

34.2.6 记录与计算

据($A_w - A_b$)值在工作曲线上查得水样中有机碳的浓度(mg/L)。或用线性回归方程计算。

34.2.7 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

- 除非另作说明,本法所用试剂均为分析纯,水为无碳水或等效纯水;
- 将蒸馏水盛于全玻璃回流装置中,并按每升水加 10 g 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)和 2 mL 磷酸(34.2.3.2),投入少许沸石,加热回流 4 h 后,换上全玻璃磨口蒸馏接收装置,蒸出无碳水,收集中间馏分于充满氮气的玻璃具塞瓶中。蒸馏装置需接一个内装活性碳和钠石灰的吸收管,以吸收外界进入的二氧化碳和有机气体;
- 所用玻璃器皿使用前须用硫酸-重铬酸钾洗液浸泡 1 d~2 d,自来水冲洗后用蒸馏水洗涤,最后用无碳水洗净;
- 无碳水应在临用时制备;
- 工作曲线标准系列溶液配制和样品测定试样制备时,去除溶液无机碳的通氮管应插入液体底部;去除盛有待测溶液安瓿瓶顶部空间无机碳的通氮管口应稍高于液面;
- 安瓿瓶封口时应将安瓿瓶口与一装有碱石棉的玻璃三通管连接,避免外部二氧化碳气体沾污;
- 测定时要保持载气流量恒定。夹安瓿瓶和插入不锈钢导管的动作应迅速,以免影响测定精密度;
- 每次测定前需更换盐酸羟胺溶液和高氯酸镁,以防水气和氯气进入分析仪干扰测定;
- 样品采集后应立即用 Whatman GF/C 玻璃纤维滤膜过滤和分析。若不能立即分析,试样应添加少许氯化汞并置于冰箱保存。

35 无机氮

无机氮的化合物种类很多。本章所指无机氮仅包括氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的总和。测定方法分别参见 36,37,38 章。

36 氨

36.1 靛酚蓝分光光度法

36.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水及河口水。

本方法为仲裁方法。

36.1.2 方法原理

在弱碱性介质中,以亚硝酰铁氰化钠为催化剂,氨与苯酚和次氯酸盐反应生成靛酚蓝,在 640 nm 处测定吸光值。

36.1.3 试剂及其配制

36.1.3.1 铵标准贮备溶液(100.0 mg/L-N):称取 0.471 6 g 硫酸铵[(NH_4)₂SO₄],预先在 110℃ 烘 1 h,置于干燥器中冷却],溶于少量水中,全量转入 1 000 mL 量瓶中,加水至标线,混匀。加 1 mL 三氯甲烷(CHCl₃),振摇混合。贮于棕色试剂瓶中,冰箱内保存。有效期半年。

36.1.3.2 铵标准使用溶液(10.0 mg/L-N):移取 10.0 mL 铵标准贮备液(见 36.1.3.1)置于 100 mL 量瓶中,加水至标线,混匀。临用时配制。

36.1.3.3 柠檬酸钠溶液(480 g/L):称取 240 g 柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O),溶于 500 mL 水中,加入 20 mL 氢氧化钠溶液(见 36.1.3.4),加入数粒防爆沸石,煮沸除氨直至溶液体积小于 500 mL。冷却后用水稀释至 500 mL。盛于聚乙烯瓶中。此溶液长期稳定。

36.1.3.4 氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=0.50\text{ mol/L}$]:称取 10.0 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 1 000 mL 水



中,加热蒸发至 500 mL。盛于聚乙烯瓶中。

36.1.3.5 苯酚溶液:称取 38 g 苯酚(C_6H_5OH)和 400 mg 亚硝酰铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$],溶于少量水中,稀释至 1 000 mL,混匀。盛于棕色试剂瓶中,冰箱内保存。此溶液可稳定数月。

