

附件1



# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

代替 HJ/T 195—2005

## 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**

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 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.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处置.....	7
14 注意事项.....	7

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中氨氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中氨氮的气相分子吸收光谱法。

本标准是对《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 195-2005）的修订。

《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 195-2005）首次发布于2005年，起草单位为上海宝钢工业检测公司宝钢环境监测站、苏州市环境监测中心站、上海市宝山区环境监测站、江苏省张家港市环境监测站、辽宁省庄河市环境监测站、杭州市环境监测中心暨淳安县环境监测站。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

——增加了氨氮的定义、试样制备、质量保证和质量控制、废物处置以及注意事项等条款；

——删除了气液分离装置、无氨水的制备；

——修改了方法适用范围、规范性引用文件、试剂配制、样品保存时间、校准曲线标准物质以及结果计算与表示；

——完善了干扰和消除、光源类型、载气类型、校准曲线类型等内容；

——细化了仪器参考条件。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局2005年11月9日批准并发布的《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 195-2005）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江西省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站。

本标准验证单位：重庆市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、江西省宜春生态环境监测中心、广东省汕头生态环境监测中心站、辽宁省抚顺生态环境监测中心、甘肃省酒泉生态环境监测中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：实验中所使用的盐酸具有强挥发性和腐蚀性。试剂配制过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的气相分子吸收光谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中氨氮的测定。

方法的检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 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。

## 4 方法原理

水样中的氨及铵盐由次溴酸盐氧化剂氧化成等量亚硝酸盐氮，再由盐酸乙醇催化转变成二氧化氮气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在213.9 nm等波长处测得的吸光度与氨氮的浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律。

## 5 干扰和消除

5.1 稀释水样可消除大部分干扰。

5.2 亚硝酸盐可能对测定产生正干扰。仪器操作系统中配置的氨氮除亚氮功能可消除干扰，无法消除

时通过在酸性条件下加入无水乙醇后加热可消除干扰。

5.3 还原性物质可能对测定产生负干扰。 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 等无机还原性物质，以及丙烯酰胺、磺胺等难挥发的有机还原性物质，预蒸馏可消除干扰。甲醛、丙酮等沸点较低、水溶性大、具有挥发性的有机还原性物质，在酸性条件下加热煮沸可消除干扰。

5.4 石油烃、三乙胺等挥发性有机物可能对测定产生正干扰。在酸性条件下加热煮沸可消除干扰。

5.5 *N,N*-二甲基甲酰胺（DMF）、聚丙烯酰胺等有机胺可能对测定产生正干扰。预蒸馏可消除干扰。

## 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，可由纯水器制备或购买市售纯水，需满足实验室空白要求。

6.1 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）： $\rho=1.84\text{ g/ml}$ ， $w=95\%\sim 98\%$ 。

6.2 盐酸（ $\text{HCl}$ ）： $\rho=1.18\text{ g/ml}$ ， $w=36\%\sim 38\%$ ，优级纯。

6.3 无水乙醇（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ）： $\rho=0.79\text{ g/ml}$ 。

6.4 溴酸钾（ $\text{KBrO}_3$ ）。

6.5 溴化钾（ $\text{KBr}$ ）。

6.6 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）。

6.7 氯化铵（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ），优级纯，置于硅胶干燥器干燥 48 h。

