

# HJ

## 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 665—2013

---

### 水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法

Water quality—Determination of ammonium nitrogen by  
continuous flow analysis (CFA) and Salicylic acid spectrophotometry

2013-10-25 发布

2014-01-01 实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 中华人民共和国环境保护部 公 告

2013 年 第 63 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《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》等 7 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、《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665—2013)；
- 二、《水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》(HJ 666—2013)；
- 三、《水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667—2013)；
- 四、《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 668—2013)；
- 五、《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》(HJ 669—2013)；
- 六、《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法》(HJ 670—2013)；
- 七、《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》(HJ 671—2013)。

以上标准自 2014 年 1 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 ([bz.mep.gov.cn](http://bz.mep.gov.cn)) 查询。

特此公告。

环境保护部  
2013 年 10 月 25 日

## 目 次

前 言.....	iv
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	3
5 试剂和材料.....	3
6 仪器和设备.....	4
7 样品.....	5
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 注意事项.....	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，规范水中氨氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的连续流动-水杨酸分光光度法。

本标准为首次发布。

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：苏州市环境监测中心站。

本标准验证单位：江阴市环境监测站、太湖流域水环境监测中心、吉林市环境保护监测站、天津市水环境监测中心、黄河流域水环境监测中心和苏州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2013 年 10 月 25 日批准。

本标准自 2014 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 氨氮的测定 连续流动-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连续流动-水杨酸分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

当采用直接比色模块，检测池光程为 30 mm 时，本方法的检出限（以 N 计）为 0.01 mg/L，测定范围为 0.04~1.00 mg/L；当采用在线蒸馏模块，检测池光程为 10 mm 时，本方法的检出限（以 N 计）为 0.04 mg/L，测定范围为 0.16~10.0 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。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

HJ 536 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法

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 方法原理

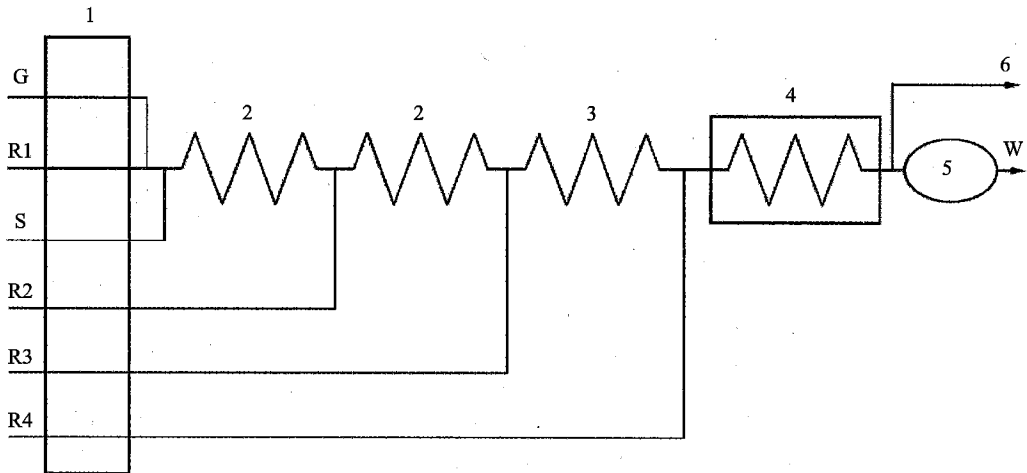
### 3.1 连续流动分析仪工作原理

试样与试剂在蠕动泵的推动下进入化学反应模块，在密闭的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序和比例混合、反应，显色完全后进入流动检测池进行光度检测。

