

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 198—2024
代替 HJ/T 198—2005

水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality—Determination of nitrate nitrogen—
Gas-phase molecular absorption spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-12-25 发布

2025-07-01 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	5
12 废物处置	5
13 注意事项	6
附录 A (资料性附录) 方法的准确度	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》《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、工业废水和海水中硝酸盐氮的气相分子吸收光谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准是对《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198—2005)的修订。

《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198—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。本次为第一次修订，主要修订内容如下：

- 增加了规范性引用文件、质量保证和质量控制、废物处置以及注意事项；
- 删除了术语与定义条款、气液分离装置的描述；
- 修改了试剂和材料、样品的采集和保存、结果计算与表示；
- 完善了标准的适用范围、方法原理的表述、干扰和消除、光源类型、载气类型和分析步骤。
- 细化了仪器参考条件。

自本标准实施之日起，《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198—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。

本标准起草单位：中国环境监测总站、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖南省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、陕西省环境监测中心站、内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站、辽宁省大连生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、广东省东莞生态环境监测站、广西壮族自治区海洋环境监测中心站。

本标准生态环境部 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2024 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 硝酸盐氮的测定

气相分子吸收光谱法

警告:实验中使用的盐酸、硫酸均具有腐蚀性,且盐酸还具有强挥发性,三氯化钛具有一定的毒性。试剂配制应在通风橱内操作,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、工业废水和海水中硝酸盐氮(以 N 计)的测定。
方法检出限为 0.008 mg/L,测定下限为 0.032 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标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

- 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

盐酸介质中,一定温度条件下三氯化钛将样品中的硝酸盐还原分解生成一氧化氮,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硝酸盐氮浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

4 干扰和消除

- 4.1 样品中亚硝酸盐氮对测定结果产生正干扰,可通过加入氨基磺酸溶液消除。
- 4.2 样品中硫代硫酸根或者亚硫酸根对测定结果产生正干扰,可通过加入高锰酸钾溶液消除。
- 4.3 样品中含高价态阳离子,可通过加入三氯化钛溶液消除。
- 4.4 样品中高浓度挥发性有机物可对测定结果产生正干扰,可采用氮气吹扫或加热的方式消除。

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 盐酸(HCl): $\rho=1.18\text{ g/mL}$, $w\in[36.0\%,38.0\%]$ 。

5.2 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.83\text{ g/mL}$ 。

5.3 硝酸钾(KNO_3):基准试剂或优级纯。

使用前于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干2 h,置于干燥器中冷却至室温。

5.4 三氯化钛(TiCl_3)溶液: $w\in[15\%,20\%]$ 。

5.5 盐酸溶液。

盐酸(5.1)和水以1:3的体积比混合。

5.6 硫酸溶液。

硫酸(5.2)和水以1:4的体积比混合。

5.7 氨基磺酸溶液: $w(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})=10\%$ 。

称取100 g氨基磺酸铵溶于少量水中,加水定容至1 000 mL。

5.8 高锰酸钾溶液: $w(\text{KMnO}_4)=0.1\%$ 。

称取1 g高锰酸钾溶于少量水中,加水定容至1 000 mL。

5.9 载流液。

盐酸溶液(5.5)与三氯化钛溶液(5.4)以1:3的体积比混合,避光密封可保存60 d。载流液也可按仪器说明书要求配制,保存条件参考仪器说明书。

5.10 硝酸盐氮(以N计)标准贮备溶液: $\rho(\text{N})=1\,000\text{ mg/L}$ 。

准确称取7.216 5 g(精确至0.1 mg)硝酸钾(5.3)溶于适量水中,全量转入1 000 mL容量瓶,用水定容至标线。密封、避光, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下可冷藏保存180 d。亦可购买市售有证标准溶液。

5.11 硝酸盐氮(以N计)标准中间液: $\rho(\text{N})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取25.00 mL硝酸盐氮标准贮备液(5.10)于250 mL容量瓶中,用水定容至标线,密封、避光, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下可冷藏保存180 d。

