

附件 6
ZCS
Z



中华人民共和国国家标准

GB ××××-××××

代替 GB 7478-87

水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法

Water Quality-Determination of Ammonium-

Distillation and Titration Method

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 方法原理	1
3 试剂和材料	1
4 仪器和设备	2
5 样品	3
8 准确度和精密度	4

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中氨氮的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨氮的蒸馏-中和滴定法。

本标准是对《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》（GB 7478-87）的修订。

本标准首次发布于 1987 年，原标准起草单位是江苏省环境监测站。本次为首次修订。

本次修订的主要内容如下：

- 修改了标准的名称，由《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》修改为《水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》
- 在适用范围中，取消了灵敏度；将“最低检出浓度”改为“检出限”，明确了测定下限和测定上限。
- 用硫酸标准溶液替代了盐酸标准溶液。
- 增加了酸标准溶液的标定方法。
- 修改了混合指示剂的配制方法。
- 取消了各种形态氮的质量浓度的换算系数表。

自本标准实施之日起，《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》（GB 7478-87）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨氮的蒸馏-中和滴定法。

本标准适用于饮用水及废水中氨氮的测定。

使用 250ml 试料，方法检出限为 0.2mg/L，测定下限为 0.8mg/L；使用 10ml 试料，测定上限可达到 1000 mg/L（均以 N 计）。

在本标准规定的条件下可以被蒸馏出来的能够与酸反应的物质均干扰测定。例如，尿素、挥发性胺和氯化样品中的氯胺等。

2 方法原理

调节试样的 pH 在 6.0~7.4 的范围内，加入氧化镁使呈微碱性，蒸馏释出的氨用硼酸溶液吸收。以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用硫酸标准溶液滴定馏出液中的氨或铵（以 N 计）。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为按 3.1 制备的水。

3.1 水：无氨水，用下述方法之一制备。

3.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加 10g 同样的树脂，以利于保存。

3.1.2 蒸馏法

在 1000ml 的蒸馏水中，加 0.1ml 硫酸（ $\rho = 1.84\text{g/ml}$ ），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50ml 馏出液，然后将约 800ml 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）。

3.2 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）：基准试剂。

3.3 碳酸钠标准溶液： $c(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0200\text{mol/L}$ 。

称取经 180℃干燥 2h 的无水碳酸钠（3.2） $0.53\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ ，溶于新煮沸放冷的水中，移入 500ml 容量瓶中，稀释至标线。

3.4 甲基橙指示液： $\rho = 0.5 \text{g/L}$ 。

3.5（1+9）硫酸溶液。

3.6 硫酸标准溶液: $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)=0.0200\text{mol/L}$ 。

取 5.6ml (1+9) 硫酸溶液 (3.5) 于 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。其浓度由如下方法标定:
移取 25.00 ml 碳酸钠标准溶液 (3.3) 于 150ml 锥形瓶中, 加 25ml 水, 加 1 滴 0.05% 甲基橙指示液,
用硫酸标准溶液 (3.6) 滴定至淡橙红色为止。记录消耗的体积。用公式 (1) 计算硫酸溶液 (3.6) 的
浓度:

$$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = c_1 \cdot V_1 / V_2 \quad (1)$$

式中:

c ——硫酸溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——碳酸钠标准溶液 (3.3) 的浓度, mol/L;

V_1 ——碳酸钠标准溶液 (3.3) 的体积 ml;

V_2 ——硫酸标准溶液 (3.6) 的体积, ml。

3.7 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$

将 20g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于约 200ml 水中, 冷至室温, 稀释至 500ml。

3.8 轻质氧化镁: 不含碳酸盐, 在 500℃ 下加热氧化镁, 以除去碳酸盐。

3.9 乙醇: 95%。

3.10 混合指示剂溶液:

称取 200mg 甲基红溶于 100ml 乙醇 (3.9) 中; 另称取 100mg 亚甲蓝溶于 100ml 乙醇 (3.9) 中。
取两份甲基红溶液与一份亚甲蓝溶液混合备用。此溶液可稳定一个月。