36.1.3.6 硫代硫酸钠溶液[$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0.10 \text{ mol/L}$]:称取 25.0 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$),溶于少量水中,稀释至 1 000 mL。加 1 g 碳酸钠(Na_2CO_3),混匀。转入棕色试剂瓶中保存。

36.1.3.7 淀粉溶液(5 g/L):称取 1 g 可溶性淀粉,加少量水搅成糊状,加入 100 mL 沸水,搅匀,电炉上煮至透明。取下冷却后加 1 mL 冰醋酸(CH_3COOH),用水稀释至 200 mL。盛于试剂瓶中。

36.1.3.8 次氯酸钠溶液(市售品有效氯含量不少于 5.2%):此溶液使用时按以下方法标定。

加 50 mL 硫酸溶液(见 36.1.3.10)至 100 mL 锥形瓶中,加入约 0.5 g 碘化钾(KI),混匀。加 1.00 mL 次氯酸钠溶液(见 36.1.3.8),以硫代硫酸钠溶液(见 36.1.3.6)滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(见 36.1.3.7),继续滴定至蓝色消失。记下硫代硫酸钠溶液的体积,1.00 mL 相当于 3.54 mg 有效氯。

36.1.3.9 次氯酸钠使用溶液(1.50 mg/mL 有效氯):用氢氧化钠溶液见(36.1.3.4)稀释一定量的次氯酸钠溶液(见 36.1.3.8),使其 1.00 mL 中含 1.50 mg 有效氯。此溶液盛于聚乙烯瓶中置冰箱内保存,可稳定数周。

36.1.3.10 硫酸溶液[$c(H_2SO_4) = 0.5 \text{ mol/L}$]:移取 28 mL 硫酸($H_2SO_4, \rho = 1.84 \text{ g/mL}$)缓慢地倾入水中,并稀释至 1 L,混匀。

36.1.3.11 无氨海水:采集氨氮低于 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的海水,用 0.45 μm 滤膜过滤后贮于聚乙烯桶中,每升海水加 1 mL 三氯甲烷,混合后即可作为无氨海水使用。

36.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

- 分光光度计:5 cm 测定池;
- 具塞比色管:容量 50 mL;
- 自动移液管:容量 1 mL;
- 一般实验室常用仪器和设备。

36.1.5 分析步骤

36.1.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线:

- a) 取 6 个 100 mL 量瓶,分别加入 0 mL, 0.30 mL, 0.60 mL, 0.90 mL, 1.20 mL, 1.50 mL 铵标准使用溶液(见 36.1.3.2),加无氨海水(见 36.1.3.11)至标线,混匀;
- b) 移取 35.0 mL 上述各点溶液,分别置于 50 mL 具塞比色管中;
- c) 各加入 1.0 mL 柠檬酸钠溶液(见 36.1.3.3),混匀;
- d) 各加入 1.0 mL 苯酚溶液(见 36.1.3.5),混匀;
- e) 各加入 1.0 mL 次氯酸钠使用溶液(36.1.3.9),混匀。放置 6 h 以上(淡水样品放置 3 h 以上);
- f) 选 640 nm 波长,5 cm 测定池,以水作参比溶剂,测定吸光值 A_i ,其中 0 浓度为 A_0 ;
- g) 以吸光值($A_i - A_0$)为纵坐标,氨-氮浓度(mg/L)为横坐标,绘制标准曲线。

36.1.5.2 水样测定

按以下步骤测定样品:

