

**F-HZ-HJ-SZ-0031**

**水质—亚硝酸盐氮的测定—分光光度法**

本方法等效采用 ISO 6777—1984《水质 亚硝酸盐氮测定 分子吸收分光光度法》。  
本方法根据我国标准的格式对 ISO 6777—1984 标准技术上稍作修改和补充。

**1 范围**

本方法用分光光度法测定饮用水、地下水、地面水及废水中亚硝酸盐氮。

**1.1 测定上限**

当试份取最大体积(50mL)时,用本方法可以测定亚硝酸盐氮浓度高达 0.20mg/L。

**1.2 最低检出浓度**

采用光程长为 10mm 的比色皿,试份体积为 50mL,以吸光度 0.01 单位所对应的浓度值为最低检出限浓度,此值为 0.003mg/L。

采用光程长为 30mm 的比色皿,试份体积为 50mL,最低检出浓度为 0.001mg/L。

**1.3 灵敏度**

采用光程长为 10mm 的比色皿,试份体积为 50mL 时,亚硝酸盐氮浓度  $c_N=0.20\text{mg/L}$ ,给出的吸光度约为 0.67 单位。

**1.4 干扰**

当试样  $\text{pH} \geq 11$  时,可能遇到某些干扰,遇此情况,可向试份中加入酚酞溶液(3.12)1 滴,边搅拌边逐滴加入磷酸溶液(3.4),至红色刚消失。经此处理,则在加入显色剂后,体系 pH 值为  $1.8 \pm 0.3$ ,而不影响测定。

试样如有颜色和悬浮物,可向每 100mL 试样中加入 2mL 氢氧化铝悬浮液(3.9),搅拌,静置,过滤,弃去 25mL 初滤液后,再取试份测定。

水样中常见的可能产生干扰物质的含量范围见附录 A。其中氯胺、氯、硫代硫酸盐、聚磷酸钠和三价铁离子有明显干扰。

**2 原理**

在磷酸介质中, pH 值为 1.8 时,试份中的亚硝酸根离子与 4-氨基苯磺酰胺(4-aminobenzenesulfonamide)反应生成重氮盐,它再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐[N-(1-naphthyl)-1,2-diaminoethane dihydrochloride]偶联生成红色染料,在 540nm 波长处测定吸光度。如果使用光程长为 10mm 的比色皿,亚硝酸盐氮的浓度在 0.2mg/L 以内其吸光度与含量符合比尔定律。

**3 试剂**

在测定过程中,除非另有说明,均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂,实验用水均为无亚硝酸盐的二次蒸馏水。

**3.1 实验用水**

采用下列方法之一进行制备:

3.1.1 加入高锰酸钾结晶少许于 1L 蒸馏水中,使成红色,加氢氧化钡(或氢氧化钙)结晶至溶液呈碱性,使用硬质玻璃蒸馏器进行蒸馏,弃去最初的 50mL 馏出液,收集约 700mL 不含锰盐的馏出液,待用。

3.1.2 于 1L 蒸馏水中加入硫酸(3.3)1mL、硫酸锰溶液[每 100mL 水中含有 36.4g 硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )]0.2mL,滴加 0.04% (V/V)高锰酸钾溶液至呈红色(约 1~3mL),使用硬质玻璃蒸馏器进行蒸馏,弃去最初的 50mL 馏出液,收集约 700mL 不含锰盐的馏出液,待用。

3.2 磷酸: 15mol/L,  $\bar{n}=1.70\text{g/mL}$ 。

3.3 硫酸: 18mol/L,  $\bar{n}=1.84\text{g/mL}$ 。

3.4 磷酸: 1+9 溶液(1.5mol/L)。

溶液至少可稳定 6 个月。

### 3.5 显色剂

500mL 烧杯内置入 250mL 水和 50mL 磷酸(3.2)，加入 20.0g 4-氨基苯磺酰胺( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ )。再将 1.00gN-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ )溶于上述溶液中，转移至 500mL 容量瓶中，用水稀至标线，摇匀。

