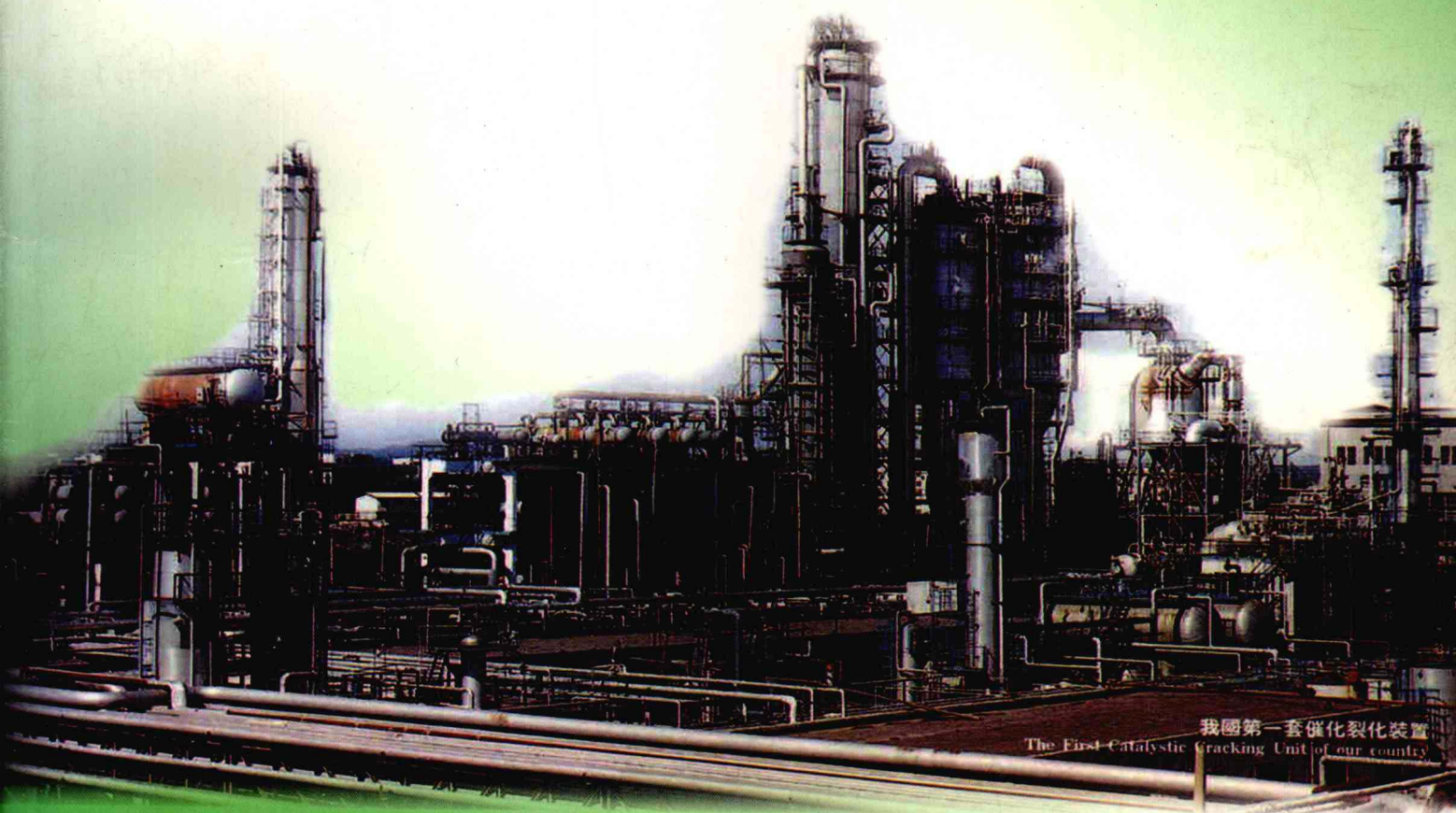




中国石油

环境监测分析方法汇编

(2005)



中国石油抚顺石化公司质量安全环保处汇编

前 言

为了进一步规范抚顺石化公司环保监测分析方法，为环境监测分析提供标准的方法，我们对各直属企业在用的环境监测分析方法进行了整理汇编，形成《环境监测分析方法汇编》。本套汇编内容包括 21 个水质监测分析方法、3 个废气监测分析方法、7 个空气质量分析方法和 1 个噪声测量四大部分。

