

# 水质 铵的测定 水杨酸分光光度法

Water quality—Determination of ammonium—  
Spectrophotometric method with salicylic acid

本标准等效采用ISO 7150/1—1984《水质——铵的测定——第一部分 手动分光光度法》。

本标准根据我国标准的格式对ISO 7150/1—1984标准作了部分修改，删略了ISO 7150/1—1984中第11章的《步骤的注解》和第12章的《实验报告》。

本标准与ISO 7150/1—1984标准技术上的差异为：

- a. 本标准用次氯酸钠溶液代替ISO 7150/1—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. 本标准用酒石酸钾钠代替ISO 7150/1—1984标准中的柠檬酸盐作为掩蔽剂。
- c. 本标准采用的测量波长是697nm, ISO 7150/1—1984标准采用的测量波长则是655nm。
- d. 本标准的最大试份体积为8ml。

## 1 适用范围

### 1.1 样品类型

本标准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章）。

### 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 $\epsilon'_{697} = 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

## 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pH 11.7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 $1000 \pm 10$  ml 蒸馏水中加入 $0.10 \pm 0.01$  ml 的硫酸 ( $\rho = 1.84$  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， $\rho_N = 1000$  mg/L。**

将 $3.819 \pm 0.0049$  g氯化铵（在 $105^\circ\text{C}$ 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1 mg 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， $\rho_N = 100$  mg/L。**

用吸管吸取100.0 ml 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0.1 mg 铵氮。

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， $\rho_N = 1$  mg/L。**

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

1ml 本标准溶液含 $1.0 \mu\text{g}$  铵氮。

临用前配制此溶液。

**3.5 显色液**

称取 $50 \pm 0.5$  g水杨酸 [ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ ]，加入约100 ml 水（3.1）再加入 $160 \pm 2$  ml  $2$  mol/L 氢氧化钠溶液，搅拌使之完全溶解；再称取 $50 \pm 1$  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 $2$  mol/L 氢氧化钠溶液，直至完全溶解为止；最后溶液的pH 值为 $6.0 \sim 6.5$ 。

**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 $0.75$  mol/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 $0.18$  g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 $100 \pm 2$  g氢氧化钾溶于 $100 \pm 2$  ml 水中，冷却溶液并加 $900 \pm 50$  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 $697$  nm处操作，配有光程长为 $5 \sim 30$  mm的比色皿。

**4.2 滴瓶：**其滴出体积的大小，1ml 相当于 $20 \pm 1$  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 采样和样品

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 步骤

### 6.1 试份

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

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  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜或经清洗的  $4^{\circ} \sim 5^{\circ}$  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  $10\text{ ml}$  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  $60\text{ min}$  后，在大约  $697\text{ nm}$  的最大吸收波长处测定溶液的吸光度，采用  $10\text{ mm}$  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  $10\text{ ml}$  容量瓶中分别加入铵氮标准溶液（3.4） $0$ 、 $1.00$ 、 $2.00$ 、 $4.00$ 、 $6.00$ 、 $8.00\text{ ml}$ 。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（ $m_{\text{N}}$ ）的曲线。这条线应为直线且过原点。

## 7 结果的表示

### 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（ $c_{\text{N}}$ ， $\text{mg/L}$ ）由式（2）计算：

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

式中： $m_N$ ——铵氮质量， $\mu\text{g}$ ，由 $A_r$ 值和标准曲线（6.5.4）确定；  
 $V$ ——试份体积， $\text{ml}$ 。

## 7.2 精密度

测定了重复性标准偏差（见下表）。

重复性标准偏差<sup>①</sup>

样品	铵氮浓度 $c_N$	比色皿光程	重复性标准差 <sup>②</sup>
	$\text{mg/L}$	$\text{mm}$	$\text{mg/L}$
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。

## 8 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9章给出的步骤。

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9章）。

## 9 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——铵的测定——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章进行分析。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。

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。本标准采用酒石酸盐作掩蔽剂。按实验方法测定  $4\mu\text{g}$  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 $\mu\text{g}$	共存离子	允许量 $\mu\text{g}$	共存离子	允许量 $\mu\text{g}$
钙 (II)	500	钼 (VI)	100	硼 (III)	250
镁 (II)	500	钴 (II)	50	硫酸根	$2 \times 10^4$
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	$1 \times 10^5$
镉 (II)	50	铈 (IV)	50	二苯胺	50
铁 (III)	250	钪 (III)	500	三乙醇胺	50
汞 (II)	10	银 (I)	50	苯胺	1
铬 (VI)	200	铟 (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  $2\text{mol/L}$  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  $3.5\%$  ( $m/V$ ) 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)  $10\text{ml}$  于  $100\text{ml}$  容量瓶中, 加水 (3.1) 至标线, 混匀。用吸管移取稀释液  $10\text{ml}$  于  $250\text{ml}$  碘量瓶中, 加入约  $40\text{ml}$  蒸馏水、碘化钾约  $2\text{g}$ , 混匀。用吸管加入  $5\text{ml}$   $6\text{mol/L}$  硫酸溶液, 密塞, 混匀。置暗处  $5\text{min}$  后, 用  $0.1\text{mol/L}$  硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入约  $1\text{ml}$   $0.5\%$  ( $m/V$ ) 淀粉指示剂, 继续滴至蓝色刚消失为止。其有效氯浓度按式 (B1) 计算:

$$\text{有效氯 (Cl}_2, \%) = c \cdot V \times \frac{70.91}{2000} \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{10} \dots\dots\dots (\text{B1})$$

式中:  $V$ ——滴定时耗硫代硫酸钠溶液的体积,  $\text{ml}$ ;

$c$ ——硫代硫酸钠溶液的浓度,  $\text{mol/L}$ 。

B.3 次氯酸钠溶液中游离碱 (以  $\text{NaOH}$  计) 的测定

用吸管吸取次氯酸钠溶液  $1.00\text{ml}$  于  $150\text{ml}$  锥形瓶中, 加入约  $20\text{ml}$  蒸馏水, 以酚酞作指示剂, 用  $0.1\text{mol/L}$  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  $0.1\text{mol/L}$  标准盐酸溶液滴至无色。

## 附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由江西省赣州地区环境监测站负责起草。

本标准主要起草人丘星初。

本标准由中国环境监测总站负责解释。