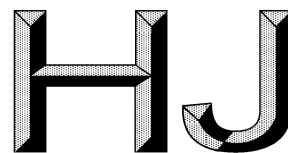


附件2



# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

代替 HJ/T 197—2005

## 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子 吸收光谱法

Water quality—Determination of nitrite 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.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
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.....	6
12 废物处置.....	7
13 注意事项.....	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，规范水中亚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、工业废水和海水中亚硝酸盐氮的气相分子吸收光谱法。

本标准是对《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 197-2005）的修订。

《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 197-2005）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，修订的主要内容有：

- 修改了标准的适用范围、标准的方法原理表述、干扰和消除；
- 增加了规范性引用文件、水样保存时间、质量保证与质量控制、注意事项；
- 优化了试剂配制、仪器条件参数、样品采集及分析步骤。

自本标准实施之日起，《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 197-2005）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：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站。

本标准验证单位：北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、山东省烟台生态环境监测中心。

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 亚硝酸盐氮的测定 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，试剂配制过程应在通风橱内进行，操作时应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亚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、工业废水和海水中亚硝酸盐氮的测定。

方法的检出限为 0.003 mg/L（以 N 计），测定下限为 0.012 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 方法原理

酸性介质（柠檬酸或盐酸）中，水样中亚硝酸盐氮在无水乙醇催化作用下，瞬间转化成二氧化氮气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与亚硝酸盐氮浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律。

## 4 干扰和消除

4.1 硫化物可对亚硝酸盐氮测定有正干扰，可根据仪器配置情况及水样性质，在吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管，酸化吹气，或乙酸锌、氢氧化钠絮凝沉淀后离心等任一方式消除。

4.2 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消除。

## 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 柠檬酸（ $C_6H_8O_7$ ）。

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

5.3 盐酸溶液。

盐酸 (5.2) 和水以 1:3 的体积比混合。

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

5.5 载流液, 可采取以下 2 种配制方式:

5.5.1 柠檬酸-乙醇: 称取 53 g 柠檬酸(5.1)加 350 ml 水, 溶解后加入 150 ml 无水乙醇(5.4), 具塞试剂瓶中混匀。

5.5.2 盐酸-乙醇: 于 500 ml 具塞试剂瓶中, 依次加入 400 ml 盐酸溶液 (5.3) 和 80 ml 无水乙醇 (5.4), 密塞充分混合并放气 3~4 次。

5.6 亚硝酸钠 ( $\text{NaNO}_2$ ) : 优级纯。

使用前  $105 \text{ }^\circ\text{C} \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干 4 h, 置于干燥器中冷却至室温。

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

准确称取 4.927 g 亚硝酸钠 (5.6) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水定容, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  以下冷藏、避光和密封可保存 30 d。亦可购买市售有证标准物质。

5.8 亚硝酸盐氮 (以 N 计) 标准中间液:  $\rho(\text{N})=40.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 ml 亚硝酸氮标准贮备液 (5.7) 于 250 ml 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。临用现配。

5.9 亚硝酸盐氮 (以 N 计) 标准使用液:  $\rho(\text{N})=2.00 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 ml 亚硝酸氮标准中间液 (5.8) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。临用现配。

5.10 氮气: 纯度  $>99.99\%$ , 用于吹扫去除干扰。

5.11 载气: 氮气 (纯度  $>99.9\%$ ) 或空气

注: 由空气发生器制备时, 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: 配备氘灯或锌 (Zn) 空心阴极灯, 宜具自动进样器、均质吹扫功能等。

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

6.4 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  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜 (6.3) 过滤。

## 7.2 样品保存

采集的水样贮存于采样瓶（6.1）中，4℃以下避光保存，24 h 内尽快测定。海水样品可低于-18℃冷冻保存7 d，冷冻保存时水样不宜过满，避免冻裂。

## 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（5.5）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）开始测定。

表1 仪器参考条件

项目	技术要求
光源	氘灯/空心阴极灯
载气	空气/氮气
载气流量	0.1 L/min
测量方式	峰高/峰面积
工作波长	213.9 nm

### 8.2 校准曲线的建立

分别准确移取亚硝酸盐氮标准使用液（5.9），配制质量浓度为0.000 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、2.00 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。以标准系列溶液中亚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，绘制校准曲线。

注1：可根据仪器灵敏度或样品的浓度范围适当调整校准曲线系列浓度点。

注2：如所用器具自动稀释功能，只需配制校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校准曲线。

### 8.3 样品测定

按照与校准曲线的建立（8.2）相同的条件测定样品。若测定结果超过校准曲线最高浓度点，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

样品中亚硝酸盐氮（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： $\rho$ ——样品中亚硝酸盐氮（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；

$a$ ——校准曲线的截距；

$b$ ——校准曲线的斜率，L/mg；

$D$ ——样品的稀释倍数。

### 9.2 结果表示

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

## 10 准确度

### 10.1 精密度

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）浓度为 0.0509 mg/L  $\pm$  0.0025 mg/L、0.260 mg/L  $\pm$  0.014 mg/L 和 2.27 mg/L  $\pm$  0.11 mg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.00%~2.2%、0.14%~1.8%、0.18%~0.62%；实验室间相对标准偏差分别为：1.4%、1.7%、1.5%；重复性限分别为：0.002 mg/L、0.006 mg/L、0.028 mg/L；再现性限分别为：0.14 mg/L、0.73 mg/L、6.3 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.171 mg/L，加标样品浓度平均值为 0.270 mg/L、0.364 mg/L、0.465 mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.23%~1.0%、0.15%~1.5%、0.40%~3.1%、0.23%~1.4%；实验室间相对标准偏差分别为：8.2%、4.6%、5.3%、3.8%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.013 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：0.48 mg/L、0.76 mg/L、1.0 mg/L、1.3 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.082 mg/L，加标样品浓度平均值为 0.132 mg/L、0.183 mg/L、0.284 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.46%~1.5%、0.31%~2.3%、0.22%~1.8%、0.29%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为：5.1%、3.8%、3.0%、3.0%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.004 mg/L、0.005 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：0.23 mg/L、0.37 mg/L、0.51 mg/L、0.80 mg/L。