本套《环境监测分析方法汇编》主要收集了以下标准和分析方法的内容：现行在用的国家标准和《大气污染源中氮氧化物、二氧化硫、颗粒物的测定固定污染源排气中的颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）标准中的部分内容；以及国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会编制《水和废水监测分析方法（第四版）》中“硫化物测定碘量法”、“铁的测定邻菲罗啉分光光度法”；国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会编制《空气和废气监测分析方法（第四版）》中“乙烯含量的测定气相色谱法”、“硫化氢含量的测定亚甲基蓝分光光度法”。同时将抚顺石化公司烟尘测定操作规程、烟道气测定操作规程一并纳入汇编中。

本套汇编由抚顺石化公司质量安全环保处统一组织完成。在汇编过程中得到了各直属企业的大力支持，在此表示感谢！

由于时间和水平有限，不当之处，恳请批评指正。

抚顺石化公司质量安全环保处

二 00 五年六月

目 录

第一篇 水质监测分析方法

水质 PH 值的测定 玻璃电极法 (GB 6920-86)	1
水质 铵的测定 蒸馏滴定法 (GB 7478-87)	6
水质 铵的测定 纳氏试剂比色法 (GB 7479-87)	10
水质 氯化物的测定 离子选择电极法 (GB 7484-87)	15
水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定 (GB 7486-87)	20
水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定 (GB 7487-87)	29
水质 五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定 稀释接种法 (GB 7488-87)	37
水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法 (GB 7490-87)	42
水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法 (GB 7491-87)	50
水质 高锰酸盐指数的测定 (GB 11892-89)	53
水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法 (GB 11893-89)	57
水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法 (GB 11896-89)	61
水质 悬浮物的测定 重量法 (GB 11901-89)	65
水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 (GB 11914-89)	67
水质 浊度的测定 (GB 13200-91)	71
水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法 (GB/T 16488-1996)	74
水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法 (GB/T 16489-1996)	82
水质 硫化物的测定 直接显色分光光度法 (GB/T 17133-1997)	87
水质 硫化物的测定 碘量法 (水和废水监测分析方法第四版)	92
水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银 (GB 7485-87)	95
水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法 (水和废水监测分析方法第四版)	100

第二篇 废气监测分析方法

硫酸浓缩尾气硫酸雾的测定 铬酸钡比色法 (GB 4920-85)	102
锅炉烟尘测试方法 (GB 5468-91)	105
大气污染源中氮氧化物、二氧化硫、颗粒物的测定 固定污染源排气中的颗粒物测定与气态污染物采样方法 (GB/T 16157-1996 采用部分)	112
烟尘测定操作规程 (TH-880III型微电脑烟尘平行采样仪)	116
烟尘测定操作规程 (TH-8810IV 型微电脑烟尘平行采样仪)	120
烟道气的测定操作规程 (TH-990 型智能烟气分析仪)	123

第三篇 空气质量监测分析方法

空气质量 一氧化碳的测定 非分散红外法 (GB 9801-88)	125
环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 (GB/T 15262-94)	127
环境空气 乙烯含量的测定 气相色谱法 (空气和废气监测分析方法第四版)	133
环境空气 总烃的测定 气相色谱法 (GB/T 15263-94)	135
环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法 (GB/T 15432-1995)	141
环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法 (GB/T 15436-1995)	146
环境空气 硫化氢含量的测定 亚甲基蓝分光光度法 (空气和废气监测分析方法第四版)	154

第四篇 噪声测量

工业企业厂界噪声测量方法 (GB 12349-90)	157
----------------------------	-----

水质 pH值的测定 玻璃电极法

GB 6920—86

Water quality—Determination of
pH value—Glass electrode method

1 适用范围

1.1 本方法适用于饮用水、地面水及工业废水pH值的测定。

1.2 水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高含盐量均不干扰测定；但在pH小于1的强酸性溶液中，会有所谓酸误差，可按酸度测定；在pH大于10的碱性溶液中，因有大量钠离子存在，产生误差，使读数偏低，通常称为钠差。消除钠差的方法，除了使用特制的低钠差电极外，还可以选用与被测溶液的pH值相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校正。

温度影响电极的电位和水的电离平衡。须注意调节仪器的补偿装置与溶液的温度一致，并使被测样品与校正仪器用的标准缓冲溶液温度误差在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之内。

2 定义*

pH是从操作上定义的。对于溶液X，测出伽伐尼电池

参比电极|KC1浓溶液||溶液X|H₂|Pt

的电动势 E_x 。将未知pH(X)的溶液X换成标准pH溶液S，同样测出电池的电动势 E_s ，则

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_s - E_x) F / (RT \ln 10)$$

因此，所定义的pH是无量纲的量。

pH没有理论上的意义，其定义为一种实用定义。但是在物质的量浓度小于 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的稀薄水溶液有限范围，既非强酸性又非强碱性($2 < \text{pH} < 12$)时，则根据定义，有：

$$\text{pH} = -\log_{10} [c(\text{H}^+) \gamma / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})] \pm 0.02$$

