

# HJ

## 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

# 中华人民共和国环境保护部 公告

2012年 第16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，规范环境监测工作，现批准《土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-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、土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法（HJ 634—2012）；
- 二、土壤 水溶性和酸溶性硫酸盐的测定 重量法（HJ 635—2012）；
- 三、水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法（HJ 636—2012）；
- 四、水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法（HJ 637—2012）；
- 五、环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法（HJ 638—2012）。

以上标准自2012年6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，下述两项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法（GB 11894—89）；
- 二、水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法（GB/T 16488—1996）。

特此公告。

2012年2月29日

## 目 次

前 言.....	iv
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》(GB 11894—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》(GB 11894—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 10 ml 时，本方法的检出限为 0.05 mg/L，测定范围为 0.20~7.00 mg/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。凡是未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 220 nm 和 275 nm 处，分别测定吸光度  $A_{220}$  和  $A_{275}$ ，按式 (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 1~2 ml 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和分析纯试剂，实验用水为无氨水 (6.1)。

## HJ 636—2012

### 6.1 无氨水。

每升水中加入 0.10 ml 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 0.000 5%，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 0.000 5%，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 2 h，在干燥器中冷却至室温。

### 6.5 浓盐酸： $\rho$ (HCl) = 1.19 g/ml。

### 6.6 浓硫酸： $\rho$ ( $H_2SO_4$ ) = 1.84 g/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)=200 g/L。

称取 20.0 g 氢氧化钠 (6.2) 溶于少量水中，稀释至 100 ml。

### 6.10 氢氧化钠溶液： $\rho$ (NaOH)=20 g/L。

量取氢氧化钠溶液 (6.9) 10.0 ml，用水稀释至 100 ml。

### 6.11 碱性过硫酸钾溶液。

称取 40.0 g 过硫酸钾 (6.3) 溶于 600 ml 水中 (可置于 50℃ 水浴中加热至全部溶解)；另称取 15.0 g 氢氧化钠 (6.2) 溶于 300 ml 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 1 000 ml，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)=100 mg/L。

称取 0.721 8 g 硝酸钾 (6.4) 溶于适量水，移至 1 000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。加入 1~2 ml 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)=10.0 mg/L。

量取 10.00 ml 硝酸钾标准贮备液 (6.12) 至 100 ml 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 10 mm 石英比色皿。

### 7.2 高压蒸汽灭菌器：最高工作压力不低于 1.1~1.4 kg/cm<sup>2</sup>；最高工作温度不低于 120~124℃。

### 7.3 具塞磨口玻璃比色管：25 ml。

### 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/T 91 和 HJ/T 164 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 7 d。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 7.00 ml 硝酸钾标准使用液 (6.13) 于 25 ml 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  $\mu\text{g}$ 。加水稀释至 10.00 ml, 再加入 5.00 ml 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 $^{\circ}\text{C}$  开始计时, 保持温度在 120~124 $^{\circ}\text{C}$  之间 30 min。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 1.0 ml 盐酸溶液 (6.7), 用水稀释至 25 ml 标线, 盖塞混匀。使用 10 mm 石英比色皿, 在紫外分光光度计上, 以水作参比, 分别于波长 220 nm 和 275 nm 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  $A_r$  按式 (2)、式 (3) 和式 (4) 进行计算。以总氮 (以 N 计) 含量 ( $\mu\text{g}$ ) 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 220 nm 处的吸光度;

$A_{b275}$ ——零浓度 (空白) 溶液于波长 275 nm 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 220 nm 处的吸光度;

$A_{s275}$ ——标准溶液于波长 275 nm 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 10.00 ml 试样 (8.2) 于 25 ml 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 $\mu\text{g}$  时, 可减少取样量并加水稀释至 10.00 ml。

### 9.3 空白试验

用 10.00 ml 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

参照式 (2)~式 (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  $\rho$  按式 (5) 进行计算。

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

## HJ 636—2012

式中： $\rho$ ——样品中总氮（以 N 计）的质量浓度，mg/L；  
 $A_t$ ——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 1.00 mg/L 时，保留到小数点后两位；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

6 家实验室对总氮质量浓度为 0.20、1.52 和 4.78 mg/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：0.06 mg/L，0.14 mg/L，0.27 mg/L；再现性限分别为：0.07 mg/L，0.17 mg/L，0.35 mg/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 ( $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$ ) 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  $A_0$  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 ≤ 1.00 mg/L 时，测定结果相对偏差应 ≤ 10%；当样品总氮含量 > 1.00 mg/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氮污染。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 10.0 g 氢氧化钠(6.2)溶于少量水中,冷却后定容至 100 ml。

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 3.0 g 过硫酸钾(6.3)溶于少量水中,定容至 100 ml。

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 0.08 g 五水合硫酸铜溶于水中,稀释至 200 ml。

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 1.76 g 七水合硫酸锌溶于水中,稀释至 200 ml。

A.2.6 硫酸铜/硫酸锌溶液。

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

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 0.35 g 硫酸肼溶于水中,稀释至 500 ml,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 2.0 g 磺胺溶于 60 ml 浓盐酸(6.5)中,用水稀释至 200 ml。

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 0.2 g *N*-1-萘乙二胺盐酸盐溶于水中,稀释至 200 ml。

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

量取 10.00 ml 硝酸钾标准贮备液(6.12)至 1 000 ml 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 10.0 g 氢氧化钠溶于 70 ml 水中,冷却后定容至 100 ml。

A.2.12 氢氧化钠实验溶液。

A.2.12.1 样品溶液。

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

A.2.12.2 标准溶液。

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

#### A.2.12.3 空白溶液。

在 125 ml 消解瓶中加入 5.0 ml 氢氧化钠测试溶液 (A.2.11) 和 60.0 ml 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 9.2 g 过硫酸钾溶于水中, 定容至 200 ml。

#### A.2.14 过硫酸钾实验溶液。

##### A.2.14.1 样品溶液。

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

##### A.2.14.2 标准溶液。

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

##### A.2.14.3 空白溶液。

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

### A.3 仪器和设备

A.3.1 分光光度计: 具 10 mm 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  $1^\circ\text{C}$ 。

A.3.5 消解瓶: 125 ml, 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 10.0 ml 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 10.0 ml 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  $120^\circ\text{C}$  开始计时, 保持温度在  $120\sim 124^\circ\text{C}$  之间 40 min, 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  $12.6\pm 0.2$ , 分别转移至 100 ml 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 10.00 ml 溶液至 3 支试管中, 加入 1.0 ml 硫酸铜/硫酸锌溶液 (A.2.6), 摇匀。

A.5.4 向试管中分别加入 1.0 ml 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 2 h。

A.5.5 从水浴中取出试管后, 加入 1.0 ml 磺胺溶液 (A.2.8), 立刻摇匀。

A.5.6 将试管静置 5 min 后, 分别加入 1.0 ml N-1-萘乙二胺盐酸盐溶液 (A.2.9), 摇匀, 静置 20 min。

## HJ 636—2012

A.5.7 用 10 mm 比色皿于波长 540 nm 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 0.000 5%; 若  $A_1' \leq (A_2' - A_1')$ , 则过硫酸钾含氮量小于 0.000 5%。

中华人民共和国国家环境保护标准  
水质 总氮的测定  
碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法  
HJ 636—2012

\*

中国环境科学出版社出版发行  
(100062 北京东城区广渠门内大街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

\*

2012年6月第1版 开本 880×1230 1/16

2012年6月第1次印刷 印张 1

字数 30千字

统一书号: 135111·200

定价: 15.00元