此溶液贮存于棕色试剂瓶中，保存在  $2\sim 5^\circ\text{C}$ ，至少可稳定一个月。

注：本试剂有毒性，避免与皮肤接触或吸入体内。

### 3.6 亚硝酸盐氮标准贮备溶液： $c_{\text{N}} = 250\text{mg/L}$ 。

#### 3.6.1 贮备溶液的配制

称取 1.232g 亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )，溶于 150mL 水中，定量转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

本溶液贮存在棕色试剂瓶中，加入 1mL 氯仿，保存在  $2\sim 5^\circ\text{C}$ ，至少稳定一个月。

#### 3.6.2 贮备溶液的标定

在 300mL 具塞锥形瓶中，移入高锰酸钾标准溶液(3.10)50.00mL、硫酸(3.3)5mL，用 50mL 无分度吸管，使下端插入高锰酸钾溶液液面下，加入亚硝酸盐氮标准贮备溶液 50.00mL，轻轻摇匀，置于水浴上加热至  $70\sim 80^\circ\text{C}$ 。按每次 10.00mL 的量加入足够的草酸钠标准溶液(3.11)，使高锰酸钾标准溶液褪色并使过量，记录草酸钠标准溶液用量  $V_2$ ，然后用高锰酸钾标准溶液(3.10)滴定过量草酸钠至溶液呈微红色，记录高锰酸钾标准溶液总用量  $V_1$ 。

再以 50mL 实验用水代替亚硝酸盐氮标准贮备溶液，如上操作，用草酸钠标准溶液标定高锰酸钾溶液的浓度  $c_1$ 。

按式(1)计算高锰酸钾标准溶液浓度  $c_1$ ( $1/5\text{KMnO}_4\text{mol/L}$ )：

$$c_1 = \frac{0.0500 \times V_4}{V_3} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $V_3$ ——滴定实验用水时加入高锰酸钾标准溶液总量，mL；

$V_4$ ——滴定实验用水时加入草酸钠标准溶液总量，mL；

0.0500——草酸钠标准溶液浓度  $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，mol/L；

按式(2)计算亚硝酸盐氮标准贮备溶液的浓度  $c_{\text{N}}$  (mg/L)：

$$c_{\text{N}} = \frac{(V_1 c_1 - 0.0500 V_2) \times 7.00 \times 1000}{50.00} = 140 V_1 c_1 - 7.00 V_2 \dots\dots\dots (2)$$

式中： $V_1$ ——滴定亚硝酸盐氮标准贮备溶液时加入高锰酸钾标准溶液总量，mL；

$V_2$ ——滴定亚硝酸盐氮标准贮备溶液时加入草酸钠标准溶液总量，mL；

$c_1$ ——经标定的高锰酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

7.00——亚硝酸盐氮( $1/2\text{N}$ )的摩尔质量；

50.00——亚硝酸盐氮标准贮备溶液取样量，mL；

0.0500——草酸钠标准溶液浓度  $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，mol/L。

### 3.7 亚硝酸盐氮中间标准液： $c_{\text{N}} = 50.0\text{mg/L}$ 。

取亚硝酸盐氮标准贮备溶液(3.6)50.00mL 置 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液贮于棕色瓶内，保存在  $2\sim 5^\circ\text{C}$ ，可稳定一星期。

### 3.8 亚硝酸盐氮标准工作液 $c_{\text{N}} = 1.00\text{mg/L}$ 。

取亚硝酸盐氮中间标准液(3.7)10.00mL 于 500mL 容量瓶内，水稀释至标线，摇匀。此溶液使用时，当天配制。

注：亚硝酸盐氮中间标准液和标准工作液的浓度值，应采用贮备溶液标定后的准确浓度的计算值。

### 3.9 氢氧化铝悬浮液

溶解 125g 硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 或硫酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 于 1L 一次蒸