式中 $c(\text{H})$ 代表氢离子H的物质的量浓度， γ 代表溶液中典型1-1价电解质的活度系数。

3 原理

pH值由测量电池的电动势而得。该电池通常由饱和甘汞电极为参比电极，玻璃电极为指示电极所组成。在 25°C ，溶液中每变化1个pH单位，电位差改变为59.16mV，据此在仪器上直接以pH的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

4 试剂

4.1 标准缓冲溶液（简称标准溶液）的配制方法

4.1.1 试剂和蒸馏水的质量

4.1.1.1 在分析中，除非另作说明，均要求使用分析纯或优级纯试剂。购买经中国计量科学研究院检定合格的袋装pH标准物质时，可参照说明书使用。

4.1.1.2 配制标准溶液所用的蒸馏水应符合下列要求：煮沸并冷却、电导率小于 $2 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

* 此定义引自GB 3100—3102—82《量和单位》第151页。

** 电导的单位是西（门子）（Siemens），用符号“S”表示， $1\text{S} = 1\Omega^{-1}$ 。

的蒸馏水，其pH以6.7~7.3之间为宜。

4.1.2 测量pH时，按水样呈酸性、中性和碱性三种可能，常配制以下三种标准溶液：

4.1.2.1 pH标准溶液甲（pH4.008，25℃）

称取先在110~130℃干燥2~3h的邻苯二甲酸氢钾（KHC₈H₄O₄）10.12g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.2 pH标准溶液乙（pH6.865，25℃）

分别称取先在110~130℃干燥2~3h的磷酸二氢钾（KH₂PO₄）3.388g和磷酸氢二钠（Na₂HPO₄）3.533g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.3 pH标准溶液丙（pH9.180，25℃）

为了使晶体具有一定的组成，应称取与饱和溴化钠（或氯化钠加蔗糖）溶液（室温）共同放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂（Na₂B₄O₇·10H₂O）3.80g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.2 当被测样品pH值过高或过低时，应参考表1配制与其pH值相近似的标准溶液校正仪器。

表1 pH标准溶液的制备*

标准溶液中溶质的质量摩尔浓度，mol/kg	25℃的pH	每1000ml 25℃水溶液所需药品重量
基本标准 酒石酸氢钾（25℃饱和）	3.557	6.4g KHC ₄ H ₄ O ₆ ①
0.05m 柠檬酸二氢钾	3.776	11.4g KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
0.05m 邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g KHC ₈ H ₄ O ₄
0.025m 磷酸二氢钾 0.025m 磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH ₂ PO ₄ 3.533g Na ₂ HPO ₄ ②③
0.008895m 磷酸二氢钾 + 0.03043m 磷酸氢二钠	7.413	1.170g KH ₂ PO ₄ 4.302g Na ₂ HPO ₄ ②③
0.01m 硼砂	9.180	3.80g Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O④
0.025m 碳酸氢钠 + 0.025m 碳酸钠	10.012	2.092g NaHCO ₃ + 2.640g Na ₂ CO ₃
辅助标准 0.05m 四草酸钾	1.679	12.61g K ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O④
氢氧化钙（25℃饱和）	12.454	1.5g Ca（OH） ₂ ①

注：① 大约溶解度。
② 在110~130℃烘2~3h。
③ 必须用新煮沸并冷却的蒸馏水（不含CO₂）配制。
④ 别名草酸三氢钾，使用前在54±3℃干燥4~5h。

引自美国《水和废水标准检验法》15版（中文译本）第374页，（1985）建筑工业出版社。

4.3 标准溶液的保存

4.3.1 标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

4.3.2 在室温条件下标准溶液一般以保存 1 ~ 2 个月为宜, 当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时, 不能继续使用。

4.3.3 在 4 °C 冰箱内存放, 且用过的标准溶液不允许再倒回去, 这样可延长使用期限。

4.4 标准溶液的 pH 值随温度变化而稍有差异。一些常用标准溶液的 pH (S) 值见表 2。

表 2 五种标准溶液的 pH (S) 值*

t, °C	A	B	C	D	E
0		4.003	6.984	7.534	9.464
5		3.999	6.961	7.500	9.395
10		3.998	6.923	7.472	9.332
15		3.999	6.900	7.448	9.276
20		4.002	6.881	7.429	9.225
25	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180
30	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139
35	3.549	4.024	6.844	7.389	9.102
38	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081
40	3.547	4.036	6.838	7.380	9.068
45	3.547	4.047	6.834	7.373	9.038
50	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011
55	3.554	4.075	6.834		8.985
60	3.560	4.091	6.836		8.962
70	3.580	4.126	6.845		8.921
80	3.609	4.164	6.859		8.885
90	3.650	4.205	6.877		8.850
95	3.674	4.227	6.886		8.833