### 3.2 化学反应原理

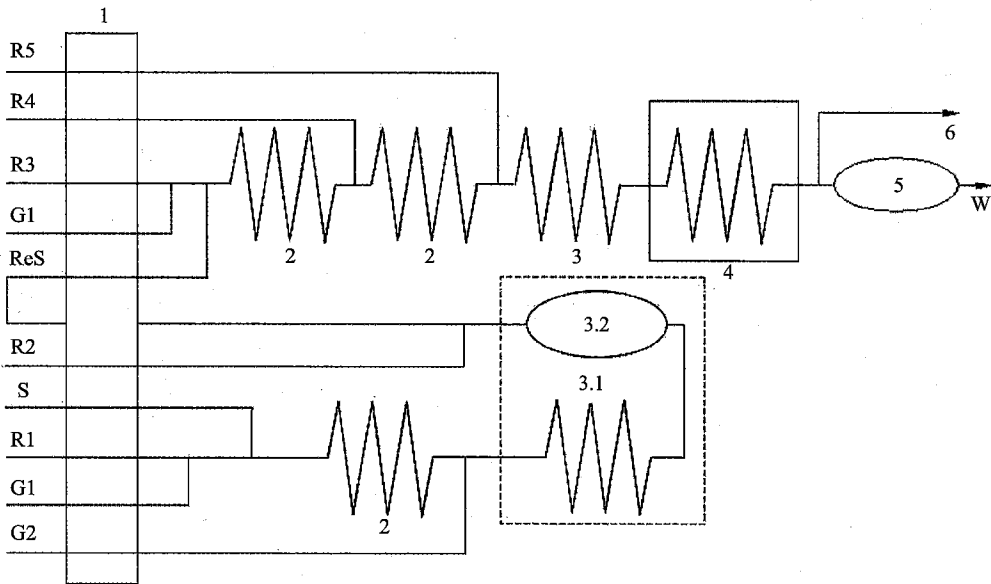
在碱性介质中，试料中的氨、铵离子与二氯异氰尿酸钠溶液释放出来的次氯酸根反应生成氯胺。在 40℃ 和亚硝基铁氰化钾存在条件下，氯胺与水杨酸盐反应形成蓝绿色化合物，于 660 nm 波长处测量吸光度。

参考工作流程图，见图 1 和图 2。



1. 蠕动泵; 2. 混合圈; 3. 混合反应圈; 4. 加热池 (圈) 40°C; G. 空气; 5. 流动检测池 30 mm 660 nm; 6. 除气泡; S. 试样 0.60 ml/min; W. 废液; R1. 缓冲溶液 I (5.18) 0.60 ml/min; R2. 水杨酸钠溶液 I (5.20) 0.32 ml/min; R3. 亚硝基铁氰化钠溶液 (5.22) 0.16 ml/min; R4. 二氯异氰尿酸钠溶液 I (5.23) 0.32 ml/min

图 1 直接比色法测定氨氮参考工作流程图



1. 蠕动泵; 2. 混合 (反应) 圈; 3.1. 加热池 120°C; 3.2. 蒸馏装置; 4. 加热池 40°C; 5. 流动检测池 10 mm 660 nm; 6. 除气泡; W. 废液; R1. 蒸馏试剂 (5.16) 1.60 ml/min; R2. 硫酸溶液 I (5.13) 0.42 ml/min; S. 试样 0.60 ml/min; R3. 缓冲溶液 II (5.19) 0.80 ml/min; R4. 水杨酸钠溶液 II (5.21) 0.32 ml/min; G1. 空气; R5. 二氯异氰尿酸钠溶液 II (5.24) 0.23 ml/min; ReS. 二次进样 0.16 ml/min; G2. 氮气 (5.30)

图 2 蒸馏后比色法测定氨氮参考工作流程图

## 4 干扰和消除

- 4.1 样品中的余氯会形成氯胺干扰测定，可加入适量的硫代硫酸钠溶液（5.28）除去。
- 4.2 当样品中钙离子、锰离子和氯离子质量浓度分别大于 150 mg/L、10 mg/L、10 000 mg/L 时，会对分析产生正干扰。可参照 HJ 536 对样品进行预蒸馏或直接采用带在线蒸馏的模块（图 2）分析。样品中镁离子、铁离子质量浓度不高于 300 mg/L 时，对氨氮测定无影响。
- 4.3 当样品的 pH>10 或 pH<4 时，应在分析前将其 pH 调至中性再进行测定。加酸保存的样品易吸收空气中的氨，影响测定结果，需注意密闭保存。
- 4.4 环境空气中的氨有可能使基线漂移，影响空白值。可在化学单元的进气口端连接一个装有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液（5.14）的洗气瓶，并定期更换洗气溶液。