5.12 硝酸盐氮(以N计)标准使用液: $\rho(\text{N})=10.0\text{ mg/L}$ 。

准确移取10.00 mL硝酸盐氮标准中间液(5.11)于100 mL容量瓶中,用水定容至标线,临用现配。

5.13 滤膜:孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.14 载气:氮气(纯度 $\geq 99.9\%$)或空气。使用无油空气泵或空气发生器制备空气作为载气来源时,气体出口需连接带变色硅胶的净化器,以去除空气中水分的干扰。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶:具塞(盖)的聚乙烯瓶或硬质棕色玻璃瓶,容积不小于250 mL。

6.2 气相分子吸收光谱仪:配备氘灯或镉(Cd)空心阴极灯,具备均质吹扫功能,内置气-液分离装置等。

6.3 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

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 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜(5.13)过滤。样品贮存于采样瓶(6.1)中, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存,3 d内完成测定。海水样品如不能及时分析,应于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻保存,30 d内完成测定,冷冻保存时样品不宜过满,避免冻裂。

7.2 试样的制备

7.2.1 将采集的样品(7.1)摇匀,移取适量至气相分子吸收光谱仪(6.2)的样品管,待测。超过标准曲线最高点浓度的样品可适当稀释后待测。

7.2.2 样品中存在干扰时,可采用以下方式消除干扰;多种干扰共存时,应先消除亚硝酸盐氮的干扰:

- a) 加入试样体积 1% 的氨基磺酸溶液(5.7)消除亚硝酸盐氮干扰,若样品中亚硝酸盐氮含量较高,可通过增大氨基磺酸溶液浓度消除干扰或者通过稀释试样降低干扰物浓度,再加入试样体积 1% 的氨基磺酸溶液(5.7),待测;
- b) 硫代硫酸根或者亚硫酸根的干扰,可预先滴加硫酸溶液(5.6),调整试样 pH 值至 3~5,再滴加高锰酸钾溶液(5.8)至粉红色不再消失,待测;
- c) 样品中含高价态阳离子,在进样前加入三氯化钛溶液(5.4),至溶液紫红色不褪,取上清液测定;
- d) 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(5.14)吹扫或加热的方式消除。氮气吹扫流量 0.2 L/min,吹扫时间 45 min;加热的方式为移取适量混匀后的样品,加热煮沸 5 min~10 min,冷却后用实验用水补足至原体积后,待测。

7.3 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品,按照与试样的制备(7.2)相同的步骤制备实验室空白试样。

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 中的参考条件设置仪器(或根据仪器运行状况,参考仪器说明书优化)。用载流液(5.9)清洗管路,待开机预热 20 min 或 1 min 内吸光度基线漂移在 ± 0.0005 以内时开始测定。

表 1 仪器参考条件

项目	技术指标	
	光源	氙灯
工作波长	214.6 nm	214.4 nm
载气	氮气/空气	
载气流量	0.12 L/min	
气源输出压力	0.3 MPa~0.4 MPa	
测量方式	峰高/峰面积	
加热温度	70 °C~85 °C	

8.2 标准曲线的建立

准确移取硝酸盐氮标准使用液(5.12)于一组容量瓶中,配制质量浓度为 0 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L 的标准系列溶液,可根据仪器灵敏度或样品的浓度在标准曲线线性范围内调整系列浓度点。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,绘制标准曲线。

注:如所用仪器具有自动稀释功能,只需配制标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标准曲线。

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立(8.2)相同的条件测定试样(7.2)。若测定结果超过标准曲线最高浓度点,应稀释后测定。

8.4 实验室空白试验

按照与试样的测定(8.3)相同的条件,测定实验室空白试样(7.3)。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中硝酸盐氮(以 N 计)的质量浓度,按照公式(1)计算。

$$\rho = \rho_x \times D \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——样品中硝酸盐氮(以 N 计)的质量浓度,mg/L;

ρ_x ——由试样吸光度扣除空白吸光度的值在标准曲线上查得试样中硝酸盐氮(以 N 计)的质量浓度,mg/L;

