



附件 2

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

代替 HJ/T 198—2005

水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality—Determination of nitrate nitrogen

—Gas-phase molecular absorption spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处置.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录） 方法的准确度.....	7

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》和《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，规范水中硝酸盐氮的测定方法，制定本标准。

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

本标准的附录A为资料性附录。

本标准是对《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)的修订。

《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)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等单位。本次为第一次修订，主要修订内容有：

- 修改了方法的适用范围、方法原理、试剂与材料、样品的采集和保存；
- 增加了规范性引用文件、质量保证和质量控制以及废物处置等条款；
- 删除了术语与定义条款、气液分离装置的描述；
- 优化了干扰和消除、仪器参考条件和分析步骤。

自本标准实施之日起，《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)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。

本标准起草单位：中国环境监测总站、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖南省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、陕西省环境监测中心站、内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站、辽宁省大连生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、广东省东莞生态环境监测站、广西壮族自治区海洋环境监测中心站。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：实验中所使用的盐酸具有强挥发性和腐蚀性，试剂配制应在通风橱内操作，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硝酸盐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、工业废水和海水中硝酸盐氮（以 N 计）的测定。

方法的检出限为 0.008 mg/L，测定下限为 0.032 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 方法原理

盐酸介质中，一定温度条件下三氯化钛将样品中的硝酸盐还原分解，生成的一氧化氮通过载气进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硝酸盐氮的浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

4 干扰和消除

4.1 亚硝酸盐氮对测定结果产生正干扰，可通过加入试样体积 1%的氨基磺酸溶液（5.7）消除；试样中亚硝酸盐氮的含量 >7.00 mg/L 时，可通过增大氨基磺酸溶液浓度消除干扰或者通过稀释试样降低干扰物浓度，再加入试样体积 1%的氨基磺酸溶液（5.7）消除干扰。

4.2 硫代硫酸根或者亚硫酸根对测定结果产生正干扰，可通过预先滴加硫酸溶液（5.6），调整试样 pH 值至 3~5，再滴加高锰酸钾溶液（5.8）至粉红色不再消失，消除干扰。

4.3 样品中含高价态阳离子，应增加三氯化钛溶液（5.4）用量至溶液紫红色不褪，取上清液测定。

4.4 高浓度挥发性有机物可对测定结果产生正干扰，可采用氮气吹扫方式或加热方式消除。

注 1: 多种干扰共存时, 应先消除亚硝酸盐氮的干扰。

注 2: 加热消除方式为移取适量混匀后的样品, 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。

5 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, 实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 盐酸 (HCl): 优级纯, $\rho=1.18 \text{ g/ml}$, $w \in [36\%, 38\%]$ 。

5.2 硫酸 (H_2SO_4): 优级纯, $\rho=1.83 \text{ g/ml}$ 。

5.3 硝酸钾 (KNO_3): 基准试剂或优级纯。

在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h, 在硅胶干燥器中冷却至室温。

5.4 三氯化钛 (TiCl_3) 溶液: $w \in [15\%, 20\%]$ 。

5.5 盐酸溶液。

盐酸 (5.1) 和水以 1:3 的体积比混合。

5.6 硫酸溶液。

硫酸 (5.2) 和水以 1:4 的体积比混合。

5.7 氨基磺酸溶液: $w(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})=10\%$ 。

5.8 高锰酸钾溶液: $w(\text{KMnO}_4)=0.1\%$ 。

5.9 载流液。

盐酸溶液 (5.6) 与三氯化钛溶液 (5.4) 以 1:3 的体积比混合, 避光密封可保存 60 d。

5.10 硝酸盐氮 (以 N 计) 标准贮备溶液: $\rho(\text{N})=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取硝酸钾 (5.3) 7.2165 g, 溶于适量水中, 全部转入 1000 ml 容量瓶, 用水定容至标线, 于 $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存, 可保存 180 d。也可购买市售有证标准溶液。

5.11 硝酸盐氮 (以 N 计) 标准中间液: $\rho(\text{N})=100 \text{ mg/L}$ 。

移取 25.00 ml 硝酸盐氮标准贮备液 (5.10) 于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 在 $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存, 可保存 180 d。

5.12 硝酸盐氮 (以 N 计) 标准使用液: $\rho(\text{N})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 硝酸盐氮标准中间液 (5.11) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

5.13 滤膜: 孔径 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$, 微孔滤膜。

5.14 氮气: 纯度 $>99.99\%$, 用于吹扫去除干扰。

5.15 载气: 氮气 (纯度 $>99.9\%$) 或空气。

注: 由空气发生器制备空气时, 出口连接空气净化器, 避免环境空气中挥发性有机物和水的干扰。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 250 ml, 聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶。