## 5 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，实验用水为新鲜制取、电阻率大于 10 MΩ·cm（25℃）的无氨水。

- 5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.18 \text{ g/ml}$ 。
- 5.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 5.3 氯化铵（NH<sub>4</sub>Cl）：优级纯，在 105℃±5℃下干燥恒重后，保存在干燥器中。
- 5.4 氢氧化钠（NaOH）。
- 5.5 乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA-2Na，C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O）。
- 5.6 酒石酸钾钠（C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa·4H<sub>2</sub>O）。
- 5.7 柠檬酸三钠（C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O）。
- 5.8 水杨酸钠（NaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>）。
- 5.9 二水亚硝基铁氰化钠（Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·2H<sub>2</sub>O）。
- 5.10 二氯异氰尿酸钠（C<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Na·2H<sub>2</sub>O）。
- 5.11 十二烷基聚乙二醇醚（Brij35，C<sub>58</sub>H<sub>118</sub>O<sub>24</sub>）。
- 5.12 硫代硫酸钠（Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）。
- 5.13 硫酸溶液 I： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.16 \text{ mol/L}$ 。

将 7.5 ml 硫酸（5.2）缓慢加至 800 ml 水中，冷却后，用水稀释至 1 000 ml。临用时现配。

- 5.14 硫酸溶液 II： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 。
- 将 27 ml 硫酸（5.2）缓慢加至 800 ml 水中，冷却后，用水稀释至 1 000 ml。
- 5.15 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=0.2 \text{ g/ml}$ 。
- 称取 200 g 氢氧化钠（5.4）溶于适量水中，冷却后，用水稀释至 1 000 ml。
- 5.16 蒸馏试剂。
- 称取 5 g EDTA-2Na（5.5）溶于 600 ml 水中，加入 140 g 氢氧化钠（5.4），用水稀释至 1 000 ml，混匀。

- 5.17 十二烷基聚乙二醇醚（Brij35）溶液： $w=30\%$ 。

称取 30 g Brij35（5.11）溶于 100 ml 水中。

- 5.18 缓冲溶液 I： $(\text{pH}=5.2)$ 。

称取 33 g 酒石酸钾钠（5.6）和 24 g 柠檬酸三钠（5.7）溶于 800 ml 水中，用水稀释至 1 000 ml，加入 3 ml Brij35 溶液（5.17），混匀。用盐酸（5.1）调节 pH 值至 5.2±0.1。该溶液贮存于棕色瓶中，在 4℃下保存。每隔两天检查溶液的 pH 值。

## 5.19 缓冲溶液 II (pH=5.2)。

称取 30 g 柠檬酸三钠 (5.7) 溶于 800 ml 水中, 用水稀释至 1 000 ml, 加入 1 ml Brij35 (5.17), 混匀。用盐酸 (5.1) 调节 pH 值至  $5.2 \pm 0.1$ 。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4℃ 下保存。每隔两天检查溶液的 pH 值。

## 5.20 水杨酸钠溶液 I。

称取 25 g 氢氧化钠 (5.4) 溶于 800 ml 水中, 加入 80 g 水杨酸钠 (5.8), 用水稀释至 1 000 ml, 混匀。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4℃ 下保存可稳定 1 个月。

## 5.21 水杨酸钠溶液 II。

称取 70 g 水杨酸钠 (5.8) 和 1 g 二水亚硝基铁氰化钠 (5.9) 溶于 600 ml 水中, 边搅拌边加入 250 ml 氢氧化钠溶液 (5.15), 用水稀释至 1 000 ml, 混匀。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4℃ 下保存可稳定 1 个月。

5.22 亚硝基铁氰化钠溶液:  $w(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.1\%$ 。

称取 1.0 g 二水亚硝基铁氰化钠 (5.9) 溶于 800 ml 水中, 用水稀释至 1 000 ml, 混匀。该溶液贮存于棕色瓶中, 在 4℃ 下保存可稳定 1 个月。

5.23 二氯异氰尿酸钠溶液 I:  $w(\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.2\%$ 。

称取 2.0 g 二氯异氰尿酸钠 (5.10) 溶于 800 ml 水中, 用水稀释至 1 000 ml, 混匀。该溶液在 4℃ 下保存可稳定 1 个月。

5.24 二氯异氰尿酸钠溶液 II:  $w(\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O})=3.5\%$ 。