D ——试样的稀释倍数。

9.2 结果表示

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

10 准确度

10.1 精密度

8 家实验室分别对硝酸盐氮(以 N 计)质量浓度为 0.030 mg/L 的统一标准溶液以及 0.900 mg/L \pm 0.036 mg/L、1.90 mg/L \pm 0.09 mg/L、3.56 mg/L \pm 0.14 mg/L 的统一有证标准物质重复测定 6 次;实验室内相对标准偏差范围分别为 3.8%~7.4%、0.26%~1.6%、0.26%~0.85%、0.23%~1.5%;实验室间相对标准偏差分别为 15%、1.8%、2.3%、1.4%;重复性限分别为:0.005 mg/L、0.019 mg/L、0.034 mg/L、0.083 mg/L;再现性限分别为 0.010 mg/L、0.048 mg/L、0.13 mg/L、0.16 mg/L。

8 家实验室分别对硝酸盐氮(以 N 计)平均测定浓度依次为 1.82 mg/L、0.932 mg/L、1.17 mg/L、4.77 mg/L、5.33 mg/L、22.9 mg/L 的地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水 1 和工业废水 2 的统一样品重复测定 6 次;实验室内相对标准偏差范围分别为 0.26%~4.4%、0.23%~4.1%、0.42%~8.8%、0.18%~4.8%、0.57%~2.2%、0%~5.0%;实验室间相对标准偏差分别为 1.1%、4.9%、6.5%、1.2%、4.9%、3.1%;重复性限分别为:0.15 mg/L、0.11 mg/L、0.10 mg/L、0.24 mg/L、0.20 mg/L、1.4 mg/L;再现性限分别为 0.25 mg/L、0.16 mg/L、0.23 mg/L、0.27 mg/L、0.76 mg/L、2.3 mg/L。

方法精密度具体测试结果参见附录 A 中的表 A.1。

10.2 正确度

8家实验室分别对硝酸盐氮(以N计)质量浓度为0.900 mg/L \pm 0.036 mg/L、1.90 mg/L \pm 0.09 mg/L、3.56 mg/L \pm 0.14 mg/L的统一有证标准物质重复测定6次,相对误差分别为-3.1%~1.3%、-3.7%~2.8%、-2.2%~2.5%;相对误差最终值分别为-0.64% \pm 3.6%、-0.18% \pm 4.6%、0.51% \pm 2.8%。

8家实验室分别对硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为1.82 mg/L,加标浓度为1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L的地表水统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为:94.0%~105%、96.0%~106%、88.2%~110%;加标回收率最终值分别为:99.5% \pm 7.0%、99.9% \pm 6.9%、97.6% \pm 12%。

8家实验室分别对硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为0.932 mg/L,加标浓度为0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L的地下水统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为:82.7%~112%、88.4%~108%、95.4%~104%;加标回收率最终值分别为:97.4% \pm 18%、99.4% \pm 12%、100% \pm 5.0%。

8家实验室分别对硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为1.17 mg/L,加标浓度为0.600 mg/L、1.20 mg/L、2.50 mg/L的海水统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为:86.7%~105%、94.2%~108%、92.8%~101%;加标回收率最终值分别为:98.5% \pm 11%、100% \pm 9.2%、98.4% \pm 5.9%。

8家实验室分别对硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为4.77 mg/L,加标浓度为2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L的生活污水统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为:94.4%~110%、93.0%~102%、85.2%~102%;加标回收率最终值分别为:101% \pm 11%、96.9% \pm 7.6%、94.7% \pm 11%。

8家实验室分别对硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为5.33 mg/L,加标浓度为3.00 mg/L、6.00 mg/L、12.0 mg/L的工业废水1统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为:94.7%~111%、93.7%~115%、93.9%~107%;加标回收率最终值分别为:101% \pm 12%、102% \pm 13%、99.4% \pm 9.8%。

8家实验室分别对硝酸盐氮(以N计)平均测定浓度为22.9 mg/L,加标浓度为10.0 mg/L、20.0 mg/L的工业废水2统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为:90.0%~105%、86.5%~108%;加标回收率最终值分别为:98.0% \pm 10%、99.7% \pm 13%。

方法正确度具体测试结果参见附录A中的表A.2和表A.3。

11 质量保证和质量控制

11.1 每20个或每批次样品(少于20个)应至少做1个实验室空白,实验室空白的吸光度应 \leq 0.005。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