7个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以N计）平均测定浓度为0.208 mg/L，加标样品浓度平均值为0.308 mg/L、0.409 mg/L、0.609 mg/L的海水统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.25%~0.95%、0.14%~0.79%、0.16%~0.85%、0.26%~0.71%；实验室间相对标准偏差分别为：5.8%、3.8%、2.6%、2.4%；重复性限分别为：0.004 mg/L、0.004 mg/L、0.006 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：0.58 mg/L、0.86 mg/L、1.1 mg/L、1.7 mg/L。

7个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以N计）平均测定浓度为0.102 mg/L，加标样品浓度平均值为0.151 mg/L、0.203 mg/L、0.303 mg/L的生活污水统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.30%~2.2%、0.25%~2.9%、0.35%~0.86%、0.13%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为：9.8%、8.1%、6.4%、5.3%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.004 mg/L、0.016 mg/L；再现性限分别为：0.29 mg/L、0.42 mg/L、0.57 mg/L、0.85 mg/L。

7个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以N计）平均测定浓度为1.12 mg/L，加标样品浓度平均值为1.60 mg/L、2.12 mg/L、3.18 mg/L的工业废水1统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.20%~1.4%、0.26%~1.7%、0.30%~1.4%、0.38%~1.1%；实验室间相对标准偏差分别为：2.1%、3.5%、1.6%、4.1%；重复性限分别为：0.020 mg/L、0.034 mg/L、0.044 mg/L、0.063 mg/L；再现性限分别为：3.1 mg/L、4.5 mg/L、5.9 mg/L、8.9 mg/L。

7个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以N计）平均测定浓度为0.111 mg/L，加标样品浓度平均值为0.161 mg/L、0.212 mg/L、0.314 mg/L的工业废水2统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.44%~1.7%、0.00%~1.1%、0.40%~1.5%、0.34%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为：13%、9.3%、6.1%、4.3%；重复性限分别为：0.19 mg/L、0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.007 mg/L；再现性限分别为：0.36 mg/L、0.45 mg/L、0.59 mg/L、0.88 mg/L。

## 10.2 正确度

7个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以N计）浓度为0.0509 mg/L±0.0025 mg/L、0.260 mg/L±0.014 mg/L、2.27 mg/L±0.11 mg/L的统一有证标准物质进行了6次重复测定，相对误差分别为：1.4%、1.4%、1.3%；相对误差最终值分别为1.4%±2.6%、1.4%±1.7%、1.3%±1.4%。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮（以N计）平均测定浓度为0.171 mg/L，加标浓度为0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L的地表水统一实际样品进行了6次重复测定：加标回收率分别为93.0%~108%、85.0%~102%、91.3%~106%，加标回收率最终值分别为99.8%±9.6%、96.6%±12%、98.7%±9.6%。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮（以N计）平均测定浓度为0.082 mg/L，加标浓度为0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L的地下水统一实际样品进行了6次重复测定：加标回收率分别为96.0%~106%、96.0%~107%、95.5%~107%，加标回收率最终值分别为101%±7.4%、101%±7.2%、101%±7.4%。



7家实验室分别对亚硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为0.208 mg/L,加标浓度为0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L的海水统一实际样品进行了6次重复测定:加标回收率分别为95.7%~105%、97.5%~105%、98.8%~108%,加标回收率最终值分别为101%±5.8%、101%±6.2%、102%±8.2%。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为0.102 mg/L,加标浓度为0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L的生活污水统一实际样品进行了6次重复测定:加标回收率分别为93.5%~106%、98.0%~106%、95.0%~107%,加标回收率最终值分别为98.7%±9.2%、101%±6.2%、100%±7.2%。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为1.12 mg/L,加标浓度为0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L的工业废水1统一实际样品进行了6次重复测定:加标回收率分别为84.0%~103%、98.0%~105%、97.0%~119%,加标回收率最终值分别为97.7%±14%、100%±5.2%、103%±15%。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为0.111 mg/L,加标浓度为0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L的工业废水2统一实际样品进行了6次重复测定:加标回收率分别为96.6%~104%、98.0%~106%、99.1%~108%,加标回收率最终值分别为101%±4.8%、102%±6.6%、103%±7.0%。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每批样品应至少做1个实验室空白,实验室空白的吸光度应小于0.0300。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

### 11.2 校准

校准曲线应不少于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。校准曲线的相关系数应 $\geq 0.999$ 。

每批样品(少于20个)应至少测定1个校准曲线中间点浓度的标准溶液,其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则,应重新绘制校准曲线。

### 11.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行样,样品数量少于10个时,应至少测定1个平行样,当样品亚硝酸盐氮含量 $\leq 0.5$  mg/L时,平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内;当样品亚硝酸盐氮含量 $> 0.5$  mg/L时,平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 5\%$ 以内。

### 11.4 正确度控制

每批样品(少于20个)至少测定1个有证标准物质或基体加标样品,有证标准物质的测定值应在允许的范围内,加标回收率应控制在80%~120%之间。

## 12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

## 13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 实验室环境应清洁，避免挥发性有机化合物对测试的干扰。

---