌器时，应定期检定压力表，并检查橡胶密封圈密封情况，避免因漏气而减压。

附录 A
(资料性附录)
氢氧化钠和过硫酸钾含氮量测定方法

A.1 适用范围

本附录规定了测定总氮时所使用的氢氧化钠和过硫酸钾试剂含氮量(以 N 计)的测定方法。

A.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为无氨水(6.1)。

A.2.1 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=100\text{g/L}$

称取 10.0g 氢氧化钠(6.2)溶于少量水中,冷却后定容至 100ml。

A.2.2 过硫酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)=30\text{g/L}$

称取 3.0g 过硫酸钾(6.3)溶于少量水中,定容至 100ml。

A.2.3 硫酸溶液: 1+9。

A.2.4 硫酸铜溶液: $\rho(\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.4\text{g/L}$

称取 0.08g 五水合硫酸铜溶于水中,稀释至 200ml。

A.2.5 硫酸锌溶液: $\rho(\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O})=8.8\text{g/L}$

称取 1.76g 七水合硫酸锌溶于水中,稀释至 200ml。

A.2.6 硫酸铜/硫酸锌溶液

分别吸取 2.0ml 硫酸铜溶液(A.2.4)和 2.0ml 硫酸锌溶液(A.2.5),混合后稀释至 100ml。

A.2.7 硫酸肼溶液: $\rho(\text{H}_4\text{N}_2\cdot \text{H}_2\text{SO}_4)=0.7\text{g/L}$

称取 0.35g 硫酸肼溶于水中,稀释至 500ml,临用现配。

A.2.8 磺胺溶液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})=10\text{g/L}$

称取 2.0g 磺胺溶解于 60ml 浓盐酸(6.5)中,用水稀释至 200ml。

A.2.9 N-1-萘乙二胺盐酸盐溶液: $\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl})=1\text{g/L}$

称取 0.2g N-1-萘乙二胺盐酸盐溶于水中,稀释至 200ml。

A.2.10 氮标准溶液: $\rho(\text{N})=1.00\text{mg/L}$

量取 10.00ml 硝酸钾标准贮备液(6.12)至 1000ml 容量瓶中,加水稀释至标线,混匀,临用现配。

A.2.11 氢氧化钠测试溶液: $\rho(\text{NaOH})=100\text{g/L}$

称取 10.0g 氢氧化钠溶于 70ml 水中,冷却后定容至 100ml。

A.2.12 氢氧化钠实验溶液

A.2.12.1 样品溶液

在 125ml 消解瓶中加入 25.0ml 氢氧化钠测试溶液(A.2.11)和 40.0ml 水。

A.2.12.2 标准溶液

在 125ml 消解瓶中加入 25.0ml 氢氧化钠测试溶液(A.2.11)、30.0ml 水和 10.00ml 氮标准溶液(A.2.10)。

A.2.12.3 空白溶液

在 125ml 消解瓶中加入 5.0ml 氢氧化钠测试溶液 (A.2.11) 和 60.0ml 水。

A. 2. 13 过硫酸钾测试溶液: $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 46\text{g/L}$

称取 9.2g 过硫酸钾溶于水中, 定容至 200ml。

A. 2. 14 过硫酸钾实验溶液

A. 2. 14. 1 样品溶液

在 125ml 消解瓶中加入 50.0ml 过硫酸钾测试溶液 (A.2.13) 和 20.0ml 水。

A. 2. 14. 2 标准溶液

在 125ml 消解瓶中加入 50.0ml 过硫酸钾测试溶液 (A.2.13)、10.0ml 水和 10.00ml 氮标准溶液 (A.2.10)。

A. 2. 14. 3 空白溶液

在 125ml 消解瓶中加入 6.5ml 过硫酸钾测试溶液 (A.2.13) 和 63.5ml 水。

A. 3 仪器和设备

A. 3. 1 分光光度计: 具 10mm 比色皿。

A. 3. 2 高压蒸汽灭菌器: 最高工作压力不低于 $1.1 \sim 1.4\text{kg/cm}^2$; 最高工作温度不低于 $120 \sim 124^\circ\text{C}$ 。

A. 3. 3 pH 计: 示值精度为 0.1。

A. 3. 4 水浴锅: 温控精度为 1°C 。

A. 3. 5 消解瓶: 125ml, 具塞玻璃耐高压广口瓶。

A. 3. 6 一般实验室常用仪器和设备。

A. 4 试样的制备

A. 4. 1 氢氧化钠含氮量检验的试样

在装有样品溶液 (A.2.12.1)、标准溶液 (A.2.12.2) 和空白溶液 (A.2.12.3) 的消解瓶中各加入 10.0ml 过硫酸钾溶液 (A.2.2), 加塞后用纱布和线绳扎紧, 待测。

A. 4. 2 过硫酸钾含氮量检验的试样

在装有样品溶液 (A.2.14.1)、标准溶液 (A.2.14.2) 和空白溶液 (A.2.14.3) 的消解瓶中各加入 10.0ml 氢氧化钠溶液 (A.2.1), 加塞后用纱布和线绳扎紧, 待测。

A. 5 分析步骤

A. 5. 1 将上述消解瓶置于高压蒸汽灭菌器中加热至 120°C 开始计时, 保持温度在 $120 \sim 124^\circ\text{C}$ 之间 40min, 关闭电源, 冷却至室温。

A. 5. 2 取出消解瓶后, 用硫酸溶液 (A.2.3) 调节 pH 值至 12.6 ± 0.2 , 分别转移至 100ml 容量瓶, 用水冲洗消解瓶并将冲洗液移入容量瓶中, 摇动容量瓶直至无气泡产生, 用水稀释至标线。

A. 5. 3 从容量瓶中分别量取 10.00ml 溶液至 3 支试管中, 加入 1.0ml 硫酸铜/硫酸锌溶液 (A.2.6), 摇匀。

A. 5. 4 向试管中分别加入 1.0ml 硫酸肼溶液 (A.2.7), 摇匀, 将试管置于 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴中, 保持 2h。

A. 5. 5 从水浴中取出试管后，加入 1.0ml 磺胺溶液（A.2.8），立刻摇匀。

A. 5. 6 将试管静置 5min 后，分别加入 1.0ml N-1-萘乙二胺盐酸盐溶液（A.2.9），摇匀，静置 20min。

A. 5. 7 用 10mm 比色皿于波长 540nm 处以空白溶液（A.2.12.3）为参比，测定样品溶液（A.2.12.1）和标准溶液（A.2.12.2）的吸光度，分别记为 A_1 和 A_2 ；以空白溶液（A.2.14.3）为参比，测定样品溶液（A.2.14.1）和标准溶液（A.2.14.2）的吸光度，分别记为 A_1' 和 A_2' 。

A. 6 结果计算与表示

若 $A_1 \leq (A_2 - A_1)$ ，则氢氧化钠含氮量小于 0.0005%；若 $A_1' \leq (A_2' - A_1')$ ，则过硫酸钾含氮量小于 0.0005%。