11.2 标准曲线应不少于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,标准曲线的相关系数应 \geq 0.999。每20个或每批次样品(少于20个)应至少测定1个标准曲线中间点浓度的标准溶液,其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 \pm 10%以内。否则,应重新绘制标准曲线。

11.3 每20个或每批次样品(少于20个)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。样品硝酸盐氮含量 \leq 4 mg/L时,平行样测定结果的相对偏差应在 \pm 15%以内;样品硝酸盐氮含量 $>$ 4 mg/L时,平行样测定结果的相对偏差应在 \pm 10%以内。

11.4 每20个或每批次样品(少于20个)应测定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不确定度范围内,基体加标回收率应控制在80%~120%之间。

12 废物处置

实验过程中产生的废物应集中收集,分类保存,并做好相应标识,依法处置。

13 注意事项

- 13.1 实验室环境应清洁,避免挥发性有机物对测定的干扰。
- 13.2 实验产生废气含有一氧化氮,应注意通风防护。
- 13.3 冷冻样品从冰箱取出后,放室温至全部溶解,摇匀后取样待测。



附 录 A
(资料性附录)
方法的准确度

8 家实验室测定的方法精密度结果见表 A.1,方法正确度结果见表 A.2 和表 A.3。

表 A.1 方法精密度汇总表

样品类型	平均浓度 (mg/L)	实验室内标准偏 差范围(%)	实验室内标准 偏差(%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
统一标准溶液 (0.030 mg/L)	0.028	3.8~7.4	15	0.005	0.010
有证标准物质 1 (0.900±0.036)mg/L	0.894	0.26~1.6	1.8	0.019	0.048
有证标准物质 2 (1.90±0.09)mg/L	1.90	0.26~0.85	2.3	0.034	0.13
有证标准物质 3 (3.56±0.14)mg/L	3.58	0.23~1.5	1.4	0.083	0.16
地表水	1.82	0.26~4.4	1.1	0.15	0.25
地下水	0.932	0.23~4.1	4.9	0.11	0.16
海水	1.17	0.42~8.8	6.5	0.10	0.23
生活污水	4.77	0.18~4.8	1.2	0.24	0.27
工业废水 1	5.33	0.57~2.2	4.9	0.20	0.76
工业废水 2	22.9	0.00~5.0	3.1	1.4	2.3

表 A.2 方法正确度汇总表(加标回收)

样品类型	平均浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地表水	1.82	1.00	94.0~105	99.5	3.5	99.5±7.0
		2.00	96.0~106	99.9	3.5	99.9±6.9
		4.00	88.2~110	97.6	6.2	97.6±12
地下水	0.932	0.500	82.7~112	97.4	8.9	97.4±18
		1.00	88.4~108	99.4	6.2	99.4±12
		2.00	95.4~104	100	2.5	100±5.0
海水	1.17	0.600	86.7~105	98.5	5.7	98.5±11
		1.20	94.2~108	100	4.6	100±9.2
		2.50	92.8~101	98.4	3.0	98.4±5.9
生活污水	4.77	2.50	94.4~110	101	5.4	101±11
		5.00	93.0~102	96.9	3.8	96.9±7.6

表 A.2 方法正确度汇总表（加标回收）（续）

样品类型	平均浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
生活污水	4.77	10.0	85.2~102	94.7	5.3	94.7±11
工业废水 1	5.33	3.00	94.7~111	101	5.8	101±12
		6.00	93.7~115	102	6.3	102±13
		12.0	93.9~107	99.4	4.9	99.4±9.8
工业废水 2	22.9	10.0	90.0~105	98.0	5.0	98.0±10
		20.0	86.5~108	99.7	6.6	99.7±13

表 A.3 方法正确度汇总表（有证标准物质）

有证标准物质	标准参考范围 (mg/L)	相对误差范围 (%)	相对误差最终值 (%)
1	0.900±0.036	-3.1~1.3	-0.64±3.6
2	1.90±0.09	-3.7~2.8	-0.18±4.6
3	3.56±0.14	-2.2~2.5	0.51±2.8