6.8 硼酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）。

6.9 溴百里酚蓝（Bromothymol blue）。

6.10 轻质氧化镁（ $\text{MgO}$ ）：不含碳酸盐。500 °C下加热氧化镁，除去碳酸盐。

6.11 盐酸溶液。

用盐酸（6.2）和水按1:1的体积比混合。

6.12 盐酸溶液。

用盐酸（6.2）和水按1:11的体积比混合。

6.13 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=400\text{ g/L}$ 。

称取200 g氢氧化钠（6.6）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。

6.14 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=40\text{ g/L}$ 。

称取4 g氢氧化钠（6.6）溶于水中，定容至100 ml。

6.15 溴酸盐混合液。

称取 2.81 g 溴酸钾（6.4）及 30 g 溴化钾（6.5），溶解于 500 ml 水中，摇匀，贮存于棕色玻璃瓶。

6.16 氧化剂：次溴酸盐溶液。

吸取 3.0 ml 溴酸盐混合液（6.15）于棕色磨口试剂瓶中，加入 100 ml 水充分摇匀，加入 6.0 ml 盐酸溶液（6.11），于暗处静置 5 min~10 min，加入 50 ml 氢氧化钠溶液（6.13），充分摇匀，待小气泡逸尽再使用。该试剂临用现配，配制时，所用试剂、水和室内温度应在 18 °C~30 °C。

6.17 载流液：盐酸乙醇溶液。

分别量取 300 ml 盐酸（6.2）和 250 ml 无水乙醇（6.3），用水定容至 1 L。充分摇匀或超声，静置

2 h 以上。

6.18 硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 溶液:  $\rho(\text{H}_3\text{BO}_3)=20 \text{ g/L}$ 。

称取 20 g 硼酸 (6.8) 溶于水中, 稀释至 1 L。

6.19 氨氮标准贮备溶液:  $\rho(\text{N})=1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 3.8190 g 氯化铵 (6.7), 溶于水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 可在  $2 \text{ }^\circ\text{C} \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$  保存 30 d。或直接购买市售有证标准物质。

6.20 氨氮标准中间液:  $\rho(\text{N})=40 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 氨氮标准贮备液 (6.19), 置于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。该试剂临用现配。

6.21 氨氮标准使用液 1:  $\rho(\text{N})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 25.00 ml 氨氮标准中间液 (6.20), 置于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。该试剂临用现配。

6.22 氨氮标准使用液 2:  $\rho(\text{N})=2.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 氨氮标准中间液 (6.20), 置于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。该试剂临用现配。

6.23 溴百里酚蓝 (Bromothymol blue) 指示剂:  $\rho=0.5 \text{ g/L}$ 。

称取 0.05 g 溴百里酚蓝 (6.9) 溶于 50 ml 水中, 加入 10 ml 无水乙醇 (6.3), 用水稀释至 100 ml。

6.24 氮气 (纯度  $>99.9\%$ ) 或空气 (由空气发生器制备时, 出口连接空气净化器, 避免环境空气中挥发性有机物和水的干扰; 使用空气泵作为空气载气来源, 应选用无油空气泵)。

## 7 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃容器。

7.1 气相分子吸收光谱仪: 配备氘灯或钨空心阴极灯、自动进样器、自动稀释器等。

7.2 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

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。

将采集好的水样贮存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中, 用硫酸 (6.1) 调节水样至  $\text{pH} \leq 2$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C} \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$  下, 或直接  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  冷冻, 可保存 7 d。

### 8.2 试样的制备

#### 8.2.1 直接进样

将采集好的样品摇匀, 移取适量混匀后的样品至样品管待测。

#### 8.2.2 酸性条件下加入无水乙醇后加热

移取适量混匀后样品，在酸性条件下（ $\text{pH} \leq 2$ ）加入无水乙醇，在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  以上加热  $3\text{ min} \sim 5\text{ min}$ ，冷却后用无氨水补足至原体积后待测。

### 8.2.3 酸性条件下加热

移取适量混匀后样品，在酸性条件下（ $\text{pH} \leq 2$ ）加热煮沸  $5\text{ min} \sim 10\text{ min}$ ，冷却后用无氨水补足至原体积后待测。

### 8.2.4 预蒸馏

将  $50\text{ ml}$  硼酸溶液（6.18）移入接收瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取  $250\text{ ml}$  混匀后样品，移入烧瓶中，加几滴溴百里酚蓝指示剂（6.23），用氢氧化钠溶液（6.14）或盐酸溶液（6.12）调整  $\text{pH}$  至  $6.0$ （指示剂呈黄色） $\sim 7.4$ （指示剂呈蓝色）之间，加入  $0.25\text{ g}$  轻质氧化镁（6.10）与数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为  $10\text{ ml/min}$ ，待馏出液达  $200\text{ ml}$  时，停止蒸馏，加水定容至  $250\text{ ml}$  待测。

