

### 第一篇 纳氏试剂比色法

#### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了用纳氏试剂比色法测定城市污水中的氨氮。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中氨氮的测定。

##### 1.1 测定范围

本方法测定氨氮浓度范围以氮计为 0.050~0.30 mg/L。

##### 1.2 干扰

酮、醛、醇、胺等有机物可产生浊度或颜色,使结果偏高。

#### 2 方法原理

氨氮是指以游离态的氨或铵离子形式存在的氮。氨氮与纳氏试剂反应生成黄棕色的络合物,在 400~500 nm 波长范围内与光吸收成正比,可用分光光度法进行测定。

#### 3 试剂和材料

均使用分析纯试剂及无氨蒸馏水。

##### 3.1 无氨蒸馏水

在每升蒸馏水中加 0.1 mL 浓硫酸进行重蒸馏。或用离子交换法,蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱来制取。无氨水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内,每升中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂(氢型),以利保存。

##### 3.2 硫酸铝溶液

称取 18 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水。

##### 3.3 50%(m/V)氢氧化钠溶液

称取 25 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 50 mL 水中。

##### 3.4 酒石酸钾钠溶液

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 100 mL 水中,加热煮沸驱氨,待冷却后用水稀释至 100 mL。

##### 3.5 纳氏试剂

称取 80 g 氢氧化钾(KOH),溶于 60 mL 水中。

称取 20 g 碘化钾(KI)溶于 60 mL 水中。

称取 8.7 g 氯化汞( $\text{HgCl}_2$ ),加热溶于 125 mL 水中,然后趁热将该溶液缓慢地加到碘化钾溶液中,边加边搅拌,直到红色沉淀不再溶解为止。

在搅拌下,将冷却的氢氧化钾溶液缓慢地加到上述混合液中,并稀释至 400 mL,于暗处静置 24 h;

中华人民共和国建设部 1999-06-04 批准

1999-06-04 实施

倾出上清液,贮于棕色瓶内,用橡皮塞塞紧,存放在暗处,此试剂至少稳定一个月。

### 3.6 磷酸盐缓冲溶液

称取 7.15 g 无水磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )及 45.08 g 磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )溶于 500 mL 水中。

### 3.7 2%(m/V)硼酸溶液

称取 20 g 硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),溶于 1 000 mL 水中。

### 3.8 氨氮贮备溶液:1 000 mg/L

称取  $3.819 \pm 0.004$  g 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,在  $100 \sim 105^\circ\text{C}$  干燥 2 h),溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线。此溶液可稳定一个月以上。

### 3.9 氨氮标准溶液:10 mg/L

吸取 10.00 mL 氨氮贮备溶液(3.8)于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,用时现配。

## 4 仪器

4.1 500 mL 全玻璃蒸馏器。

4.2 分光光度计。

## 5 样品

样品采集后应尽快分析,如不能及时分析,每升样品中应加 1 mL 浓硫酸,并在  $4^\circ\text{C}$  下贮存,用酸保存的样品,测定时用氢氧化钠将 pH 值调至 7 左右。

## 6 分析步骤

### 6.1 空白试验

用 50 mL 无氨蒸馏水,按 6.2 和 6.3.1 进行操作。用所得吸光度查得空白值,若空白值超出置信区间时应检查原因。(空白值置信区间的确定见附录 B。)

### 6.2 预处理

6.2.1 取 100 mL 样品,加入 1 mL 硫酸铝溶液(3.2)及 2~3 滴氢氧化钠溶液(3.3)调节 pH 约为 10.5,经混匀沉淀后,上清液用于测定。

6.2.2 若采用上述方法(6.2.1)后,样品仍浑浊或有颜色,影响直接比色测定,应采用蒸馏法预处理,取 50 mL 样品,用氢氧化钠(1 mol/L)或硫酸(1 mol/L)调至中性,然后加入 10 mL 磷酸盐缓冲溶液(3.6)进行蒸馏。用 5 mL 硼酸溶液(3.7)吸收,收集 50 mL 馏出液进行测定。

### 6.3 测定

6.3.1 取适量经(6.2)处理后的样品作为试料,转入 50 mL 比色管,不到 50 mL 定容到 50 mL,浓度稍大时可进行稀释,使氨氮含量控制在测定的线性范围内,加入 0.5 mL 酒石酸钾钠溶液(3.4),摇匀,再加 1 mL 纳氏试剂(3.5),摇匀,放置 10 min 后,在 420 nm 波长处,用 20 mm 比色皿,以水作参比,测定吸光度。

### 6.3.2 确定氨氮含量

将试料吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作曲线上查得氨氮含量。

### 6.4 工作曲线的绘制

在 8 个 50 mL 的比色管中,分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.00 mL 氨氮的标准溶液(3.9),再稀释至标线,以下按 6.2.1 或 6.2.2 和 6.3.1 操作。

从测得的吸光度减去零标准的吸光度,然后绘制吸光度对氨氮含量的工作曲线。

## 7 分析结果的表述

氨氮的浓度  $c_N$  (mg/L), 用下式计算:

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $m$ ——从工作曲线上查得的氨氮含量, mg;