6.2 气相分子吸收光谱仪: 配备氘灯或镉 (Cd) 空心阴极灯、宜具自动进样器、均质吹扫功

能和内置气-液分离装置等。

6.3 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

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 的滤膜（5.13）过滤。

7.2 样品保存

样品（7.1）贮存于采样瓶（6.1）中，4 °C 以下冷藏密封、避光保存，3 d 内完成测定。海水样品如不能及时分析，应快速冷冻至-20 °C，30 d 内完成测定。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

按照仪器说明书连接气相分子吸收光谱仪（6.2）的管路和线路，开启仪器预热，按照表 1（或根据仪器运行状况，参考仪器说明书优化）设置仪器参考条件。用载流液（5.9）清洗管路，待吸光度基线稳定（预热 20 min 或 1 min 内基线漂移不超过±0.0005）后开始测定。

表 1 仪器参考条件

项目	技术指标
光源	氚灯/镉（Cd）空心阴极灯
载气	空气/氮气
载气流量	0.12 L/min
测量方式	峰高/峰面积
工作波长	214.4 nm
加热温度	70 °C~85 °C

8.2 标准曲线的建立

分别准确移取硝酸盐氮标准使用液（5.12），配制质量浓度为 0 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L 的标准系列溶液，按照仪器参考测量条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样测量吸光度。以标准系列溶液中硝酸盐氮质量浓度为横坐标，以其对应的扣除空白后的吸光度响应值为纵坐标，建立标准曲线。

注 1：可根据仪器灵敏度或样品的浓度范围适当调整标准曲线系列浓度点。

注 2：如所用仪器具有自动稀释功能，只需配制标准曲线最高点的浓度，自动稀释为设置的各标准系列浓度溶液建立标准曲线。

8.3 样品的测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件测定样品。若测定结果超过标准曲线最高浓度点，应稀释后测定。

8.4 空白试验

以实验用水代替样品，按照与样品测定（8.3）相同的条件，测定实验室空白样品。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中硝酸盐氮（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 ——样品中硝酸盐氮（以 N 计）的质量浓度，mg/L；

A ——样品的吸光度；

A_0 ——实验室空白样品的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率，L/mg；

D ——样品的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果 < 1.00 mg/L 时，测定结果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。

10 准确度

10.1 精密度

8 家实验室分别对含硝酸盐氮(以 N 计)浓度为 0.030 mg/L 的统一标准样品以及 0.900 mg/L \pm 0.036 mg/L、1.90 mg/L \pm 0.09 mg/L、3.56 mg/L \pm 0.14 mg/L 的统一有证标准物质重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~7.4%、0.26%~1.6%、0.26%~0.85%、0.23%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、1.8%、2.3%、1.4%；重复性限分别为：0.005 mg/L、0.019 mg/L、0.034 mg/L、0.083 mg/L；再现性限分别为 0.010 mg/L、0.048 mg/L、0.13 mg/L、0.16 mg/L。

8 家实验室分别对含硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度依次为 1.82 mg/L、0.932 mg/L、1.17 mg/L、4.77 mg/L、5.33 mg/L、22.9 mg/L 的地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水 1 和工业废水 2 的统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.26%~4.4%、0.23%~4.1%、0.42%~8.8%、0.18%~4.8%、0.57%~2.2%、0.0%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为 1.1%、4.9%、6.5%、1.2%、4.9%、3.1%；重复性限分别为：0.15 mg/L、0.11 mg/L、

0.10 mg/L、0.24 mg/L、0.20 mg/L、1.4 mg/L；再现性限分别为 0.25 mg/L、0.16 mg/L、0.23 mg/L、0.27 mg/L、0.76 mg/L、2.3 mg/L。

方法精密度的具体测试结果参见附录 A 中的表 A.1。

10.2 正确度

8 家实验室分别对含硝酸盐氮（以 N 计）浓度为 0.900 mg/L \pm 0.036 mg/L、1.90 mg/L \pm 0.09 mg/L、3.56 mg/L \pm 0.14 mg/L 的统一有证标准物质重复测定 6 次，相对误差分别为-3.1%~1.3%、-3.7%~2.8%、-2.2%~2.5%；相对误差最终值分别为-0.64% \pm 3.6%、-0.18% \pm 4.6%、0.51% \pm 2.8%。

8 家实验室分别对硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 1.82 mg/L，加标浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：94.0%~105%、96.0%~106%、88.2%~110%；加标回收率最终值分别为：99.5% \pm 7.0%、99.9% \pm 6.9%、97.6% \pm 12%。

8 家实验室分别对硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.932 mg/L，加标浓度为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：82.7%~112%、88.4%~108%、95.4%~104%；加标回收率最终值分别为：97.4% \pm 18%、99.4% \pm 12%、100% \pm 5.0%。

8 家实验室分别对硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 1.17 mg/L，加标浓度为 0.600 mg/L、1.20 mg/L、2.50 mg/L 的海水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：86.7%~105%、94.2%~108%、92.8%~101%；加标回收率最终值分别为：98.5% \pm 11%、100% \pm 9.2%、98.4% \pm 5.9%。