## 8.3 实验室空白试样的制备

用实验用水代替实际样品，按照与试样的制备（8.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考条件

按照仪器说明书连接气相分子吸收光谱仪（7.1）的管路和线路，开启仪器预热，按表 1（或根据仪器运行状况，参考仪器说明书优化）设置仪器参考条件。将实验用水接入气相分子吸收光谱仪的稀释液接口，载流液（6.17）接入载流液接口，氧化剂（6.16）接入氧化剂接口，待吸光度基线稳定（ $1\text{ min}$  内基线漂移不超过  $\pm 0.0005$ ）后开始测定。

表 1 仪器参考条件

光源	氙灯	空心阴极灯
载气	空气/氮气	
载气流量	$0.1\text{ L/min} \sim 0.2\text{ L/min}$	
气源输出压力	$0.3\text{ MPa} \sim 0.4\text{ MPa}$	
测量方式	峰高/峰面积	
工作波长	$214.7\text{ nm}$	$213.9\text{ nm}$
狭缝	$2.0\text{ nm}$	$1.0\text{ nm}$
加热温度	$60\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$	

### 9.2 校准曲线的建立

#### 9.2.1 手动配制校准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、1.00 ml、4.00 ml、8.00 ml、16.0 ml、20.0 ml 氨氮标准使用液 1 (6.21) 于 100 ml 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。此校准曲线系列质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L。可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件 (9.1),从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准曲线系列的质量浓度 (mg/L) 为横坐标,以其对应的吸光度为纵坐标,建立校准曲线。

### 9.2.2 自动稀释校准曲线的建立

使用氨氮标准使用液 2 (6.22),放置于自动进样器进样盘上。按照 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L 的顺序设置好曲线系列,可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件 (9.1) 启动测试,仪器自动稀释得到校准曲线系列不同浓度溶液,并分别测定其吸光度。以校准曲线系列的质量浓度 (mg/L) 为横坐标,以其对应的吸光度为纵坐标,建立校准曲线。

### 9.3 试样的测定

按照与校准曲线的建立 (9.2) 相同步骤测定试样 (8.2) 的吸光度。浓度高的试样可适当稀释后再进行测试。

### 9.4 实验室空白试验

按照与试样的测定 (9.3) 相同的步骤进行实验室空白试样 (8.3) 的测试。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

样品中氨氮 (以N计) 的质量浓度,按照公式 (1) 进行计算:

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times D \quad (1)$$

式中:  $\rho$ ——样品中氨氮的质量浓度 (以N计), mg/L;

$A$ ——试样的吸光度;

$A_0$ ——实验室空白的吸光度;

$a$ ——校准曲线的截距;

$b$ ——校准曲线的斜率, L/mg;

$D$ ——试样稀释倍数。

### 10.2 结果表示

当测定结果 < 1.00 mg/L 时,测定结果小数位数的保留与方法检出限一致;当测定结果  $\geq$  1.00 mg/L 时,保留 3 位有效数字。

## 11 准确度



## 11.1 精密度

7个实验室分别对氨氮浓度为0.318 mg/L、0.835 mg/L和1.67 mg/L的统一有证标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.38%~1.8%、0.94%~2.5%和0.37%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为2.7%、2.7%和2.7%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L和0.05 mg/L；再现性限分别为0.03 mg/L、0.07 mg/L和0.13 mg/L。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为0.12 mg/L、0.20 mg/L和0.82 mg/L的统一地表水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.9%~6.9%、0.51%~4.6%和0.33%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为8.1%、6.8%和5.5%；重复性限为0.01 mg/L、0.01 mg/L和0.06 mg/L；再现性限为0.03 mg/L、0.04 mg/L和0.14 mg/L。

