

中华人民共和国国家标准

水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

GB 11894—89

Water quality—Determination of total
nitrogen—Alkaline potassium persulfate
digestion-UV spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了用碱性过硫酸钾在 120~124℃ 消解、紫外分光光度测定水中总氮的方法。

1.2 适用范围

本标准适用于地面水、地下水的测定。本法可测定水中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氮及大部分有机含氮化合物中氮的总和。

氮的最低检出浓度为 0.050 mg/L, 测定上限为 4 mg/L。

本方法的摩尔吸光系数为 $1.47 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

测定中干扰物主要是碘离子与溴离子, 碘离子相对于总氮含量的 2.2 倍以上, 溴离子相对于总氮含量的 3.4 倍以上有干扰。

某些有机物在本法规定的测定条件下不能完全转化为硝酸盐时对测定有影响。

2 定义

2.1 可滤性总氮: 指水中可溶性及含可滤性固体(小于 0.45 μm 颗粒物)的含氮量。

2.2 总氮: 指可溶性及悬浮颗粒中的含氮量。

3 原理

在 60℃ 以上水溶液中, 过硫酸钾可分解产生硫酸氢钾和原子态氧, 硫酸氢钾在溶液中离解而产生氢离子, 故在氢氧化钠的碱性介质中可促使分解过程趋于完全。

分解出的原子态氧在 120~124℃ 条件下, 可使水样中含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐。并且在此过程中有机物同时被氧化分解。可用紫外分光光度法于波长 220 和 275 nm 处, 分别测出吸光度 A_{220} 及 A_{275} 按式(1)求出校正吸光度 A :

$$A = A_{220} - 2A_{275} \quad \dots\dots\dots (1)$$

按 A 的值查校准曲线并计算总氮(以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 计)含量。

4 试剂和材料

除非(4.1)另有说明外, 分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂。

国家环境保护局 1989-12-25 批准

1990-07-01 实施

4.1 水,无氨。按下述方法之一制备:

4.1.1 离子交换法:将蒸馏水通过一个强酸型阳离子交换树脂(氢型)柱,流出液收集在带有密封玻璃盖的玻璃瓶中。

4.1.2 蒸馏法:在1 000 mL蒸馏水中,加入0.10 mL硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏,弃去前50 mL馏出液,然后将馏出液收集在带有玻璃塞的玻璃瓶中。

4.2 氢氧化钠溶液,200 g/L:称取20 g氢氧化钠(NaOH),溶于水(3.1)中,稀释至100 mL。

4.3 氢氧化钠溶液,20 g/L:将(4.2)溶液稀释10倍而得。

4.4 碱性过硫酸钾溶液:称取40 g过硫酸钾($K_2S_2O_8$),另称取15 g氢氧化钠(NaOH),溶于水(4.1)中,稀释至1 000 mL,溶液存放在聚乙烯瓶内,最长可贮存一周。

4.5 盐酸溶液,1+9。

4.6 硝酸钾标准溶液。

4.6.1 硝酸钾标准贮备液, $C_N=100$ mg/L:硝酸钾(KNO_3)在105~110℃烘箱中干燥3 h,在干燥器中冷却后,称取0.7218 g,溶于水(4.1)中,移至1 000 mL容量瓶中,用水(4.1)稀释至标线在0~10℃暗处保存,或加入1~2 mL三氯甲烷保存,可稳定6个月。

