

F-HZ-HJ-SZ-0019

水质—铵的测定—水杨酸分光光度法

本方法等效采用 ISO7150/1—1984《水质—铵的测定—第一部分 手动分光光度法》。

本方法根据我国标准的格式对 ISO7150/1—1984 标准作了部分修改，删略了 ISO7150/1—1984 中第 11 章的《步骤的注解》和第 12 章的《实验报告》。

本方法与 ISO 7150/1—1984 标准技术上的差异为：

a. 本方法用次氯酸钠溶液代替 ISO7150/1—1984 标准中使用的 N，N'—二氯代—1，3，5—三氮杂苯—2，4，6(1H，3H，5H，)—三酮钠盐[N,N'-dichloro-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, strione, sodium salt, 又名二氯异三聚氰酸钠(sodium, dichloroisocyanurate)]作为显色剂之一。

b. 本方法用酒石酸钾钠代替 ISO 7150/1—1984 标准中的柠檬酸盐作为掩蔽剂。

c. 本方法采用的测量波长是 697nm, ISO 7150/1—1984 标准采用的测量波长则是 655nm。

d. 本方法的最大试份体积为 8mL。

1 范围

1.1 样品类型

本方法适用于分析饮用水及大部分原水和废水；亦可用于分析土壤和植物。

用于色度深或水体中共存离子超过允许量(附录 A)时则应在测定前加以蒸馏处理(第 9 条)。

1.2 范围

使用的最大试份体积为 8mL 时，铵氮浓度可测定到高达 1mg/L。浓度更高时，可取更少的试份。

1.3 检出限

当使用 10mm 比色皿，试份体积为 8mL 时，最低检出浓度为 0.01mg/L。

1.4 灵敏度

在显色产物的最大吸收波长，求得表观摩尔吸收光系数 $\varepsilon'_{697} = 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

2 原理

在亚硝基五氰络铁(III)酸钠[sodium nitroso pentacyanoferrate(III)，或称硝普钠，sodium nitroprusside]存在下，铵与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物，在约 697nm 用分光光度计加以测定。

在 pH11.7 有硝普钠存在下，氯胺与水杨酸钠发生反应，所有样品中的氯胺都定量地被测定。加酒石酸钾钠掩蔽阳离子特别是钙镁的干扰。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和按 3.1 的叙述制备的水。

3.1 水，无氨，按下述方法之一来制备。

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，流出液收集在带有密封玻璃塞的玻璃瓶中。每升流出液加入 10g 同类树脂以利于保存。

3.1.2 蒸馏法：向 $1000 \pm 10 \text{ mL}$ 蒸馏水中加入 $0.10 \pm 0.01 \text{ mL}$ 的硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)，并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50mL 馏出液，然后将馏出液收集在带有密封玻璃塞的玻璃瓶中。每升收集的馏出液加入 10g 强酸性阳离子交换树脂(氢型)。

3.2 铵氮标准溶液， $c_{\text{N}} = 1000 \text{ mg/L}$ 。

将 $3.819 \pm 0.0049 \text{ g}$ 氯化铵(在 105°C 至少干燥 2h)，溶于约 200mL 水中，移入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至标线。

1mL 本标准溶液含 1mg 铵氮。

贮存于盖好的玻璃瓶中，此溶液至少稳定 1 个月。

3.3 铵氮标准溶液， $c_N = 100\text{mg/L}$ 。

用吸管吸取 100.0mL 铵氮标准溶液(3.2)放入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至标线。

1mL 本标准溶液含 0.1mg 胺氮。

贮存在封好的玻璃瓶中，此溶液至少稳定 1 星期。

3.4 铵氮标准溶液， $c_N = 1\text{mg/L}$ 。

用吸管吸取 10.00mL 铵氮标准溶液(3.3)放入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至刻度。

1mL 本标准溶液含 1.0 μ g 铵氮。

临用前配制此溶液。

3.5 显色液。

称取 $50 \pm 0.5\text{g}$ 水杨酸[$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$]，加入约 100mL 水(3.1)再加入 $160 \pm 2\text{mL}$ 2mol/L 氢氧化钠溶液，搅拌使之完全溶解；再称取 $50 \pm 1\text{g}$ 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，溶于水(3.1)中，与上述溶液合并移入 1000mL 容量瓶中，加水，(3.1)稀释至标线。