称取 3.491 g 二氯异氰尿酸钠 (5.10) 溶于 800 ml 水中, 用水稀释至 1 000 ml, 混匀。该溶液在 4℃ 下保存可稳定 1 个月。

5.25 氨氮标准贮备液:  $\rho(\text{N})=1\ 000\ \text{mg/L}$ 。

称取 3.819 g 氯化铵 (5.3) 溶于水中, 溶解后移入 1 000 ml 容量瓶中, 用水定容并混匀。该溶液在 4℃ 下密闭保存, 可稳定 6 个月。或直接购买市售有证标准溶液。

5.26 氨氮标准使用溶液 I:  $\rho(\text{N})=100\ \text{mg/L}$ 。

准确量取 10.00 ml 氨氮标准贮备液 (5.25), 移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容并混匀。该溶液在 4℃ 下密闭保存可稳定 7 d。

5.27 氨氮标准使用溶液 II:  $\rho(\text{N})=10.0\ \text{mg/L}$ 。

准确量取 10.00 ml 氨氮标准使用液 (5.26), 移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容并混匀。临用现配。

5.28 硫代硫酸钠溶液:  $\rho=3\ 500\ \text{mg/L}$ 。

称取 3.5 g 硫代硫酸钠 (5.12) 溶于水中, 稀释至 1 000 ml。

## 5.29 清洗溶液。

量取适量的市售次氯酸钠 ( $\text{NaClO}$ ) 溶液, 用水稀释成有效氯含量约为 1.3% 的溶液。

5.30 氮气: 纯度  $\geq 99\%$ 。5.31 水性滤膜: 孔径为  $0.45\ \mu\text{m}$ 。

## 6 仪器和设备

6.1 连续流动分析仪: 由自动进样器、化学反应单元 (即化学反应模块, 由多通道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、加热圈等组成)、检测单元 (流动检测池光程 10 mm 和 30 mm)、数据处理单元等组成。

6.2 带流量计的蒸馏装置 (选配)。

6.3 天平: 精度为  $0.000\ 1\ \text{g}$ 。

6.4 pH 计: 精度为  $\pm 0.02$ 。



6.5 离心机：最大转速 4 000 r/min。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集与保存

样品采集在聚乙烯或玻璃瓶内，应尽快分析。若需保存，应加硫酸（5.2）至  $\text{pH} < 2$ ， $2 \sim 5^\circ\text{C}$  下密闭保存 7 d，酸化样品分析前应将  $\text{pH}$  值调至中性。

### 7.2 试样的制备

当样品清澈，无色度、浊度、有机物等干扰时，可直接取样分析。

当样品浑浊，而采用直接比色模块分析时，应将样品用滤膜（5.31）过滤或离心分离，取滤液或上清液上机分析。处理效果须经加标回收检验。

当样品含有高浓度的金属离子、带有颜色或含有一些难以消除的有机物（高分子量的化合物）时，应当采用带在线蒸馏的方法模块进行分析。若采用直接比色模块进行分析，则必须进行预蒸馏，操作方法参见 HJ 536。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器的调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、调试仪器。开机后，先用水代替试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 15 min），系统开始进试剂，待基线再次稳定后，按照 8.2~8.4 进行。若使用带蒸馏的分析模块，按仪器说明书要求，调节蒸馏装置流量计的流量。

### 8.2 校准

#### 8.2.1 标准系列的制备

校准曲线 I：分别量取适量的氨氮标准溶液（5.27），用水稀释定容至 100 ml，制备 6 个浓度点的标准系列，氨氮浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、0.80 mg/L 和 1.00 mg/L。

校准曲线 II：分别移取适量的氨氮标准溶液（5.26），用水稀释定容至 100 ml，制备 6 个浓度点的标准系列，氨氮浓度分别为 0.00 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、6.00 mg/L 和 10.0 mg/L。

#### 8.2.2 校准曲线的绘制

取适量标准系列溶液（8.2.1），置于样品杯中，由进样器按程序依次从低浓度到高浓度取样、测定。以测定信号值（峰高）为纵坐标，对应的氨氮质量浓度（以 N 计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