$V$ ——测定时试料的体积, mL。

## 8 精密度

将氯化铵溶液加入生活污水中, 测其加标回收率。沉淀后用纳氏比色法, 测定 30 次, 回收率为 95%~106%, 相对标准偏差为 3.23%, 蒸馏预处理后用纳氏比色法测定 16 次, 加标回收率为 93%~106%, 相对标准偏差为 4.11%。

## 第二篇 容量法

## 9 主题内容与适用范围

本标准规定了用容量法测定城市污水中的氨氮。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中氨氮的测定。

本方法测定氨氮的检测限为 0.2 mg/L。

## 10 方法原理

样品经磷酸盐缓冲液调节后进行蒸馏, 蒸馏释放出的氨用硼酸溶液吸收, 再以甲基红亚甲蓝混合溶液作指示剂, 用标准硫酸溶液滴定。

## 11 试剂

均用分析纯试剂和无氨蒸馏水。

### 11.1 硫酸标准滴定液 $c(1/2H_2SO_4)=0.1\text{ mol/L}$ 。

稀释浓硫酸用碳酸钠进行标定(见附录 A)。

### 11.2 硫酸标准滴定液 $c(1/2H_2SO_4)=0.02\text{ mol/L}$ 。

稀释硫酸标准滴定液(11.1)使用。

### 11.3 混合指示剂

称取 0.1 g 甲基红及 0.05 g 亚甲蓝, 溶于 100 mL 乙醇中。

### 11.4 碳酸钠

## 12 分析步骤

### 12.1 空白试验

用 250 mL 水代替样品, 按 12.3~12.4 操作。

### 12.2 试料

如果已知样品中氨氮的大致含量, 可按下表选择试料体积。

表 1

氨 氮 浓 度 (mg/L)	试 料 体 积 (mL)	氨 氮 浓 度 (mg/L)	试 料 体 积 (mL)
<10	250	20~50	50
10~20	100	50~100	25

### 12.3 蒸馏

量取试料于 500 mL 蒸馏瓶中,如果溶液非中性,可用氢氧化钠(1 mol/L)和硫酸(1 mol/L)调节至中性,然后加水至 300 mL,放入玻璃珠数粒,加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液(3.6)。吸收瓶内加入 50 mL 硼酸溶液(3.7)并滴加 2 滴混合指示剂(11.3)。导液管插到吸收液液面下。加热蒸馏,馏出液约 200 mL 时停止蒸馏。

### 12.4 滴定

用硫酸标准滴定液(11.2)或(11.1)滴定吸收液,滴到溶液由绿色刚转至紫色为止。紫色的深浅与滴定空白作对照。

## 13 分析结果的表述

氨氮的含量  $c_N$ (mg/L)用下式计算:

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14.01 \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $V_0$ ——试料的体积, mL;

$V_1$ ——滴定试料时所消耗的硫酸标准滴定的体积, mL;

$V_2$ ——空白滴定时所消耗的硫酸标准滴定液的体积, mL;

$c$ ——硫酸的标准浓度, mol/L;

14.01——氮原子的摩尔质量, g/mol。

## 附录 A

## 硫酸标准滴定液的配制和标定

(补充件)

浓度:  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$ 。

配制: 每升水中加入 2.8 mL 浓硫酸。

标定: 在锥形瓶中用 50 mL 水溶解约 0.1 g 精确至 0.002 g 经 180℃ 烘干 1 h 的无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (11.4), 摇匀, 加入 3~4 滴甲基橙指示剂。在 25 mL 滴定管中加入待标定的硫酸溶液, 用该溶液滴定锥形瓶中的碳酸钠溶液, 直至溶液由黄色转至橙红色为止, 记下读数。同时用 50 mL 水做空白。

被标定的硫酸浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{53 \times (V_1 - V_0)}$$

式中:  $m$ ——无水碳酸钠的质量, g;

$V_1$ ——滴定无水碳酸钠溶液时所消耗硫酸的体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白时所消耗硫酸的体积, mL;

53——1 mol 无水碳酸钠 ( $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 的质量, g/mol。

## 附录 B

## 纳氏比色法空白值的估算和控制

(补充件)

为了保证测定浓度接近检出限时的结果, 必须控制空白值。按照分析步骤(6)要求, 每天测定两个空白试验平行样, 共测五天。用测得的 10 个空白试验值, 计算出标准偏差, 然后用下列公式计算出置信区间 ( $C_1$ ):

$$C_1 = x \pm s \cdot t/n^{1/2}$$

式中:  $x$ ——空白值的平均值;

$s$ ——标准偏差;

$n$ ——测定次数;

$t$ ——根据置信水平与自由度  $f$  由  $t$  分布的双侧分位数  $t_\alpha$  表可查化学工业出版社出版的《环境水质监测质量保证手册》(一般置信水平取 95% 即  $\alpha$  即 0.05,  $f=n-1$ )。

在测定样品时, 同时做空白试验, 其结果应在置信区间  $C_1$  以内, 如果结果明显大于  $x+s \cdot t/n^{1/2}$  则应检查所用试剂, 试验用水, 器量及容器的沾污情况, 淘汰含氮量太高的试剂, 如果空白值超出上限(或显著低于  $x-s \cdot t/n^{1/2}$ ) 则应重新确定置信区间并推算出检出限。

## 附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人李允中、刘卫国。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。