

F-HZ-HJ-SZ-0018

水质—硝酸盐氮的测定—酚二磺酸分光光度法

1 范围

本方法适用于测定饮用水、地下水和清洁地面水中的硝酸盐氮。

1.1 测定范围

本方法适用于测定硝酸盐氮浓度范围在 0.02~2.0mg/L 之间。浓度更高时，可分取较少的试份测定。

1.2 最低检出浓度

采用光程为 30mm 的比色皿，试份体积为 50mL 时，最低检出浓度为 0.02mg/L。

1.3 灵敏度

当使用光程为 30mm 的比色皿，试份体积为 50mL，硝酸盐氮含量为 0.60mg/L 时，吸光度约 0.6 单位。

使用光程为 10mm 的比色皿，试份体积为 50mL，硝酸盐氮含量为 2.0mg/L 时，其吸光度约 0.7 单位。

1.4 干扰

水中含氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时，可产生干扰。含此类物质时，应作适当的前处理，以消除对测定的影响。

2 原理

硝酸盐在无水情况下与酚二磺酸反应，生成硝基二磺酸酚，在碱性溶液中，生成黄色化合物，于 410nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，实验中所用的水，均应用蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸： $\bar{n} = 1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 发烟硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$)：含 13%三氧化硫(SO_3)。

注：(1)发烟硫酸在室温较低时凝固，取用时，可先在 40~50℃隔水浴中加温使熔化，不能将盛装发烟硫酸的玻璃瓶直接置入水浴中，以免瓶裂引起危险；

(2)发烟硫酸中含三氧化硫(SO_3)浓度超过 13%时，可用硫酸(3.1)按计算量进行稀释。

3.3 酚二磺酸($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$)。

称取 25g 苯酚置于 500mL 锥形瓶中，加 150mL 硫酸(3.1)使之溶解，再加 75mL 发烟硫酸(3.2)，充分混和。瓶口插一小漏斗，置瓶于沸水浴中加热 2h，得淡棕色稠液，贮于棕色瓶中，密塞保存。

注：(1)当苯酚色泽变深时，应进行蒸馏精制。

(2)无发烟硫酸时，亦可用硫酸(3.1)代替，但应增加在沸水浴中加热时间至 6h，制得的试剂尤应注意防止吸收空气中的水分，以免因硫酸浓度的降低，影响硝基化反应的进行，使测定结果偏低。

3.4 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $\bar{n} = 0.90\text{g/mL}$ 。

3.5 硝酸盐氮标准溶液： $c_N = 100\text{mg/L}$ 。

将 0.7218g 经 105~110℃干燥 2h 的硝酸钾(KNO_3)溶于水中，移入 1000mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。加 2mL 氯仿作保存剂，至少可稳定 6 个月。

每毫升本标准溶液含 0.10mg 硝酸盐氮。

3.6 硝酸盐氮标准溶液： $c_N = 10.0\text{mg/L}$ 。

吸取 50.0mL 硝酸盐氮标准溶液(3.5)，置蒸发皿内，加氢氧化钠溶液(3.9)使调至 pH8，在水浴上蒸发至干。加 2mL 酚二磺酸试剂(3.3)，用玻璃棒研磨蒸发皿内壁，使残渣与试剂充分

接触，放置片刻，重复研磨一次，放置 10min，加入少量水，定量移入 500mL 容量瓶中，加水至标线，混匀。

每毫升本标准溶液含 0.010mg 硝酸盐氮。

贮于棕色瓶中，此溶液至少稳定 6 个月。

注：本标准溶液应同时制备两份，如发现浓度存在差异时，应重新吸取硝酸盐氮标准溶液(3.5)进行制备。

3.7 硫酸银溶液

称取 4.397g 硫酸银(Ag_2SO_4)溶于水，稀释至 1000mL。

1.00mL 此溶液可去除 1.00mg 氯离子(Cl^-)。

3.8 硫酸溶液：0.5mol/L。

3.9 氢氧化钠溶液：0.1mol/L。

3.10 EDTA 二钠溶液。

称取 50g EDTA 二钠盐的二水合物($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶于 20mL 水中，使调成糊状，加入 60mL 氨水(3.4)充分混合，使之溶解。

3.11 氢氧化铝悬浮液。

称取 125g 硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)或硫酸铝铵($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶于 1L 水中，加热到 60°C ，在不断搅拌下徐徐加入 55mL 氨水(3.4)，使生成氢氧化铝沉淀，充分搅拌后静置，弃去上清液。反复用水洗涤沉淀，至倾出液无氯离子和铵盐。最后加入 300mL 水使成悬浮液。使用前振摇均匀。