存放于棕色玻璃瓶中，本试剂至少稳定一个月。

注：若水杨酸未能全部溶解，可再加入数毫升 2mol/L 氢氧化钠溶液，直至完全溶解为止，最后溶液的 pH 值为 6.0~6.5。

3.6 次氯酸钠原液

可购买商品试剂。亦可以自己制备，详细的制备方法见附录 B.1。

存放于塑料瓶中，每次使用前应标定其有效氯浓度和游离碱浓度(以 NaOH 计)，标定方法详见附录 B.2 和附录 B.3。

3.7 次氯酸钠溶液

取经标定的次氯酸钠溶液(3.6)，用氢氧化钠溶液稀释成含有效氯浓度为 0.35% (m/V)，游离碱浓度为 0.75mol/L(以 NaOH 计)的次氯酸钠溶液。

存放于棕色滴瓶内，本试剂可稳定一星期。

3.8 亚硝基五氰络铁(III)酸钠溶液

称取约 0.1g 亚硝基五氰络铁酸钠二水合物 $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 置于 10mL 具塞比色管中，加水至标线，密塞，充分振荡，使之溶解。

此溶液临用前配制。

3.9 清洗溶液

将 $100 \pm 2\text{g}$ 氢氧化钾溶于 $100 \pm 2\text{mL}$ 水中，冷却溶液并加 $900 \pm 50\text{mL}$ 95% (V/V) 的乙醇。将此溶液贮存在聚乙烯瓶内。

4 仪器

常用实验室仪器及：

4.1 分光光度计：能在波长 697nm 处操作，配有光程长为 5~30mm 的比色皿。

4.2 滴瓶：其滴出体积的大小，1mL 相当于 20 ± 1 滴。所有玻璃器皿均应用清洗溶液(3.9)仔细清洗，然后用水(3.1)冲洗净。

5 试样制备

实验室样品应收集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，应尽快对其进行分析。否则，在分析前应在 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 下存放这些样品。用硫酸将样品酸化到 $\text{pH} < 2$ ，有助于保存样品，但酸化后的样品会吸收大气中氨，可能被污染，应注意防止。

6 操作步骤

6.1 试份

最大试份体积为 8mL，这时可测定的铵氮浓度高达 $\hat{n}_N = 1\text{mg/L}$ 。

为了测定更高的铵氮浓度，可相应地减少试份。含有悬浮物的实验室样品则需加以澄清或用 0.45 μ m 滤膜或经清洗的 4#~5# 玻璃砂芯漏斗过滤后，再从中吸取试份。也可对水样进行

蒸馏处理。

6.2 吸取试份(6.1)放入 10mL 容量瓶中，必要时用水(3.1)稀释至 $8 \pm 0.5\text{mL}$ 。

6.3 测定

6.3.1 显色

加入 $1.00 \pm 0.05\text{mL}$ 显色剂(3.5)和 2 滴硝普钠溶液(3.8)，混匀。再滴入 2 滴次氯酸钠溶液(3.7)并混匀。

加水(3.1)稀释至标线，充分混匀。

6.3.2 分光光度测定

至少在 60min 后，在大约 697nm 的最大吸收波长处测定溶液的吸光度，采用 10mm 光程的比色皿，参比皿中放入水(3.1)。

注：第一次采用本方法时应检验最大吸收波长，以后的测定中均使用此波长。

6.4 空白试验

按 6.2 和 6.3 进行处理，但使用 $8 \pm 0.5\text{mL}$ 的水(3.1)代替试份。

6.5 校准

6.5.1 制备一组标准溶液

向一组 6 个 10mL 容量瓶中分别加入铵氮标准溶液(3.4)0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00mL。必要时用水(3.1)稀释至 $8 \pm 0.5\text{mL}$ (6.2)。

6.5.2 显色

见 6.3.1。

6.5.3 分光光度测定

按 6.3.2 处理。

6.5.4 绘制校准曲线

从各个校准溶液测得的吸光度值扣除空白试验的吸光度，绘制吸光度对铵氮质量(m_N)的曲线。这条线应为直线且过原点。

7 结果计算

7.1 计算方法

试份中铵的吸光度(A_r)用式(1)计算：

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

式中： A_s ——试验溶液的吸光度；

A_b ——空白试验溶液(6.4)的吸光度。

注：对每种特定样品， A_s 和 A_b 应在同一种光程长的比色皿中测定。

铵氮含量(c_N , mg/L)由式(2)计算：

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

式中： m_N ——铵氮质量， μg ，由 A_r 值和标准曲线(6.5.4)确定；

V ——试份体积，mL。

8 精密度

测定了重复性标准偏差(见下表)。

重复性标准偏差^①

样品	铵氮浓度 C_N mg/L	比色皿光程 mm	重复性标准差 ^② mg/L
质控水	0.477	10	0.014
地表水	0.277	10	0.010
塘 水	4.69	10	0.053
考核水	0.839	10	0.013