3.11 硼酸 (H_3BO_3) 吸收液: $\rho = 20\text{g/L}$ 。

称取 20 g 硼酸溶于水, 稀释至 1000ml。

3.12 溴百里酚蓝 (bromthymol blue) 指示液: 称取 0.25g 溴百里酚蓝溶于水, 稀释至 500 ml。

3.13 沸石: 如玻璃珠。

3.14 防沫剂: 如石蜡碎片。

4 仪器和设备

4.1 氨氮蒸馏装置: 有 500ml 凯式烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成 (见图 1), 冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管, 使出口尖端浸入吸收液液面下约 2 cm 。

4.2 蒸馏器清洗: 向蒸馏烧瓶中加入 350 ml 水, 加数粒玻璃珠 (3.10), 装好仪器, 蒸馏到至少收集了 100 ml 水, 将馏出液及瓶内残留液弃去。

4.4 实验室常用仪器

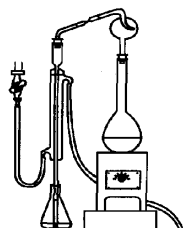


图 1 氨氮蒸馏装置

5 样品

水样应采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，并尽快分析，必要时可加硫酸（3.5）将水样酸化至 $\text{pH} < 2$ 在 $2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 下存放。但应注意防止酸化样品吸收空气中的氨而被污染。

6 分析步骤

6.1 试样体积的选择

如果已知样品中大约的氨氮含量，可按表 1 选择试样体积。

表 1 试样体积选择表

氨氮浓度 c_{N} (mg/L)	试样体积 (ml)
<10	250
10~20	100
10~20	50
50~100	25

6.2 预蒸馏

蒸馏烧瓶的清洗：向蒸馏烧瓶中加入 300 ml 水，加数粒玻璃珠，装好仪器，蒸馏到至少收集 100 ml 水时，将馏出液及瓶内残留液弃去。

蒸馏操作：将 50 ml 硼酸吸收液（3.11）移入接收瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250 ml 水样（如氨氮含量高，可适当少取水样，加水至 250 ml）移入凯式烧瓶中，加 2 滴溴百里酚蓝指示液（3.12），必要时，用氢氧化钠溶液（3.7）或硫酸溶液（3.5）调整 pH 至 6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色）之间，加入 0.25g 轻质氧化镁（3.8）及数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为 10 ml/min，待馏出液达 200ml 时，停止蒸馏。

注：在蒸馏刚开始时，氨气蒸出速度较快，加热不能过快，否则造成水样暴沸，馏出液温度升高，氨吸收不完全。

馏出液速率应保持在（8~10）ml/min。

注：如果试样中存在余氯，应在加入几粒结晶硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）除去。

如果氨的蒸出速度很慢，表明可能存在干扰物质，它们在缓慢水解产生氨。

6.3 空白试验

用 250ml 水代替试样，按 6.2 步骤操作。

6.4 滴定

将全部馏出液转移到锥形瓶中，加入 2 滴混合指示剂溶液（3.10），用硫酸标准滴定液（3.6）滴定，至馏出液由绿色变成淡紫色为终点，并记录消耗的硫酸标准的体积。

7 结果表示

水样中氨氮的浓度 ρ_{N} （mg/L）用公式（2）计算：

$$\rho_{\text{N}} = \frac{V_{\text{s}} - V_{\text{b}}}{V} \times M \times 14.01 \times 1000 \quad (2)$$

式中：

V —— 所取试样的体积，ml；

V_{s} —— 滴定试样所消耗的硫酸标准溶液的体积，ml；

V_{b} —— 滴定空白试验（6.3）所消耗的硫酸标准溶液的体积，ml；

C —— 滴定用的硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

M —— 氨氮的摩尔质量，14.01g/mol。

8 准确度和精密度

测定的再现性标准偏差如表 3 所示。

表 3 再现性标准偏差

样品	氨氮含量 mg/L	试样体积 ml	自由度	标准偏差 mg/L	相对标准 偏差 %
标准溶液	4.0	250	10	0.23	5.8
标准溶液	40	250	11	0.56	1.4
澄清的污水	35	100	16	0.70	2.0
污水厂出水	1.8	25	11	0.16	8.9