馏水中，加热至 60℃，在不断搅拌下，徐徐加入 55mL 浓氢氧化铵，放置约 1h 后。移入 1L 量筒内，用一次蒸馏水反复洗涤沉淀，最后用实验用水洗涤沉淀，直至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后，把上清液尽量全部倾出，只留稠的悬浮物，最后加入 100mL 水。使用前应振荡均匀。

3.10 高锰酸钾标准溶液： $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.050\text{mol/L}$ 。

溶解 1.6g 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )于 1.2L 水中(一次蒸馏水)，煮沸 0.5~1h，使体积减少到 1L 左右，放置过夜，用 G—3 号玻璃砂芯滤器过滤后，滤液贮存于棕色试剂瓶中避光保存。高锰酸钾标准溶液浓度按 3.6.2 第二段所述方法进行标定和计算。

3.11 草酸钠标准溶液： $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.0500\text{mol/L}$ 。

溶解经 105℃烘干 2h 的优级纯无水草酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) $3.3500 \pm 0.0004\text{g}$  于 750mL 水中，定量转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

3.22 酚酞指示剂： $c = 10\text{g/L}$ 。

0.5g 酚酞溶于 95% (V/V)乙醇 50mL 中。

## 4 仪器

所有玻璃器皿都应用 2mol/L 盐酸仔细洗净，然后用水彻底冲洗。

常用实验室设备及分光光度计。

## 5 试样制备

### 5.1 采样和样品保存

实验室样品应用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集，并在采集后尽快分析，不要超过 24h。

若需短期保存(1~2 天)，可以在每升实验室样品中加入 40mg 氯化汞，并保存于 2~5℃。

### 5.2 试样的制备

实验室样品含有悬浮物或带有颜色时，需按照 1.4 第二段所述的方法制备试样。

## 6 操作步骤

### 6.1 试份

试份最大体积为 50.0mL，可测定亚硝酸盐氮浓度高至 0.20mg/L。浓度更高时，可相应用较少量的样品或将样品进行稀释后，再取样。

### 6.2 测定

用无分度吸管将选定体积的试份移至 50mL 比色管(或容量瓶)中，用水稀释至标线，加入显色剂(3.5)1.0mL，密塞，摇匀，静置，此时 pH 值应为  $1.8 \pm 0.3$ 。

加入显色剂 20min 后、2h 以内，在 540nm 的最大吸光度波长处，用光程长 10mm 的比色皿，以实验用水做参比，测量溶液吸光度。

注：最初使用本方法时，应校正最大吸光度的波长，以后的测定均应用此波长。

### 6.3 空白试验

按 6.2 所述步骤进行空白试验，用 50mL 水代替试份。

### 6.4 色度校正

如果实验室样品经 5.2 的方法制备的试样还具有颜色时，按 6.2 所述方法，从试样中取相同体积的第二份试份，进行测定吸光度，只是不加显色剂(3.5)，改加磷酸(3.4)1.0mL。

### 6.5 校准

在一组六个 50mL 比色管(或容量瓶)内，分别加入亚硝酸盐氮标准工作液(3.8)0、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00mL，用水稀释至标线，然后按 6.2 第二段开始到末了叙述的步骤操作。

从测得的各溶液吸光度，减去空白试验吸光度，得校正吸光度  $A_r$ ，绘制以氮含量(i g)对校正吸光度的校准曲线，亦可按线性回归方程的方法，计算校准曲线方程。