- a) 移取 35.0 mL 已过滤水样,置于 50 mL 具塞比色管中;
- b) 按照 36.1.5.1.c)~36.1.5.1.f) 步骤测定水样的吸光度 A_w ;
- c) 同时取 35.0 mL 无氨海水(见 36.1.3.11),置于 50 mL 具塞比色管中,按水样测定步骤测定分析空白吸光度 A_b ;

d) 查标准曲线或用线性回归方程计算水样中氨氮浓度(mg/L)。

36.1.6 记录与计算

将测试结果记入表 A.16 及表 A.3 中，并按以下不同情况计算水样氨-氮的浓度：

- 测定海水样品，若绘制标准曲线用盐度相近的无氨海水时，可由 $A_w - A_b$ 值查标准曲线直接得出氨氮浓度(mg/L)；
- 对于海水或河口区水样，若绘制标准曲线时，用无氨蒸馏水，则水样的吸光度 A_w 扣除分析空白吸光度 A_b 后，还应根据所测水样的盐度乘上相应的盐误差校正系数 f (见表 9)，即据 $f(A_w - A_b)$ 值查标准曲线或用线性回归方程计算水样中氨-氮的浓度(mg/L)。

表 9 盐误差校正系数表

S	0~8	11	14	17	20	23	27	30	33	36
盐效应校正系数 f	1.00	1.01	1.02	1.03	1.04	1.05	1.06	1.07	1.08	1.09

36.1.7 精密度和准确度

氨-氮浓度为 $30 \mu\text{g}/\text{L}$, $90 \mu\text{g}/\text{L}$, $150 \mu\text{g}/\text{L}$ 的人工合成样品，重复性相对标准偏差为 1.2% 。氨-氮浓度为 $1400 \mu\text{g}/\text{L}$ 的人工合成样品，再现性相对标准偏差为 4% ；相对误差为 2.8% 。

36.1.8 注意事项

本标准执行中应注意如下事项：

- 除非另作说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为无氨蒸馏水或等效纯水；
- 水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后盛于聚乙烯瓶中。应从速分析，不能延迟 3 h 以上；若样品采集后不能立即分析，则应快速冷冻至 -20°C 。样品熔化后立即分析；
- 测定中要避免空气中的氨对水样或试剂的沾污；
- 若发现苯酚出现粉红色则必须精制，即：取适量苯酚置蒸馏瓶中，徐徐加热，用空气冷凝管冷却，收集 $182^\circ\text{C} \sim 184^\circ\text{C}$ 馏分。精制后的苯酚为无色结晶状。在酚的蒸馏过程中应注意爆沸和火灾；
- 样品和标准溶液的显色时间保持一致，并避免阳光照射；
- 该法重现性好，空白值低，有机氯化物不被测定，但反应慢，灵敏度略低。

36.2 次溴酸盐氧化法

36.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水及河口水中氨-氮的测定。本法不适用于污染较重，含有机物较多的养殖水体。

36.2.2 方法原理

在碱性介质中次溴酸盐将氨氧化为亚硝酸盐，然后以重氮-偶氮分光光度法测亚硝酸盐氮的总量，扣除原有亚硝酸盐氮的浓度，得氨氮的浓度。

36.2.3 试剂及其配制

36.2.3.1 铵标准贮备溶液($100 \text{ mg}/\text{L-N}$)：称取 0.4716 g 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 预先在 110°C 下干燥 1 h]溶于少量水中，全量移入 1000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。加 1 mL 三氯甲烷(CHCl_3)，混匀。贮于 1000 mL 棕色试剂瓶中，冰箱内保存。有效期半年。

36.2.3.2 铵标准使用溶液($10.0 \text{ mg}/\text{L-N}$)：移取 10.0 mL 铵标准贮备溶液(见 36.2.3.1)于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。临用前配制。

36.2.3.3 氢氧化钠溶液($400 \text{ g}/\text{L}$)：称取 200 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 1000 mL 水中，加热蒸发至 500 mL ，盛于聚乙烯瓶中。

36.2.3.4 盐酸溶液($1+1$)：将同体积盐酸($\text{HCl}, \rho=1.19 \text{ g}/\text{mL}$)与同体积的水混匀。

36.2.3.5 溴酸钾-溴化钾贮备溶液：称取 2.8 g 溴酸钾(KBrO_3)和 20 g 溴化钾(KBr)溶于 1000 mL 水