这些标准溶液的组成是:

A: 酒石酸氢钾 (25 °C 饱和),

B: 邻苯二甲酸氢钾, 0.05 mol/kg,

C: 磷酸二氢钾, 0.025 mol/kg,

磷酸氢二钠, 0.025 mol/kg;

D: 磷酸二氢钾, 0.008695 mol/kg,

磷酸氢二钠, 0.03043 mol/kg;

E: 硼砂, 0.01 mol/kg。

这里溶剂是水。

5 仪器

5.1 酸度计或离子浓度计。常规检验使用的仪器, 至少应当精确到 0.1 pH 单位, pH 范围从 0 至 14。

* 此表引自《IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units》(1979) 第 31 页。

如有特殊需要，应使用精度更高的仪器。

5.2 玻璃电极与甘汞电极。

6 样品保存

最好现场测定。否则，应在采样后把样品保持在 0 ~ 4 ℃，并在采样后 6 h 之内进行测定。

7 步骤

7.1 仪器校准：操作程序按仪器使用说明书进行。先将水样与标准溶液调到同一温度，记录测定温度，并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上。

用标准溶液校正仪器，该标准溶液与水样 pH 相差不超过 2 个 pH 单位。从标准溶液中取出电极，彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准溶液中，其 pH 大约与第一个标准溶液相差 3 个 pH 单位，如果仪器响应的示值与第二个标准溶液的 pH (S) 值之差大于 0.1 pH 单位，就要检查仪器、电极或标准溶液是否存在问题。当三者均正常时，方可用于测定样品。

7.2 样品测定

测定样品时，先用蒸馏水认真冲洗电极，再用水样冲洗，然后将电极浸入样品中，小心摇动或进行搅拌使其均匀，静置，待读数稳定时记下 pH 值。

8 精密度(见表 3)

表 3

pH 范围	允许差, pH单位	
	重复性*	再现性**
6	± 0.1	± 0.3
6 ~ 9	± 0.1	± 0.2
9	± 0.2	± 0.5

9 注释

9.1 玻璃电极在使用前先放入蒸馏水中浸泡 24 h 以上。

9.2 测定 pH 时，玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中，并使其稍高于甘汞电极的陶瓷芯端，以免搅拌时碰坏。

9.3 必须注意玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极的内电极和陶瓷芯之间不得有气泡，以防断路。

9.4 甘汞电极中的饱和氯化钾溶液的液面必须高出汞体，在室温下应有少许氯化钾晶体存在，以保证氯化钾溶液的饱和，但须注意氯化钾晶体不可过多，以防止堵塞与被测溶液的通路。

* 根据一个试验室中对 pH 值在 2.21 ~ 13.23 范围内的生活饮用水 轻度、中度、重度污染的地面水及部分类型工业废水样品进行重复测定的结果而定。

** 根据北京地区 19 个试验室共使用 10 种不同型号的酸度计，4 种不同型号的电极用本法对 pH 值在 1.41 ~ 11.66 范围内的 7 个人工合成水样及 1 个地面水样的测定结果而定。

9.5 测定pH时,为减少空气和水样中二氧化碳的溶入或挥发,在测水样之前,不应提前打开水样瓶。

9.6 玻璃电极表面受到污染时,需进行处理。如果系附着无机盐结垢,可用温稀盐酸溶解;对钙镁等难溶性结垢,可用EDTA二钠溶液溶解;沾有油污时,可由丙酮清洗。电极按上述方法处理后,应在蒸馏水中浸泡一昼夜再使用。注意忌用无水乙醇、脱水性洗涤剂处理电极。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 取样日期、时间和地点;
- b. 样品的保存方法;
- c. 测定样品的日期和时间;
- d. 测定时样品的温度;
- e. 测定的结果 (pH值应取最接近于0.1pH单位,如有特殊要求时,可根据需要及仪器的精确度确定结果的有效数字位数)
- f. 其他需说明的情况。

附加说明:

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人董淑英。

本标准由国家环境保护局负责解释。

水质 铵的测定 蒸馏和滴定法

Water quality —Determination of ammonium—
Distillation and titration method

1 适用范围

本方法适用于饮用水及废水中铵的测定。

采用10ml试份,可测定试份中铵氮含量高达10mg,相当于样品浓度高达1000mg/L。

1.1 最低检出浓度

使用250ml试份,实际测定的(自由度为4)最低检出浓度为含氮0.2mg/L。

1.2 灵敏度

使用100ml试份,1.0ml 0.02mol/L的盐酸相当于含氮2.8mg/L。

1.3 干扰

尿素可能是主要干扰,它在规定条件下以氨馏出,从而引起结果偏高,挥发性胺类也引起干扰,它们会被馏出并在滴定时与酸反应,因而使结果偏高。氯化样品中存在的氯胺亦会以这种方式被测定。

2 原理

调节试份的pH在6.0~7.4的范围内,加入氧化镁使呈微碱性,蒸馏释出的氨被接收瓶中的硼酸溶液吸收。以甲基红-亚甲蓝为指示剂,用酸标准溶液滴定馏出液中的铵。

3 试剂

分析中仅使用公认的分析纯试剂及按3.1叙述制备的水。

3.1 水:无氨,用下述方法之一制备。

3.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱,将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加10g同样的树脂,以利于保存。

3.1.2 蒸馏法

在1000ml的蒸馏水中,加0.1ml硫酸($\rho=1.84\text{g/ml}$),在全玻璃蒸馏器中重蒸馏,弃去前50ml馏出液,然后将约800ml馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加10g强酸性阳离子交换树脂(氢型)。

3.2 盐酸(HCl); $\rho=1.18\text{g/ml}$ 。

3.3 盐酸标准滴定液:相当于0.10mol/L。

稀释盐酸(3.2)制备此溶液,用常规分析操作进行标定。

3.4 盐酸标准滴定液:相当于0.02mol/L。

稀释盐酸(3.2)制备此溶液。用常规分析操作进行标定,或将盐酸标准滴定液(3.3)稀释使用。

3.5 1%(V/V)盐酸溶液。

将10ml盐酸(3.2)用水稀释到1000ml。

3.6 1 mol/L 氢氧化钠溶液。

将40g氢氧化钠(NaOH)溶于约500ml水中,冷至室温,稀释至1000ml。

3.7 轻质氧化镁:不含碳酸盐。

在500℃下加热氧化镁,以除去碳酸盐。

3.8 硼酸-指示剂溶液。

3.8.1 将0.5g水溶性甲基红(methyl red)溶于约800ml水中,稀释至1000ml。

3.8.2 将1.5g亚甲蓝(methylene blue)溶于约800ml水中,稀释至1000ml。

3.8.3 将20g硼酸(H_3BO_3)溶于温水,冷至室温,加入10ml甲基红指示剂溶液(3.8.1)和2ml亚甲蓝指示剂溶液(3.8.2),稀释至1000ml。

3.9 溴百里酚蓝(bromthymol blue)指示液。

将0.5g溴百里酚蓝溶于水,稀释至1000ml。

3.10 防爆沸颗粒。

3.11 防沫剂:如石蜡碎片。

4 仪器

常用实验室仪器及:

蒸馏器:由一个500~800ml的蒸馏烧瓶及防喷头和一个垂直放置的冷凝管组装而成。冷凝管末端可连接一适当长度的滴管,使出口尖端浸入吸收液液面下约2cm。

蒸馏器清洗:向蒸馏烧瓶中加入350ml水,加2粒防爆沸颗粒(3.10),装好仪器,蒸馏到至少收集了100ml水,将馏出液及瓶内残留液弃去。

5 采样和样品

实验室样品应收集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内,要尽快分析,否则应在2~5℃下存放,或用硫酸($\rho = 1.84g/ml$)将样品酸化,使其pH < 2。应注意防止酸化样品吸收空气中的氨而被污染。

6 步骤

6.1 试份体积的选择

如果已知样品中大约的铵含量,可按表1选择试份体积。

表 1

铵 浓 度 c_N mg/L	试 份 体 积 ml
< 10	250
10 ~ 20	100
20 ~ 50	60
50 ~ 100	25

注:滴定使用的试份体积是盐酸标准滴定液(3.3)。

6.2 测定

6.2.1 取50ml硼酸-指示剂溶液(3.8),放入蒸馏器的接收瓶内,确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。量取选定体积的试份(6.1),放入蒸馏烧瓶内。

注:如果试份中存在余氯,应加入几粒结晶硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$ 或 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)除去它。