## 7 结果计算

### 7.1 计算方法

试份溶液吸光度的校正值  $A_r$  按式(3)计算：

$$A_r = A_s - A_b - A_c \dots\dots\dots(3)$$

式中：  $A_s$ ——试份溶液测得吸光度；  
 $A_b$ ——空白试验测得吸光度；  
 $A_c$ ——色度校正测得吸光度。

由校正吸光度  $A_r$  值，从校准曲线上查得(或由校准曲线方程计算)相应的亚硝酸盐氮的含量  $m_N(\mu g)$ 。

试份的亚硝酸盐氮浓度按式(4)计算：

$$c_N = \frac{m_N}{V} \dots\dots\dots(4)$$

式中：  $c_N$ ——亚硝酸盐氮浓度，mg/L；  
 $m_N$ ——相应于校正吸光度  $A_r$  的亚硝酸盐氮含量， $\mu g$ ；  
 $V$ ——取试份体积，mL。

试份体积为 50mL 时，结果以三位小数表示。

## 8 精密度和准确度

8.1 取平行双样测定结果的算术平均值为测定结果。

8.2 23 个实验室测定亚硝酸盐氮浓度为  $7.46 \times 10^{-2} \text{mg/L}$  的试样，重复性为  $1.1 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，再现性为  $3.7 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，加标百分回收率范围为 96%~104%。

15 个实验室测定亚硝酸盐氮浓度为  $6.19 \times 10^{-2} \text{mg/L}$  的试样，重复性为  $2.0 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，再现性为  $3.7 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，加标百分回收率范围为 93%~103%。

## 9 参考文献

GB7493-87。

附 录 A  
其他物质对结果的影响  
(补充件)

物质	所用盐	物质的量* g	对测定的影响**		
			$m_N=0$	$m_N=1.00\text{ g}$	$m_N=10.0\text{ g}$
镁	乙酸盐	1000	0.00	0.00	-0.07
钾	氯化物	100	0.00	0.00	-0.07
钾	氯化物	1000	0.00	-0.03	-0.13
钠	氯化物	100	0.00	0.00	-0.02
钠	氯化物	1000	0.00	-0.01	-0.13
重碳酸盐	钠	6100( $\text{HCO}_3^-$ )	0.00	+0.03	+0.01
重碳酸盐	钠	12200( $\text{HCO}_3^-$ )	0.00	+0.03	+0.06
硝酸盐	钾	1000(N)	0.00	0.00	-0.06
铵	氯化物	100(N)	0.00	-0.01	-0.03
镉	氯化物	100	0.00	-0.03	-0.03
锌	乙酸盐	100	0.00	-0.04	0.00
锰	氯化物	100	0.00	+0.04	-0.03
铁(III)	氯化物	10	0.00	+0.04	-0.03
铁(III)	氯化物	100	0.00	-0.06	-0.51
铜	乙酸盐	100	-0.06	-0.06	-0.07
铝	硫酸盐	100	0.00	0.00	-0.03
硅酸盐	钠	100( $\text{SiO}_2$ )	0.00	0.00	—
尿 素	—	100	0.00	+0.04	-0.09
硫代硫酸盐	钠	100( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )	0.00	-0.03	-0.82
硫代硫酸盐	钠	1000( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )	0.00	0.00	-0.77
氯	—	2 ( $\text{Cl}_2$ )	0.00	-0.22	-0.25
氯	—	20 ( $\text{Cl}_2$ )	-0.01	-1.01	-2.81
氯 胺	—	2( $\text{Cl}_2$ )	—	-0.06	-0.07
氯 胺	—	20( $\text{Cl}_2$ )	-0.01	-0.30	-2.78
盐酸羟胺		100	0.00	0.00	-0.01
聚磷酸钠(六偏磷酸盐)		50	0.00	-0.03	-0.82
聚磷酸钠(六偏磷酸盐)		500	0.00	-0.80	-8.10

\* 存于试料中的物质质量。除在括号中另加指明外，此量指元素或化合物的量。

\*\* 假定没有干扰，最大影响分别为  $0.00\pm 0.02\text{ g}$ 、 $1.00\pm 0.08\text{ g}$ 、 $10.00\pm 0.14\text{ g}$ (95%置信极限)。