

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 195—2023
代替 HJ/T 195—2005

水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality—Determination of ammonia nitrogen
—Gas-phase molecular absorption spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-11-27 发布

2024-06-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处置.....	6
14 注意事项.....	6



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中氨氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中氨氮的气相分子吸收光谱法。

本标准是对《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 195—2005）的修订。

《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 195—2005）首次发布于 2005 年，起草单位为上海宝钢工业检测公司宝钢环境监测站、苏州市环境监测中心站、上海市宝山区环境监测站、江苏省张家港市环境监测站、辽宁省庄河市环境监测站、杭州市环境监测中心暨淳安县环境监测站。本次为第一次修订，主要修订内容如下：

- 增加了氨氮的定义、试样的制备、质量保证和质量控制、废物处置以及注意事项等内容；
- 删除了方法适用范围中活饮用水、气液分离装置的描述、无氨水的制备等内容；
- 修改了试剂的配制、样品的采集和保存、结果计算与表示；
- 完善了干扰和消除、光源类型、载气类型、标准曲线的建立；
- 细化了仪器参考条件。

自本标准实施之日起，《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 195—2005）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江西省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站。

本标准验证单位：重庆市生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、江西省宜春生态环境监测中心、广东省汕头生态环境监测中心站、辽宁省抚顺生态环境监测中心、甘肃省酒泉生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2023 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2024 年 6 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：实验中使用的盐酸具有强挥发性和腐蚀性。试剂配制过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的气相分子吸收光谱法。
本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中氨氮（以 N 计）的测定。
方法的检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境质量监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

氨氮 ammonia nitrogen
以游离氨（ NH_3 ）或铵盐（ NH_4^+ ）形式存在于水中的氮。

3.2

气相分子吸收光谱法 gas-phase molecular absorption spectrometry
在规定的分析条件下，将待测成分转变成气态分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

样品中的氨氮由次溴酸盐氧化剂氧化成亚硝酸盐氮，再由盐酸乙醇催化转变成二氧化氮气体，用载气将产生的二氧化氮载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与氨氮的浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

5 干扰和消除

5.1 亚硝酸盐会对测定产生正干扰。可通过仪器操作系统中配置的氨氮除亚氮功能消除干扰，无法消除时可通过酸性乙醇加热法[8.2a)]消除干扰。

5.2 部分还原性物质会对测定产生负干扰。 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CN^- 、 Fe^{2+} 等无机还原性物质，以及丙烯酰胺、磺胺等难挥发的有机还原性物质，可通过预蒸馏法[8.2c)]消除干扰。甲醛、丙酮等沸点较低、水溶性大、具有挥发性的有机还原性物质，可通过酸性加热法[8.2b)]消除干扰。

5.3 石油烃、三乙胺等挥发性有机物会对测定产生正干扰，可通过酸性加热法[8.2b)]消除干扰。

5.4 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、聚丙烯酰胺等有机胺会对测定产生正干扰，可通过预蒸馏法[8.2c)]消除干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水可由纯水器制备或购买市售纯水，应满足实验室空白要求。

6.1 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/ml}$, $w\in[95.0\%, 98.0\%]$ 。

6.2 盐酸(HCl): $\rho=1.18\text{ g/ml}$, $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

6.3 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): $\rho=0.79\text{ g/ml}$ 。