8 家实验室分别对硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 4.77 mg/L，加标浓度为 2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：94.4%~110%、93.0%~102%、85.2%~102%；加标回收率最终值分别为：101% \pm 11%、96.9% \pm 7.6%、94.7% \pm 11%。

8 家实验室分别对硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 5.33 mg/L，加标浓度为 3.00 mg/L、6.00 mg/L、12.0 mg/L 的工业废水 1 统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：94.7%~111%、93.7%~115%、93.9%~107%；加标回收率最终值分别为：101% \pm 12%、102% \pm 13%、99.4% \pm 9.8%。

8 家实验室分别对硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 22.9 mg/L，加标浓度为 10.0 mg/L、20.0 mg/L 的工业废水 2 统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：90.0%~105%、86.5%~108%；加标回收率最终值分别为：98.0% \pm 10%、99.7% \pm 13%。

方法正确度的具体测试结果参见附录 A 中的表 A.2 和表 A.3。

11 质量保证和质量控制

11.1 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个实验室空白，实验室空白的吸光度应小于 0.0050。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

11.2 标准曲线应不少于 5 个浓度点（不包括零浓度点），可根据样品的实际情况适当调整标

准系列，标准曲线的相关系数应 ≥ 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，应重新绘制标准曲线。

11.3 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 10%的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样。样品硝酸盐氮含量 $\leq 4 \text{ mg/L}$ 时，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内；样品硝酸盐氮含量 $> 4 \text{ mg/L}$ 时，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应测定 1 个标准样品或基体加标样品。标准样品的测定值应在允许的范围內，相对误差应在 $\pm 5\%$ 以内，加标回收率应控制在 80%~120%之间。

12 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。

13 注意事项

13.1 实验室环境应清洁，避免挥发性有机物对测试的干扰。

13.2 实验产生废气含有一氧化氮，应注意通风防护。

附录 A
(资料性附录)
方法的准确度

8 家实验室测定的方法精密度结果见表 A.1，方法正确度结果见表 A.2 和表 A.3。

表 A.1 方法精密度汇总表

样品类型	平均浓度 (mg/L)	实验室内标准偏 差范围 (%)	实验室间标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
统一标准样品 (0.030 mg/L)	0.028	3.8~7.4	15	0.005	0.010
有证标准物质 200848 (0.900±0.036) mg/L	0.894	0.26~1.6	1.8	0.019	0.048
有证标准物质 200850 (1.90±0.09) mg/L	1.90	0.26~0.85	2.3	0.034	0.13
有证标准物质 200849 (3.56±0.14) mg/L	3.58	0.23~1.5	1.4	0.083	0.16
地表水	1.82	0.26~4.4	1.1	0.15	0.25
地下水	0.932	0.23~4.1	4.9	0.11	0.16
海水	1.17	0.42~8.8	6.5	0.10	0.23
生活污水	4.77	0.18~4.8	1.2	0.24	0.27
工业废水 1	5.33	0.57~2.2	4.9	0.20	0.76
工业废水 2	22.9	0.00~5.0	3.1	1.4	2.3

表 A. 2 方法正确度汇总表(加标回收)

样品类型	平均浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地表水	1.82	1.00	94.0~105	99.5	3.5	99.5±7.0
		2.00	96.0~106	99.9	3.5	99.9±6.9
		4.00	88.2~110	97.6	6.2	97.6±12
地下水	0.932	0.500	82.7~112	97.4	8.9	97.4±18
		1.00	88.4~108	99.4	6.2	99.4±12
		2.00	95.4~104	100	2.5	100±5.0
海水	1.17	0.600	86.7~105	98.5	5.7	98.5±11
		1.20	94.2~108	100	4.6	100±9.2
		2.50	92.8~101	98.4	3.0	98.4±5.9
生活污水	4.77	2.50	94.4~110	101	5.4	101±11
		5.00	93.0~102	96.9	3.8	96.9±7.6
		10.0	85.2~102	94.7	5.3	94.7±11
工业废水 1	5.33	3.00	94.7~111	101	5.8	101±12
		6.00	93.7~115	102	6.3	102±13
		12.0	93.9~107	99.4	4.9	99.4±9.8
工业废水 2	22.9	10.0	90.0~105	98.0	5.0	98.0±10
		20.0	86.5~108	99.7	6.6	99.7±13

表 A. 3 方法正确度汇总表(有证标准物质)

有证标准物质编号	标准参考范围 (mg/L)	相对误差范围 (%)	相对误差最终值 (%)
200848	0.900±0.036	-3.1~1.3	-0.64±3.6
200850	1.90±0.09	-3.7~2.8	-0.18±4.6
200849	3.56±0.14	-2.2~2.5	0.51±2.8