### 8.3 测定

按照与绘制校准曲线相同的条件，量取适量试样（7.2）进行测定。

注：若试样的氨氮含量超出校准曲线检测范围，应取适量试样稀释后上机测定。

### 8.4 空白试验

用实验用水代替试样，按照 8.3 步骤进行空白试验。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

样品中氨氮的质量浓度（以 N 计，mg/L），按照式（1）进行计算。

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

式中： $\rho$ ——试样中氨氮的质量浓度，mg/L；

$y$ ——测定信号值（峰高）；

$a$ ——校准曲线方程的截距；

$b$ ——校准曲线方程的斜率；

$f$ ——稀释倍数。

### 9.2 结果表示

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

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室采用直接比色法分别对氨氮质量浓度为 0.10 mg/L、0.50 mg/L、0.90 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 1.8%~9.2%，0.6%~2.8%，0.4%~2.6%；实验室间的相对标准偏差分别为 5.0%，3.5%，2.2%；重复性限分别为 0.01 mg/L，0.02 mg/L，0.03 mg/L；再现性限分别为 0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.06 mg/L。

6 家实验室采用蒸馏后比色法分别对氨氮质量浓度为 1.00 mg/L、5.00 mg/L、9.00 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 0.5%~2.8%，0.2%~2.4%，0.1%~1.1%；实验室间的相对标准偏差分别为 2.7%，2.3%，2.3%；重复性限分别为 0.05 mg/L，0.17 mg/L，0.18 mg/L；再现性限分别为 0.09 mg/L，0.35 mg/L，0.60 mg/L。

### 10.2 准确度

6 家实验室采用直接比色法分别对氨氮质量浓度为 0.54 mg/L±0.03 mg/L、0.67 mg/L±0.03 mg/L 的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为 0.9%~4.3%，0.3%~3.2%；相对误差最终值分别为 2.8%±2.6%，1.9%±2.6%。6 家实验室采用直接比色法对氨氮质量浓度为 0.04~0.22 mg/L、0.22~0.40 mg/L、0.44~0.84 mg/L 的 3 种实际样品进行了加标回收测定，加标回收率分别为 96.0%~102%，93.6%~104%，94.6%~106%；加标回收率最终值分别为 99.8%±5.2%，99.6%±8.2%，100%±8.4%。

6 家实验室采用蒸馏后比色法分别对氨氮质量浓度为 1.33 mg/L±0.03 mg/L、2.74 mg/L±0.12 mg/L 的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为 0.0%~3.8%，0.0%~3.6%；相对误差最终值分别为 1.9%±4.4%，1.9%±2.8%。

6 家实验室采用蒸馏后比色法对氨氮质量浓度为 0.22~2.36 mg/L、1.71~5.32 mg/L、2.24~8.05 mg/L 的 3 种实际样品进行了加标测定，加标回收率分别为 95.0%~106%，95.9%~107%，96.8%~103%；加标回收率最终值分别为 102%±9.2%，99.6%±8.4%，100%±4.8%。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每批样品须至少测定 2 个空白样品，空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

### 11.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数  $r \geq 0.995$ 。

每分析 10 个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定结果的相对偏差应  $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

### 11.3 精密度控制

每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当样品的氨氮质量浓度为 0.02~0.10 mg/L 时，平行样的允许相对偏差应  $\leq 20\%$ ；当氨氮质量浓度为 0.10~1.0 mg/L 时，平行样的允许相对偏差应  $\leq 15\%$ ；当氨氮浓度  $> 1.0$  mg/L 时，平行样的允许相对偏差应  $\leq 10\%$ 。

### 11.4 准确度控制

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 80%~120% 之间。

必要时，每批样品至少带一个已知浓度的质控样品，测试结果应在其给出的不确定度范围内。

## 12 注意事项

12.1 试剂和环境温度影响分析结果，冰箱贮存的试剂需放置到室温后再分析，分析过程中室温波动不超过  $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

12.2 为减小基线噪声，试剂应保持澄清，必要时，试剂应过滤；分析完毕后，应及时将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中，防尘防湿。

12.3 注意流路的清洁，每天分析完毕后所有流路需用纯水清洗 30 min。每周用清洗溶液（5.29）冲洗 30 min，再用纯水冲洗 15 min。

12.4 当同批分析的样品浓度波动大时，可在样品与样品之间插入空白当试样分析，以减小高浓度样品对低浓度样品的影响。

12.5 不同型号的流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

中华人民共和国国家环境保护标准  
水质 氨氮的测定  
连续流动-水杨酸分光光度法  
HJ 665—2013

\*

中国环境出版社出版发行  
(100062 北京市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

\*

2014年1月第1版 开本 880×1230 1/16

2014年1月第1次印刷 印张 1

字数 40千字

统一书号: 135111·293

定价: 16.00元

\*



135111293