加几滴溴百里酚蓝指示液(3.9),必要时,用氢氧化钠溶液(3.6)或盐酸溶液(3.5)调整pH在6.0(指示剂呈黄色)~7.4(指示剂呈蓝色)之间,然后加水,使蒸馏烧瓶中液体的总体积约为350ml。向蒸馏烧瓶中加入0.25g轻质氧化镁(3.7)及少许防爆沸颗粒(3.10)[对一些工业废水样品,必要时

加入防沫剂 (3.11)] , 立即将蒸馏烧瓶与冷凝管接好。

6.2.2 加热蒸馏器, 使馏出液的收集速度约为10ml/min, 收集到约200ml时停止蒸馏。

6.2.3 用盐酸标准滴定液 (3.4) 滴定馏出液到紫色终点, 记录下用量。

注: ① 滴定由含铵量高的样品所得到的馏出液时, 可能要用盐酸标准滴定液 (3.3) 。

② 氨只要被蒸馏至接收瓶, 就可以滴定它。如果氨的蒸出速度很慢, 表明可能存在干扰物质, 它们在缓慢水解产生氨。

6.3 空白试验

按6.2的步骤进行空白试验, 但用250ml水代替试份。

7 结果的表示

7.1 计算方法

铵氮含量 c_N (mg/L) 用下式计算:

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14.01 \times 1000$$

式中: V_0 ——试份 (6.1) 的体积, ml;

V_1 ——试份滴定所消耗的盐酸标准滴定液体积, ml;

V_2 ——空白试验 (6.3) 滴定所消耗的盐酸标准滴定液体积, ml;

c ——滴定用的盐酸精确浓度, mol/L;

14.01——氮的原子量, g/mol。

结果可以表示为氮的质量浓度 c_N 、氨的质量浓度 c_{NH_3} 或铵离子的质量浓度 $c_{NH_4^+}$, 单位以mg/L表示, 或表示为铵离子的摩尔浓度 $c(NH_4^+)$, 单位以 $\mu\text{mol/L}$ 表示。相应的换算系数可查表2。

表 2

	c_N mg/L	c_{NH_3} mg/L	$c_{NH_4^+}$ mg/L	$c(NH_4^+)$ $\mu\text{mol/L}$
$c_N = 1 \text{ mg/L}$	1	1.216	1.288	71.4
$c_{NH_3} = 1 \text{ mg/L}$	0.823	1	1.059	58.7
$c_{NH_4^+} = 1 \text{ mg/L}$	0.777	0.944	1	55.4
$c(NH_4^+) = 1 \mu\text{mol/L}$	0.014	0.017	0.018	1

例如:

铵离子浓度 $c_{NH_4^+}$ 为 1 mg/L, 相当于氮浓度 c_N 为 0.777 mg/L。

7.2 再现性

测定的再现性标准偏差如表3所示。

表 3 *

样 品	铵含量 c_N mg/L	试份体积 ml	标准偏差 mg/L	自 由 度
标准溶液	4.0	250	0.23	10
标准溶液	40	250	0.56	11
澄清的污水	35	100	0.70	16
污水厂出水	1.8	25	0.16	11

* 资料来自英国。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由江苏省环境监测站负责起草。

本标准主要起草人陆文兰。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 铵的测定 纳氏试剂比色法

UDC 614.777

543.432

GB 7479-87

Water quality—Determination of ammonium—
Nessler's reagent colorimetric method

1 适用范围

1.1 本标准适用于生活饮用水、地面水和废水。

1.2 样品中含有悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物时，会产生干扰，含有此类物质时，要作适当的预处理，以消除对测定的影响。

1.3 范围

最大试份体积为50ml时，铵氮浓度 c_N 可达2mg/L。

1.4 最低检出浓度

1.4.1 目视法

试份体积为50ml时，最低检出浓度为0.02mg/L。

1.4.2 分光光度法

试份体积为50ml，使用光程长为10mm比色皿时，最低检出浓度为0.05mg/L。

1.5 灵敏度

使用50ml试份，光程长为10mm比色皿， $c_N = 1.0\text{mg/L}$ ，给出的吸光度约为0.2个单位。

2 原理

以游离态的氨或铵离子等形式存在的铵氮与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物的色度与铵氮的含量成正比，可用目视比色或者用分光光度法测定。

3 试剂

分析中只使用公认的分析纯试剂和按3.1制备的水。

3.1 水：无氨，按下述方法之一制备。

3.1.1 离子交换法

将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶中。每升流出液中加入10g同类树脂，以利保存。

3.1.2 蒸馏法

在1000ml蒸馏水中，加入0.1ml硫酸（ $\rho = 1.84\text{g/ml}$ ），并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏。弃去前50ml馏出液，然后将约800ml馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶中。每升收集的馏出液中加入10g强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

