

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 537-2009

代替 GB 7478-87

水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法

Water quality—Determination of ammonia nitrogen—

Distillation-neutralization titration

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-12-31 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰及消除.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	3
9 准确度和精密度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	4

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，规范水中氨氮的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的蒸馏-中和滴定法。

本标准是对《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》(GB7478-87)的修订。

本标准首次发布于1987年，原标准起草单位是江苏省环境监测站。本次为首次修订。

本次修订的主要内容如下：

——修改了标准的名称，由《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》修改为《水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》

——在适用范围中，取消了灵敏度；明确了方法检出限。

——增加了盐酸标准溶液的标定方法。

——修改了混合指示剂的配制方法。

——取消了各种形态氮的质量浓度的换算系数表。

——增加了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1987年3月14日批准、发布的国家环境保护标准《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》(GB7478-87)废止。

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：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部2009年12月31日批准。

本标准自2010年4月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的蒸馏-中和滴定法。

本标准适用于生活污水和工业废水中氨氮的测定。

当试样体积为 250mL 时,方法的检出限为 0.2mg/L,测定下限为 0.8 mg/L(均以 N 计)。

2 方法原理

调节水样的 pH 值在 6.0~7.4 之间,加入轻质氧化镁使呈微碱性,蒸馏释出的氨用硼酸溶液吸收。以甲基红-亚甲蓝为指示剂,用盐酸标准溶液滴定馏出液中的氨氮(以 N 计)。

3 干扰及消除

在本标准规定的条件下可以蒸馏出来的能够与酸反应的物质均干扰测定。例如:尿素、挥发性胺和氯化样品中的氯胺等。

4 试剂和材料

除非另有说明,分析时所用试剂均使用符合国家标准和分析纯化学试剂,实验用水为按 4.1 制备的水,使用经过检定的容量器皿和量器。

4.1 无氨水,在无氨环境中用下述方法之一制备(无氨水的检查见 10.1)。

4.1.1 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塞的玻璃瓶内。每升流出液加 10g 同样的树脂,以利于保存。

4.1.2 蒸馏法

在 1000mL 的蒸馏水中,加 0.1mL 硫酸(4.2),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)。

4.1.3 纯水器法

用市售纯水器直接制备。

4.2 硫酸, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/mL}$ 。

4.3 盐酸, $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。

4.4 无水乙醇, $\rho=0.79\text{g/mL}$ 。

4.5 无水碳酸钠 (Na_2CO_3), 基准试剂。

4.6 轻质氧化镁 (MgO), 不含碳酸盐。

在 500°C 下加热, 以除去碳酸盐。

4.7 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$ 。

将 20g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于约 200mL 水中, 冷至室温, 稀释至 500mL。

4.8 硫酸溶液, $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$ 。

量取 2.7mL 硫酸 (4.2) 缓慢加入 100mL 水中。

4.9 硼酸 (H_3BO_3) 吸收液, $\rho = 20\text{g/L}$ 。

称取 20g 硼酸溶于水, 稀释至 1000mL。

4.10 甲基红指示液, $\rho = 0.5\text{g/L}$ 。

称取 50mg 甲基红溶于 100mL 乙醇 (4.4) 中。

4.11 溴百里酚蓝 (bromthymol blue) 指示剂, $\rho = 1\text{g/L}$ 。

称取 0.10g 溴百里酚蓝溶于 50mL 水中, 加入 20mL 乙醇 (4.4), 用水稀释至 100mL。

4.12 混合指示剂

称取 200mg 甲基红溶于 100mL 乙醇 (4.4) 中; 另称取 100mg 亚甲蓝溶于 100mL 乙醇 (4.4) 中。

取两份甲基红溶液与一份亚甲蓝溶液混合备用, 此溶液可稳定一个月。

4.13 碳酸钠标准溶液, $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0200\text{mol/L}$ 。