6.4 溴酸钾(KBrO_3)。

6.5 溴化钾(KBr)。

6.6 氢氧化钠(NaOH)。

6.7 氯化铵(NH_4Cl): 优级纯。

置于硅胶干燥器中干燥 48 h。

6.8 硼酸(H_3BO_3)。

6.9 溴百里酚蓝($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$)。

6.10 轻质氧化镁(MgO)。

6.11 盐酸溶液 I。

用盐酸(6.2)和水按1:1的体积比混合。

6.12 盐酸溶液 II。

用盐酸(6.2)和水按1:11的体积比混合。

6.13 氢氧化钠溶液 I: $\rho(\text{NaOH})=400\text{ g/L}$ 。

称取200 g氢氧化钠(6.6)溶于水中，定容至500 ml，于聚乙烯瓶中密闭保存。

6.14 氢氧化钠溶液 II: $\rho(\text{NaOH})=40\text{ g/L}$ 。

称取4 g氢氧化钠(6.6)溶于水中，定容至100 ml，于聚乙烯瓶中密闭保存。

6.15 溴酸盐混合液。

称取2.81 g溴酸钾(6.4)及30 g溴化钾(6.5)，溶解于500 ml水中，摇匀，贮存于棕色玻璃瓶，4℃以下冷藏，避光可保存6个月。

6.16 氧化剂。

吸取3.0 ml溴酸盐混合液(6.15)于棕色带盖玻璃瓶中，加入100 ml水充分摇匀，加入6.0 ml盐酸溶液 I(6.11)，于暗处静置10 min，加入50 ml氢氧化钠溶液 I(6.13)，充分摇匀，待小气泡逸尽再使用。该试剂临用现配，配制时，所用试剂、水和室内温度应在18℃~30℃。

6.17 载流液。

分别量取 300 ml 盐酸 (6.2) 和 250 ml 无水乙醇 (6.3), 用水定容至 1000 ml。充分混匀, 静置 2 h 以上。

6.18 硼酸溶液: $\rho(\text{H}_3\text{BO}_3)=20 \text{ g/L}$ 。

称取 20 g 硼酸 (6.8) 溶于水中, 稀释至 1000 ml。

6.19 氨氮标准贮备液: $\rho(\text{N})=1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 3.8190 g (精确至 0.1 mg) 氯化铵 (6.7), 溶于水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 可在 4 °C 以下冷藏保存 30 d。或直接购买市售有证标准物质。

6.20 氨氮标准中间液: $\rho(\text{N})=40.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 氨氮标准贮备液 (6.19), 置于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

6.21 氨氮标准使用液 I: $\rho(\text{N})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 25.00 ml 氨氮标准中间液 (6.20), 置于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

6.22 氨氮标准使用液 II: $\rho(\text{N})=2.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 氨氮标准中间液 (6.20), 置于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

6.23 溴百里酚蓝指示剂: $\rho=0.5 \text{ g/L}$ 。

称取 0.05 g 溴百里酚蓝 (6.9) 溶于 50 ml 水中, 加入 10 ml 无水乙醇 (6.3), 用水稀释至 100 ml。

6.24 载气: 氮气 (纯度 $\geq 99.9\%$) 或空气。使用无油空气泵或空气发生器现场制备空气作为载气来源时, 气体出口需连接带变色硅胶的净化器, 以去除空气中水分的干扰。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶: 具塞 (盖) 的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶, 容积不小于 250 ml。

7.2 气相分子吸收光谱仪: 配备氘灯或锌 (Zn) 空心阴极灯, 内置气-液分离装置等。

7.3 比色管: 磨口具塞, 玻璃材质, 100 ml。

7.4 预蒸馏装置: 由 500 ml 凯氏烧瓶或蒸馏烧瓶、氮球、直形冷凝管、导管、滴管和 250 ml 容量瓶等组成, 或等效的蒸馏装置。

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。海水样品采集后在现场立即用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 贮存于采样瓶 (7.1) 中, -20 °C 以下冷冻可保存 7 d, 冷冻保存时样品不宜过满, 避免冻裂。其他类型的样品采集后贮存于采样瓶 (7.1) 中, 用硫酸 (6.1) 调节样品至 pH 值 ≤ 2 , 4 °C 以下冷藏可保存 7 d。