3.2 纳氏试剂。

3.2.1 二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾（ $\text{HgCl}_2 - \text{KI} - \text{KOH}$ ）。

称取15g氢氧化钾（ KOH ），溶于50ml水中，冷至室温。

称取5g碘化钾（ KI ），溶于10ml水中，在搅拌下，将2.5g二氯化汞（ HgCl_2 ）粉末分次少量加

入于碘化钾溶液中,直到溶液呈深黄色或出现微米红色沉淀溶解缓慢时,充分搅拌混和,并改为滴加二氯化汞饱和溶液,当出现少量朱红色沉淀不再溶解时,停止滴加。

在搅拌下,将冷的氢氧化钾溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中,并稀释至100ml,于暗处静置24h,倾出上清液,贮于棕色瓶中,用橡皮塞塞紧。存放暗处,此试剂至少可稳定一个月。

3.2.2 碘化汞-碘化钾-氢氧化钠 ($\text{HgI}_2 - \text{KI} - \text{NaOH}$)。

称取16g氢氧化钠 (NaOH),溶于50ml水中,冷至室温。

称取7g碘化钾 (KI)和10g碘化汞 (HgI_2),溶于水中,然后将此溶液在搅拌下,缓慢地加入到氢氧化钠溶液中,并稀释至100ml。贮于棕色瓶内,用橡皮塞塞紧。于暗处存放,有效期可达一年。

3.3 酒石酸钾钠溶液

称取50g酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),溶于100ml水中,加热煮沸,以驱除氨,充分冷却后稀释至100ml。

3.4 铵氮标准溶液: $c_N = 1000\mu\text{g/ml}$ 。

称取 $3.819 \pm 0.004\text{g}$ 氯化铵 (NH_4Cl ,在 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 干燥2h),溶于水中,移入1000ml容量瓶中,稀释至刻度。

3.5 铵氮标准溶液: $c_N = 10\mu\text{g/ml}$ 。

吸取10.00ml铵氮标准溶液(3.4)于1000ml容量瓶中,稀释至刻度。临用前配制。

3.6 10% (m/V) 硫酸锌溶液。

称取10g硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),溶于水中,稀释至100ml。

3.7 25% (m/V) 氢氧化钠溶液。

称取25g氢氧化钠 (NaOH),溶于水中;冷至室温,稀释至100ml。

3.8 0.35% (m/V) 硫代硫酸钠溶液。

称取3.5g硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于水,再稀释至1000ml。

3.9 淀粉-碘化钾试纸。

称取1.5g可溶性淀粉于烧杯中,用少量水调成糊状,加入200ml沸水,搅拌混匀放冷。加0.5g碘化钾 (KI)和0.5g碳酸钠 (Na_2CO_3),用水稀释至250ml。将滤纸条浸渍后,取出凉干,装棕色瓶中密封保存。

4 仪器

常用实验室仪器及分光光度计。

5 采样及样品

5.1 实验室样品

实验室样品采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内,应尽快分析,不然要在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下存放,用硫酸 ($\rho = 1.84\text{g/ml}$)将样品酸化至 $\text{pH} < 2$ 亦有利于保存,但酸化样品会吸收空气中的氨而被污染,应注意防止。

5.2 试份

清洁样品可直接从中取50ml作为试份。

含有悬浮物或色度深的样品在预处理后(6.1),再从中取50ml(或取适量,稀释至50ml)作为试份。

6 步骤

6.1 预处理

样品中含有悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物时,对比色测定有干扰,处理方法如下:

6.1.1 除余氯

加入适量的硫代硫酸钠溶液 (3.8)，每0.5ml可除去0.25mg余氯。也可用淀粉—碘化钾试纸 (3.9) 检验是否除尽余氯。

6.1.2 凝聚沉淀

100ml样品中加入1ml硫酸锌溶液 (3.6) 和0.1~0.2ml氢氧化钠溶液 (3.7)，调节pH约为10.5，混匀，放置使之沉淀，倾取上清液作试份。必要时，用经水冲洗过的中速滤纸过滤，弃去初滤液20ml。

6.1.3 络合掩蔽

加入酒石酸钾钠溶液 (3.3)，可消除钙镁等金属离子的干扰。

6.1.4 蒸馏法

用凝聚沉淀和络合掩蔽后，样品仍浑浊和带色，则应采用蒸馏法 (见附录A)。

6.1.5 低pH下煮沸

蒸馏中，某些有机物很可能与氨同时被馏出，对测定仍有干扰，其中有些物质 (如甲醛) 可在比色前于低pH下采用煮沸而除之。

6.2 测定

取试份于50ml比色管中，加入1ml酒石酸钾钠溶液 (3.3)，摇匀，再加入纳氏试剂 1.5ml (3.2.1) 或1.0ml (3.2.2)，摇匀。放置10min后进行比色。若色度很低采用目视比色，一般在波长420nm下，用光程长10mm比色皿，以水作参比，测定试份的吸光度。