7个实验室对氨氮加标浓度为0.10 mg/L的统一海水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为0.00%~8.4%；实验室间相对标准偏差为14%；重复性限为0.01 mg/L；再现性限为0.04 mg/L。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为1.18 mg/L的统一生活污水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为0.64%~6.3%；实验室间相对标准偏差为4.0%；重复性限为0.10 mg/L；再现性限为0.15 mg/L。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.37 mg/L的统一地下水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为0.84%~8.1%；实验室间相对标准偏差为3.5%；重复性限为0.04 mg/L；再现性限为0.05 mg/L。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为7.29 mg/L、52.4 mg/L和310 mg/L的统一工业废水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.23%~3.5%、0.28%~1.8%和0.52%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为7.0%、6.0%和7.9%；重复性限分别为0.36 mg/L、1.7 mg/L和22 mg/L；再现性限分别为1.5 mg/L、8.0 mg/L和72 mg/L。

## 11.2 正确度

7个实验室分别对氨氮浓度为0.318 mg/L、0.835 mg/L和1.67 mg/L的统一有证标准样品进行了6次重复测定：相对误差范围分别为0.10%~4.7%、0.06%~5.4%和0.10%~3.6%；相对误差最终值分别为 $2.4\% \pm 3.7\%$ 、 $2.6\% \pm 3.6\%$ 和 $1.6\% \pm 2.3\%$ 。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为0.12 mg/L、0.20 mg/L和0.82 mg/L，加标浓度为0.20 mg/L、0.40 mg/L和0.80 mg/L的统一地表水实际样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为97.3%~116%、85.5%~106%和92.5%~101%；加标回收率最终值分别为 $104\% \pm 12.0\%$ 、 $98.1\% \pm 14.1\%$ 和 $97.2\% \pm 6.29\%$ 。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.03 mg/L，加标浓度为0.10 mg/L的统一海水实际样品进行了6次重复测定：加标回收率范围为88.1%~105%；加标回收率最终值为 $97.9\% \pm 12.8\%$ 。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为1.18 mg/L，加标浓度为0.80 mg/L的统一生活污水实际样品进行了6次重复测定：加标回收率范围为94.0%~112%；加标回收率最终值为 $101\% \pm 14.8\%$ 。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.37 mg/L，加标浓度为0.80 mg/L的统一地下水实际样品进行了6次重复测定：加标回收率范围为97.1%~114%；加标回收率最终值为 $102\% \pm 12.0\%$ 。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为0.73 mg/L、1.05 mg/L和1.24 mg/L，加标浓度为0.80 mg/L、

0.80 mg/L 和 0.70 mg/L 的统一工业废水实际样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 93.6%~108%、92.4%~100%和 80.5%~105%；加标回收率最终值分别为  $99.5\% \pm 9.53\%$ 、 $96.9\% \pm 6.42\%$ 和  $96.4\% \pm 15.9\%$ 。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品（ $\leq 20$  个）应至少做 1 个实验室空白，实验室空白试验的吸光度应低于 0.030。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.2 校准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），校准曲线相关系数应  $\geq 0.999$ 。每批样品（ $\leq 20$  个）应至少测定 1 个校准曲线中间浓度点的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在  $\pm 10\%$  以内。否则，应重新绘制校准曲线。

12.3 每批样品（ $\leq 20$  个）至少测定 10% 的平行样，样品数量  $\leq 10$  个时，应至少测定 1 个平行样。当样品氨氮含量  $\leq 1.00$  mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应在  $\pm 25\%$  以内；当样品氨氮含量  $> 1.00$  mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应在  $\pm 15\%$  以内。

12.4 每批样品（ $\leq 20$  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 75%~130% 之间。

## 13 废物处置

实验室产生的废物应置于密闭容器中集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

## 14 注意事项

14.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应保持清洁、干燥。

14.2 实验环境应避免挥发性有机化合物对测试的干扰，实验室应避免放置氨水等含氮试剂。

14.3 仪器长时间测定时样品进样管或进样器输送管等仪器部件中会残留少量的氨氮，使空白增高，吸光度不稳定，应使用载流液（6.17）清洗气相分子吸收光谱仪的吸光管和自动进样器输送管等，并用水洗净，干燥备用。