8.2 试样的制备

将采集的样品 (8.1) 摇匀, 移取适量至气相分子吸收光谱仪 (7.2) 的样品管, 待测。超过标准曲线最高点浓度的样品可适当稀释后待测。

存在干扰的样品, 可选用以下 3 种方式消除干扰:

a) 酸性乙醇加热法: 移取 100 ml 混匀后的样品, 在酸性条件下 (pH 值 ≤ 2) 加入 10 ml 无水乙醇 (6.3), 80 °C 以上加热 3 min~5 min, 冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

b) 酸性加热法: 移取适量混匀后的样品, 在酸性条件下 (pH 值 ≤ 2) 加热煮沸 5 min~10 min,

冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

- c) 预蒸馏法：将 50 ml 硼酸溶液（6.18）移入预蒸馏装置（7.4）的容量瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250 ml 混匀后样品，移入烧瓶中，加几滴溴百里酚蓝指示剂（6.23），用氢氧化钠溶液 II（6.14）或盐酸溶液 II（6.12）调整 pH 值至 6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色）之间，加入 0.25 g 轻质氧化镁（6.10）与数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为 10 ml/min，待馏出液达 200 ml 时，停止蒸馏，加水定容至 250 ml 待测。

注：以上方式无法消除干扰时，应选择其他测定方法。

8.3 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

开启仪器预热，按照仪器说明书连接管路和线路。按表 1 中的参考条件设置仪器（或根据仪器运行状况，参考仪器说明书优化）。将载流液（6.17）和氧化剂（6.16）接入系统，清洗管路 2~3 次，待开机约 20 min 后或 1 min 内基线漂移在 ± 0.0005 以内时开始测定。

表 1 仪器参考条件

项目	技术指标	
光源	氙灯	锌（Zn）空心阴极灯
载气	空气/氮气	
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min	
气源输出压力	0.3 MPa~0.4 MPa	
测量方式	峰高/峰面积	
工作波长	214.7 nm	213.9 nm

9.2 标准曲线的建立

取 6 支比色管（7.3），分别移取 0 ml、1.00 ml、4.00 ml、8.00 ml、16.00 ml、20.00 ml 氨氮标准使用液 I（6.21）于比色管中，用水定容至标线。此标准曲线系列质量浓度分别为：0 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L，可根据样品的实际情况在仪器允许的线性范围内适当调整标准曲线系列质量浓度点。如所用仪器具有自动稀释功能，可将氨氮标准使用液 II（6.22）放置于自动进样器进样盘上。按照仪器参考条件（9.1），从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准曲线系列的质量浓度为横坐标，以其对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

9.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的仪器条件测定试样（8.2）。

9.4 实验室空白试验

按照与试样的测定（9.3）相同的步骤测定实验室空白试样（8.3）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中氨氮（以 N 计）的质量浓度，按照公式（1）计算。

$$\rho = \frac{A - A_0 - a}{b} \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中氨氮（以 N 计）的质量浓度，mg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——实验室空白试样的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率，L/mg；

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果 < 1.00 mg/L 时，小数位数的保留与方法检出限一致；测定结果 \geq 1.00 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

7 个实验室分别对氨氮浓度为 0.318 mg/L、0.835 mg/L 和 1.67 mg/L 的统一有证标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.38%~1.8%、0.94%~2.5%和 0.37%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为 2.7%、2.7%和 2.7%；重复性限分别为 0.01 mg/L、0.03 mg/L 和 0.05 mg/L；再现性限分别为 0.03 mg/L、0.07 mg/L 和 0.13 mg/L。

7 个实验室分别对氨氮平均测定浓度为 0.12 mg/L、0.20 mg/L 和 0.82 mg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~6.9%、0.51%~4.6%和 0.33%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为 8.1%、6.8%和 5.5%；重复性限分别为 0.01 mg/L、0.01 mg/L 和 0.06 mg/L；再现性限分别为 0.03 mg/L、0.04 mg/L 和 0.14 mg/L。

7 个实验室对氨氮加标浓度为 0.10 mg/L 的海水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.00%~8.4%；实验室间相对标准偏差为 14%；重复性限为 0.01 mg/L；再现性限为 0.04 mg/L。

7 个实验室对氨氮平均测定浓度为 1.18 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.64%~6.3%；实验室间相对标准偏差为 4.0%；重复性限为 0.10 mg/L；再现性限为 0.15 mg/L。

7 个实验室对氨氮平均测定浓度为 0.37 mg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.84%~8.1%；实验室间相对标准偏差为 3.5%；重复性限为 0.04 mg/L；再现性限为 0.05 mg/L。