称取经 180°C 干燥 2h 的无水碳酸钠 (4.5) 0.5300g, 溶于新煮沸放冷的水中, 移入 500mL 容量瓶中, 稀释至标线。

4.14 盐酸标准滴定溶液, $c(\text{HCl}) = 0.02\text{mol/L}$ 。

取 1.7mL 盐酸 (4.3) 于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

标定方法: 移取 25.00mL 碳酸钠标准溶液 (4.13) 于 150mL 锥形瓶中, 加 25mL 水, 加 1 滴甲基红指示液 (4.10), 用盐酸标准溶液 (4.14) 滴定至淡红色为止。记录消耗的体积。用公式 (1) 计算盐酸溶液 (4.14) 的浓度:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中: c ——盐酸标准滴定溶液 (4.14) 的浓度, mol/L;

c_1 ——碳酸钠标准溶液 (4.13) 的浓度, mol/L;

V_1 ——碳酸钠标准溶液（4.13）的体积，mL；

V_2 ——盐酸标准滴定溶液（4.14）的体积，mL。

4.15 玻璃珠

4.16 防沫剂，如石蜡碎片。

5 仪器和设备

5.1 氨氮蒸馏装置：由 500mL 凯式烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成，冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管，使出口尖端浸入吸收液液面下。亦可使用蒸馏烧瓶。

5.2 酸式滴定管：50mL。

6 样品

6.1 样品保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，要尽快分析。如需保存，应加硫酸使水样酸化至 $\text{pH} < 2$ ， $2^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 下可保存 7 天。

6.2 样品预蒸馏

将 50mL 硼酸吸收液（4.9）移入接收瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250mL 水样（如氨氮含量高，可适当少取水样，加水至 250mL）移入烧瓶中，加 2 滴溴百里酚蓝指示剂（4.11），必要时，用氢氧化钠溶液（4.7）或硫酸溶液（4.8）调整 pH 至 6.0（指示剂呈黄色） \sim 7.4（指示剂呈蓝色）之间，加入 0.25g 轻质氧化镁（4.6）及数粒玻璃珠，必要时加入防沫剂（4.16），立即连接氮球和冷凝管加热蒸馏，使馏出液速率约为 10mL/min，待馏出液达 200mL 时，停止蒸馏。

7 分析步骤

7.1 样品分析

将全部馏出液转移到锥形瓶中，加入 2 滴混合指示剂（4.12），用盐酸标准滴定溶液（4.14）滴定，至馏出液由绿色变成淡紫色为终点，并记录消耗的盐酸标准滴定溶液的体积 V_s 。

7.2 空白试验

用 250mL 水代替水样，按 6.2 步骤进行预蒸馏，按 7.1 步骤进行滴定，并记录消耗的盐酸标准滴定溶液的体积 V_b 。

8 结果计算

水样中氨氮的浓度用公式（2）计算：

$$\rho_{\text{N}} = \frac{V_s - V_b}{V} \times c \times 14.01 \times 1000 \quad (2)$$

式中： ρ_{N} ——水样中氨氮的浓度，以氮计，mg/L；

V ——试样的体积，mL；

V_s ——滴定试样所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积，mL；

V_b ——滴定空白所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积，mL；

c ——滴定用盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

14.01——氮的原子量，g/mol。

9 准确度和精密度

表 1 标准样品和实际样品的准确度和精密度

样品	氨氮含量 mg/L	重复性限 r mg/L	再现性限 R mg/L	相对误差 %
标样 1	2.76	0.106	0.146	0.73
标样 2	23.8	0.641	1.39	-0.42
地表水	6.60	0.109	0.515	-
生活污水	21.4	0.694	3.09	-

注：由 5 家实验室参加验证，每家实验室对每个样品重复测定次数均为 6 次。

10 质量保证和质量控制

10.1 无氨水的检查：用盐酸标准溶液（4.14）滴定 250mL 水，消耗盐酸标准溶液的体积不得大于 0.04mL。

10.2 蒸馏器清洗：向蒸馏烧瓶中加入 350mL 水，加数粒玻璃珠（4.15），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。

10.3 预蒸馏：在蒸馏刚开始时氨气蒸出速度较快，加热不能过快，否则造成水样暴沸、馏出液温度升高、氨吸收不完全，馏出液速率应保持在 10mL/min 左右。如果水样中存在余氯，应再加入几粒结晶硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）去除。

10.4 标定盐酸标准滴定溶液时，至少平行滴定 3 次，平行滴定的最大允许偏差不大于 0.05 mL。