4.6.2 硝酸钾标准使用液, $C_N=10$ mg/L:将贮备液用水(4.1)稀释10倍而得。使用时配制。

4.7 硫酸溶液,1+35。

5 仪器和设备

5.1 常用实验室仪器和下列仪器。

5.2 紫外分光光度计及10 mm石英比色皿。

5.3 医用手提式蒸气灭菌器或家用压力锅(压力为1.1~1.4 kg/cm²),锅内温度相当于120~124℃。

5.4 具玻璃磨口塞比色管,25 mL。

所用玻璃器皿可以用盐酸(1+9)或硫酸(1+35)浸泡,清洗后再用水(4.1)冲洗数次。

6 样品

6.1 采样

在水样采集后立即放入冰箱中或低于4℃的条件下保存,但不得超过24 h。

水样放置时间较长时,可在1 000 mL水样中加入约0.5 mL硫酸($\rho=1.84$ g/mL),酸化到pH小于2,并尽快测定。

样品可贮存在玻璃瓶中。

6.2 试样的制备

取实验室样品(6.1)用氢氧化钠溶液(4.3)或硫酸溶液(4.7)调节pH至5~9从而制得试样。

如果试样中不含悬浮物按(7.1.2)步骤测定,试样中含悬浮物则按(7.1.3)步骤测定。

7 分析步骤

7.1 测定

7.1.1 用无分度吸管取10.00 mL试样(C_N 超过100 μ g时,可减少取样量并加水(4.1)稀释至10 mL)置于比色管中。

7.1.2 试样不含悬浮物时,按下述步骤进行。

a. 加入5 mL碱性过硫酸钾溶液(4.4),塞紧磨口塞用布及绳等方法扎紧瓶塞,以防弹出。

b. 将比色管置于医用手提蒸气灭菌器中,加热,使压力表指针到1.1~1.4 kg/cm²,此时温度达120~124℃后开始计时。或将比色管置于家用压力锅中,加热至顶压阀吹气时开始计时。保持此温度加热半小时。

c. 冷却、开阀放气,移去外盖,取出比色管并冷至室温。

d. 加盐酸(1+9)1 mL,用无氨水稀释至 25 mL 标线,混匀。

e. 移取部分溶液至 10 mm,石英比色皿中,在紫外分光光度计上,以无氨水作参比,分别在波长为 220 与 275 nm 处测定吸光度,并用式(1)计算出校正吸光度 A 。

7.1.3 试样含悬浮物时,先按上述 7.1.2 中 a 至 d 步骤进行,然后待澄清后移取上清液到石英比色皿中。再按上述 7.1.2 中 e 步骤继续进行测定。

7.2 空白试验

空白试验除以 10 mL 水(4.1)代替试料外,采用与测定完全相同的试剂、用量和分析步骤进行平行操作。

注:当测定在接近检测限时,必须控制空白试验的吸光度 A_0 不超过 0.03,超过此值,要检查所用水、试剂、器皿和家用压力锅或医用手提灭菌器的压力。

7.3 校准

7.3.1 校准系列的制备:

a. 用分度吸管向一组(10支)比色管(5.4)中,分别加入硝酸盐氮标准使用溶液(4.6.2)0.0, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00 mL。加水(4.1)稀释至 10.00 mL。

b. 按 7.1.2 中 a 至 e 步骤进行测定。

7.3.2 校准曲线的绘制:

零浓度(空白)溶液和其他硝酸钾标准使用溶液(4.6.2)制得的校准系列完成全部分析步骤,于波长 220 和 275 nm 处测定吸光度后,分别按下式求出除零浓度外其他校准系列的校正吸光度 A_s 和零浓度的校正吸光度 A_0 及其差值 A_r 。

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$A_0 = A_{0220} - 2A_{0275} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$A_r = A_s - A_0 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: A_{s220} ——标准溶液在 220 nm 波长的吸光度;

A_{s275} ——标准溶液在 275 nm 波长的吸光度;

A_{0220} ——零浓度(空白)溶液在 220 nm 波长的吸光度;

A_{0275} ——零浓度(空白)溶液在 275nm 波长的吸光度。

按 A_r 值与相应的 $\text{NO}_3\text{—N}$ 含量(μg)绘制校准曲线。

8 结果的表示

8.1 计算方法

按式(1)计算得试样校正吸光度 A_r ,在校准曲线上查出相应的总氮 μg 数,总氮含量 C_N (mg/L)按下式计算:

$$C_N = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: m ——试样测出含氮量, μg ;

V ——测定用试样体积, mL。

9 精密度与准确度

9.1 重复性

21个实验室分别测定了亚硝酸钠,氨基丙酸与氯化铵混合样品;CW604 氮氮标准样品;L—谷氨酸与葡萄糖混合样品。上述三种样品含氮量分别为 1.49,2.64 和 1.15 mg/L,其分析结果如下:

各实验室的室内相对标准偏差分别为 2.3,1.6 和 2.5%。室内重复测定允许精密度分别为 0.074,0.092 和 0.063 mg/L。

9.2 再现性

上述实验室对上述三种统一合成样品测定。实验室间相对标准偏差分别为 3.1%,1.1%和 4.2%;再现性相对标准偏差分别为 4.0%,1.9%和 4.8%;总相对标准偏差分别为 3.8,1.9 和 4.9%。

9.3 准确度

上述实验室对上述三种统一合成样品测定,实验室内均值相对误差分别为 6.3%,2.4%和 8.7%。

室内单内相对误差分别为 7.5%,3.8%和 9.4%。室内平均回收率置信范围分别为 99.0 $\pm$ 6.4%,99.0 $\pm$ 5.1%和 101 $\pm$ 9.4%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由上海市环境监测中心负责起草。

本标准起草人:戴克慧。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。