注：①来自本实验室的数据；

②数据的自由度均为 9。

9 干扰

经试验确定了本方法用于水样分析时，经常遇到的可能干扰物质范围，详细结果列于附录 A 中。已遇到的严重干扰仅来自苯胺和乙醇胺，通常由伯胺产生干扰。然而，很少发现这类物质在水中具有明显的浓度。

过高的酸度和碱度都会干扰显色化合物的形成，含有使次氯酸根离子还原的物质时也有干扰，尽管在多数水样中很少发现这类情况。在这些情况下应采用第 10 条给出的步骤。

在含盐水样中，当试剂中酒石酸盐掩蔽能力不够时，使钙镁沉淀产生干扰。因此，预蒸馏是必要的(见第 10 条)。

10 特殊情况

如果样品的颜色过深或含盐过多，以致可能使吸光度的测定产生误差，或由于高浓度的钙镁或氯化物而产生了干扰，则应用蒸馏法制备试样。应遵循 ISO 5664 《水质—铍的测定—蒸馏和滴定法》规定的步骤，但要注意将馏出液收集在 1%(V/V)的盐酸中，然后将馏出液中和并稀释到一计量的体积 $V_2(\text{mL})$ 。用于蒸馏的样品体积 $V_1(\text{mL})$ 亦要记录下来。

这样制备的试样可按第 6 条进行分析。原始样品中的浓度 c 由式(3)计算：

$$c = \frac{c_N \cdot V_2}{V_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中： c_N ——试样的结果。

11 参考文献

GB7481-87。

附录 A

共存离子的影响及其消除

(补充件)

经实验，酒石酸盐和柠檬酸盐均可作为掩蔽剂使用。本方法采用酒石酸盐作掩蔽剂，按实验方法测定 41 g 氨氮时，下表中列出的离子量对实验无干扰。

共存离子	允许量 1 g	共存离子	允许量 1 g	共存离子	允许量 1 g
钙(II)	500	钼(VI)	100	硼(III)	250
镁(II)	500	钴(II)	50	硫酸根	2×10^4
铝(III)	50	镍(II)	1000	磷酸根	500
锰(II)	20	铍(II)	100	硝酸根	500
铜(II)	250	钛(IV)	20	亚硝酸根	200
铅(II)	50	钒(V)	500	氟离子	500
锌(II)	100	镧(III)	500	氯离子	1×10^5
镉(II)	50	铈(IV)	50	二苯胺	50
铁(III)	250	(III)	500	三乙醇胺	50
汞(II)	10	银(I)	50	苯胺	1
铬(VI)	200	铈(III)	100	乙醇胺	1
钨(VI)	1000	锡(IV)	50		
铀(VI)	100	砷(III)	100		

附录 B
次氯酸钠溶液的制备方法及其
有效氯浓度和游离碱浓度的标定
(参考件)

B.1 次氯酸钠溶液的制备方法

将盐酸($\rho = 1.19\text{g/mL}$)逐滴作用于高锰酸钾固体,将逸出的氯气导入 2mol/L 氢氧化钠吸收液中吸收,得到一个淡草绿色的次氯酸钠溶液,其有效氯的浓度约为 $3.5\%(\text{m/V})$ 左右。

存放于塑料瓶中。该溶液不稳定,在它配制次氯酸钠使用液(3.7)前,需标定其有效氯浓度。

B.2 次氯酸钠溶液中有效氯含量的测定

用吸管吸取次氯酸钠溶液(3.6)10mL 于 100mL 容量瓶中,加水(3.1)至标线,混匀。用吸管移取稀释液 10mL 于 250mL 碘量瓶中,加入约 40mL 蒸馏水、碘化钾约 2g,混匀。用吸管加入 5mL 6mol/L 硫酸溶液,密塞,混匀。置暗处 5min 后,用 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色,加入约 1mL $0.5\%(\text{m/V})$ 淀粉指示剂,继续滴至蓝色刚消失为止。其有效氯浓度按式(B_1)计算:

$$\text{有效氯 } (Cl_2, \%) = c \cdot V \times \frac{70.91}{2000} \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{10} \dots\dots\dots(B_1)$$

式中: V ——滴定时耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL

c ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L 。

B.3 次氯酸钠溶液中游离碱(以 NaOH 计)的测定

用吸管吸取次氯酸钠溶液 1.00mL 于 150mL 锥形瓶中,加入约 20mL 蒸馏水,以酚酞作指示剂,用 0.1mol/L 标准盐酸溶液滴定至红色完全消失为止。

注: 由于次氯酸钠是较强的氧化剂,使得终点的颜色变化不很敏锐。可在滴定后的溶液中继续加 1 滴酚酞指示剂加以检验,若颜色仍显红色,则需继续用 0.1mol/L 标准盐酸溶液滴至无色。