6.3 空白试验

用50ml水代替试份，按6.2进行处理。

注：此步骤只用于分光光度法。

6.4 校准

6.4.1 目视比色法

在6个50ml比色管中，分别加入0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00ml铵氮标准溶液 (3.5)，再加水至刻度，按6.2显色后进行目视比色。

6.4.2 分光光度法

在8个50ml比色管中，分别加入0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.00ml铵氮标准溶液 (3.5)，再加水至刻度。按6.2显色后进行分光光度测定。

将上面系列标准溶液测得的吸光度扣除试剂空白 (零浓度) 的吸光度，便得到校正吸光度，以校正吸光度为纵坐标，铵氮质量 m_N 为横坐标，绘制校准曲线。

7 结果的表示

7.1 目视比色法

将试份的色度与标准溶液 (6.4.1) 的色度比较后，得到试份中的铵氮质量 m_N ，除以试份的体积 V ，便可得到试份的铵氮含量 c_N (mg/L)。

7.2 分光光度法

7.2.1 计算方法

试份中铵氮吸光度 A_r 用式 (1) 计算：

$$A_r = A_s - A_b \quad (1)$$

式中： A_s ——试份测定 (6.2) 吸光度；

A_b ——空白试验 (6.3) 吸光度。

铵氮含量 c_N (mg/L) 用式 (2) 计算：

$$c_N = \frac{m_N}{V} \quad (2)$$

式中: m_N ——铵氮质量, μg , 由 A_r 值和相应比色皿光程的校准曲线 (6.4.2) 确定。

V ——试份体积, ml 。

7.2.2 精密度和准确度

重复性 r 和再现性 R 及回收率见下表。

样 品	铵氮浓度 c_N mg/L	精 密 度		准确度回收率 %
		重复性 r mg/L	再现性 R mg/L	
标 准 溶 液	1.47	0.024 *	0.066 *	95 ~ 105
	1.21	0.028 **	0.075 **	94 ~ 104

附录 A
样品的蒸馏预处理
(补充件)

A.1 试剂

所用的试剂为公认的分析纯试剂,所用的水应为无氨水。

A.1.1 硼酸 (H_3BO_3): 20g/L 溶液。

A.1.2 氢氧化钠 (NaOH): 40g/L 溶液。

A.1.3 轻质氧化镁 (MgO): 不含碳酸盐,在500℃下加热氧化镁,以除去碳酸盐。

A.1.4 盐酸 (HCl , $\rho=1.18g/ml$): 1mol/L 溶液。

A.1.5 防沫剂: 如石蜡碎片。

A.1.6 溴百里酚蓝 (bromthymol blue): 0.5g/L 指示液。

A.2 仪器

常用实验室仪器及:

蒸馏器: 由一个500~800ml的蒸馏烧瓶及防喷头和一个垂直放置的冷凝管组装而成。冷凝管末端可连接一适当长度的滴管,使出口尖端浸入吸收液液面下约2cm。

蒸馏器清洗: 向蒸馏烧瓶中加入350ml水,加几粒防爆沸颗粒,装好仪器,蒸馏到至少收集100ml水时,将馏出液及瓶内残留液弃去。

A.3 蒸馏操作

将50ml硼酸溶液 (A.1.1) 移入接收瓶内,确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。

量取300ml样品,移入蒸馏烧瓶中,加几滴溴百里酚蓝指示液 (A.1.6),必要时,用氢氧化钠溶液 (A.1.2) 或盐酸溶液 (A.1.4) 调整pH至6.0 (指示剂呈黄色)~7.4 (指示剂呈蓝色) 之间,加水使总体积约为350ml。向蒸馏烧瓶中加入0.25g 轻质氧化镁 (A.1.3) 及少许防爆沸颗粒 [对一些工业废水样品,必要时,加入防沫剂 (A.1.5)], 立即将蒸馏烧瓶与冷凝管连接好。

加热蒸馏,使馏出液速率约为10ml/min,待馏出液约为200ml时,停止蒸馏。

将馏出液定容至原体积 (300ml)。

注: 分取试份供纳氏试剂比色测定时,应先用氢氧化钠溶液 (A.1.2) 调节至中性。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由江苏省环境监测站负责起草。

本标准主要起草人陆文兰。

本标准由中国环境监测总站负责解释。