3.12 高锰酸钾溶液：3.16g/L。

4 仪器

常用实验室仪器及：

4.1 瓷蒸发皿：75~100mL 容量。

4.2 具塞比色管：50mL

4.3 分光光度计：适用于测量波长 410nm，并配有光程 10mm 和 30mm 的比色皿。

5 采样和样品

按照国家标准规定及根据待测水的类型提出的特殊建议进行采样。

实验室样品可贮于玻璃瓶或聚乙烯瓶中。

硝酸盐氮的测定应在水样采集后立即进行，必要时，应保存在 4°C 下，但不得超过 24h。

6 操作步骤

6.1 试份体积的选择

最大试份体积为 50mL，可测定硝酸盐氮浓度至 2.0mg/L。

6.2 空白试验

取 50mL 水，以与试份测定完全相同的步骤、试剂和用量，进行平行操作。

6.3 干扰的排除

6.3.1 带色物质

取 100mL 试样移入 100mL 具塞量筒中，加 2mL 氢氧化铝悬浮液(3.11)，密塞充分振摇，静置数分钟澄清后，过滤，弃去最初滤液的 20mL。

6.3.2 氯离子

取 100mL 试样移入 100mL 具塞量筒中，根据已测定的氯离子含量，加入相当量的硫酸银溶液(3.7)，充分混合，在暗处放置 30min，使氯化银沉淀凝聚，然后用慢速滤纸过滤，弃去最初滤液 20mL。

注：(1)如不能获得澄清滤液，可将已加过硫酸银溶液后的试样在近 80°C 的水浴中加热，并用力振摇，使沉淀充分凝聚，冷却后再进行过滤。

(2)如同时需去除带色物质，则可在加入硫酸银溶液并混匀后，再加入 2mL 氢氧化铝悬浮液，充分振摇，放置片刻待沉淀后，过滤。

6.3.3 亚硝酸盐

当亚硝酸盐氮含量超过 0.2mg/L 时，可取 100mL 试样，加 1mL 硫酸溶液(3.8)，混匀后，滴加高锰酸钾溶液(3.12)，至淡红色保持 15min 不褪为止，使亚硝酸盐氧化为硝酸盐，最后从硝酸盐氮测定结果中减去亚硝酸盐氮量。

6.4 测定

6.4.1 蒸发

取 50.0mL 试份入蒸发皿中，用 pH 试纸检查，必要时用硫酸溶液(3.8)或氢氧化钠溶液(3.9)，调节至微碱性(pH≈8)，置水浴上蒸发至干。

6.4.2 硝化反应

加 1.0mL 酚二磺酸试剂(3.3)，用玻璃棒研磨，使试剂与蒸发皿内残渣充分接触，放置片刻，再研磨一次，放置 10min，加入约 10mL 水。

6.4.3 显色

在搅拌下加入 3~4mL 氨水(3.4)，使溶液呈现最深的颜色。如有沉淀产生，过滤；或滴加 EDTA 二钠溶液(3.10)，并搅拌至沉淀溶解。将溶液移入比色管(4.2)中，用水稀释至标线，混匀。

6.4.4 分光光度测定

于 410nm 波长，选用合适光程长的比色皿，以水为参比，测量溶液的吸光度。

6.5 校准

6.5.1 校准系列的制备

用分度吸管向一组 10 支 50mL 比色管中，加入硝酸盐氮标准溶液，所加体积如下表，加水至约 40mL，加 3mL 氨水(3.4)使成碱性，再加水至标线，混匀。

按 6.4.4 进行分光光度测定。所用比色皿的光程长亦如表所示。

校准系列中所用标准溶液体积		
标准溶液(3.6)体积	硝酸盐氮含量	比色皿光程长
mL	mg	mm
0	0	10、30
0.10	0.001	30
0.30	0.003	30
0.50	0.005	30
0.70	0.007	30
1.00	0.010	10、30
3.00	0.030	10
5.00	0.050	10
7.00	0.070	10
10.0	0.10	10

6.5.2 校准曲线的绘制

由除零管外的其他校准系列测得的吸光度值减去零管的吸光度值，分别绘制不同比色皿光程长的吸光度对硝酸盐氮含量(mg)的校准曲线。

7 结果计算

7.1 计算方法

试份中硝酸盐氮的吸光度 A_r 用式(1)计算：

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

式中： A_s ——试份溶液(6.4)的吸光度；

A_b ——空白试验溶液(6.2)的吸光度。

注：对某种特定样品， A_s 和 A_b 应在同一种光程长的比色皿中测定。

硝酸盐氮含量用 c_N (mg/L) 表示。

7.1.1 未经去除氯离子的试样，按式(2)计算：

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \dots \dots \dots (2)$$

式中： m ——硝酸盐氮质量，mg，由 A_r 值和相应比色皿光程的校准曲线(6.5.2)确定；

V ——试份体积，mL；

1000——换算为每升试样计。

7.1.2 经去除氯离子的试样，按式(3)计算：

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \times \frac{V_1 + V_2}{V_1} \dots \dots \dots (3)$$

式中： V_1 ——供去氯离子的试样取用量，mL；

V_2 ——硫酸银溶液加入量，mL。

8 精密度

8.1 经 5 个实验室的分析方法协作试验结果如下：

8.1.1 实验室内

浓度范围为 0.2~0.4mg/L 的加标地面水，最大总相对标准偏差 6.4%，回收率平均值 78%。

浓度范围 1.8~2.0mg/L 的加标地面水，最大总相对标准偏差 5.4%，回收率平均值 98.6%。

8.1.2 实验室间

a. 分析含硝酸盐氮 1.20mg/L 的统一分发标准样，实验空间总相对标准偏差为 9.4%，相对误差为-6.7%。

b. 52 个实验室测定含硝酸盐氮 1.59mg/L 的合成水样，相对标准偏差为 11.0%，相对误差为 8.8%。

9 参考文献

GB7480-87。