7 个实验室分别对氨氮平均测定浓度为 7.29 mg/L、52.4 mg/L 和 310 mg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.23%~3.5%、0.28%~1.8%和 0.52%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为 7.0%、6.0%和 7.9%；重复性限分别为 0.36 mg/L、1.7 mg/L 和 22 mg/L；再现性限分别为 1.5 mg/L、8.0 mg/L 和 72 mg/L。

11.2 正确度

7 个实验室分别对氨氮浓度为 $0.318 \text{ mg/L} \pm 0.020 \text{ mg/L}$ 、 0.835 mg/L ($1.67 \text{ mg/L} \pm 0.10 \text{ mg/L}$ 标样取 5 ml 配制) 和 $1.67 \text{ mg/L} \pm 0.10 \text{ mg/L}$ 的统一有证标准物质/标准样品重复测定 6 次: 相对误差范围分别为 $0.10\% \sim 4.7\%$ 、 $0.06\% \sim 5.4\%$ 和 $0.10\% \sim 3.6\%$; 相对误差最终值分别为 $2.4\% \pm 3.8\%$ 、 $2.6\% \pm 3.6\%$ 和 $1.6\% \pm 2.4\%$ 。

7 个实验室分别对氨氮平均测定浓度为 0.12 mg/L 、 0.20 mg/L 和 0.82 mg/L , 加标浓度分别为 0.20 mg/L 、 0.40 mg/L 和 0.80 mg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 $97.5\% \sim 116\%$ 、 $85.5\% \sim 106\%$ 和 $92.5\% \sim 101\%$, 加标回收率最终值分别为 $104\% \pm 12.0\%$ 、 $98.1\% \pm 14.2\%$ 和 $97.2\% \pm 6.2\%$ 。

7 个实验室对氨氮平均测定浓度为 0.03 mg/L , 加标浓度为 0.10 mg/L 的海水统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围为 $88.1\% \sim 105\%$; 加标回收率最终值为 $97.9\% \pm 13.8\%$ 。

7 个实验室对氨氮平均测定浓度为 1.18 mg/L , 加标浓度为 0.80 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围为 $94.0\% \sim 112\%$; 加标回收率最终值为 $101\% \pm 14.8\%$ 。

7 个实验室对氨氮平均测定浓度为 0.37 mg/L , 加标浓度为 0.80 mg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围为 $97.1\% \sim 114\%$; 加标回收率最终值为 $102\% \pm 12.0\%$ 。

7 个实验室分别对氨氮平均测定浓度为 0.73 mg/L 、 1.05 mg/L 和 1.24 mg/L , 加标浓度为 0.80 mg/L 、 0.80 mg/L 和 0.70 mg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 $93.6\% \sim 108\%$ 、 $92.4\% \sim 100\%$ 和 $80.5\% \sim 105\%$; 加标回收率最终值分别为 $99.5\% \pm 9.6\%$ 、 $96.9\% \pm 6.4\%$ 和 $96.4\% \pm 15.8\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 应至少做 1 个实验室空白, 其测定结果应低于方法检出限。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.2 标准曲线应至少包含 6 个浓度点 (含零浓度点), 标准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 应至少测定 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液, 其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则, 应重新建立标准曲线。

12.3 每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 应至少测定 1 个平行样。当样品氨氮含量 $\leq 1.00 \text{ mg/L}$ 时, 平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内; 当样品氨氮含量 $> 1.00 \text{ mg/L}$ 时, 平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内。

12.4 每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 应至少测定 1 个有证标准样品或基体加标样品。有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内, 加标回收率应控制在 $75\% \sim 130\%$ 之间。

13 废物处置

实验过程中产生的废物应集中收集, 分类保存, 并做好相应标识, 依法处置。

14 注意事项

14.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应保持清洁、干燥。

14.2 实验环境应避免挥发性有机化合物对测试的干扰, 实验室应避免放置氨水等含氨氮的试剂。

14.3 仪器长时间测定时样品进样管或管路等仪器部件中会残留少量的氨氮, 使空白增高, 吸光度不稳定, 应使用载流液 (6.17) 清洗后用水洗净, 干燥备用。