



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 197—2024
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

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	5
11 质量保证和质量控制	6
12 废物处置	6

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及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：

- 增加了规范性引用文件、试样的制备、质量保证与质量控制、废物处置；
- 删除了术语及定义、气液分离装置的描述；
- 修改了干扰和消除、样品采集和保存、结果计算与表示；
- 完善了标准的适用范围、标准的方法原理表述、试剂配制、分析步骤；
- 细化了仪器参考条件。

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2024年12月25日批准。

本标准自2025年7月1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(以 N 计)的测定。

方法的检出限为 0.003 mg/L,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,样品中亚硝酸盐氮在乙醇催化作用下,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-比尔定律。

4 干扰和消除

4.1 样品中 S^{2-} 浓度 ≥ 0.05 mg/L 时,对亚硝酸盐氮的测定产生正干扰,可采用仪器内接除硫管或絮凝沉淀的方式消除干扰。

4.2 样品中高浓度挥发性有机物对测定结果产生正干扰,可采用氮气吹扫或加热煮沸的方式消除干扰。

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): $\rho=1.18$ g/mL, $w\in[36.0\%,38.0\%]$ 。

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

5.4 亚硝酸钠(NaNO_2):优级纯。

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

5.5 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

5.6 氢氧化钠(NaOH)。

5.7 盐酸溶液。

用盐酸(5.2)和水以 1:3 的体积比混合。

5.8 载流液。

5.8.1 柠檬酸-乙醇溶液。

称取 53 g 柠檬酸(5.1)加 350 mL 水,溶解后加入 150 mL 无水乙醇(5.3),具塞试剂瓶中混匀。

5.8.2 盐酸-乙醇溶液。

于 500 mL 具塞试剂瓶中,依次加入 400 mL 盐酸溶液(5.7)和 80 mL 无水乙醇(5.3),密塞充分混合并放气 3~4 次,静置 2 h 以上。

5.9 乙酸锌溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=50\text{ g/L}$ 。

称取 50.0 g 乙酸锌(5.5)溶于适量水中,稀释至 1 000 mL,若浑浊应过滤后使用。

5.10 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40\text{ g/L}$ 。

称取 40.0 g 氢氧化钠(5.6)溶于适量水中,稀释至 1 000 mL,于聚乙烯瓶中密闭保存。

5.11 亚硝酸盐氮标准贮备液: $\rho(\text{N})=1\ 000\text{ mg/L}$ 。

称取 4.928 1 g(精确至 0.1 mg)亚硝酸钠(5.4)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 30 d。亦可购买市售有证标准物质。

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

移取 10.00 mL 亚硝酸盐氮标准贮备液(5.11)于 250 mL 容量瓶中,用水定容至标线。临用现配。

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

准确移取 5.00 mL 亚硝酸盐氮标准中间液(5.12)于 100 mL 容量瓶中,用水定容至标线。临用现配。

5.14 氮气:纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.15 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时,气体出口应连接带变色硅胶的净化器,以去除空气中水分的干扰。

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

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:配备氘灯或锌(Zn)空心阴极灯,宜具均质吹扫功能、内装乙酸铅脱脂棉的除硫管等。

6.3 离心机。

6.4 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

现场立即用滤膜(5.16)过滤。地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品保存条件和要求见表1。

表1 样品的保存条件和要求

样品类型	贮存容器	保存条件	保存时间
地表水	聚乙烯瓶或硬质棕色玻璃瓶	4℃以下冷藏、避光保存	宜24 h内尽快完成测定,保存时间不超过2 d
	聚乙烯瓶	-18℃以下冷冻保存	7 d,解冻后24 h内尽快完成测定
地下水	聚乙烯瓶或硬质棕色玻璃瓶	4℃以下冷藏、避光保存	宜24 h内尽快完成测定,保存时间不超过2 d
	聚乙烯瓶	-18℃以下冷冻保存	7 d,解冻后24 h内尽快完成测定
生活污水	聚乙烯瓶或硬质棕色玻璃瓶	4℃以下冷藏、避光保存	24 h内尽快完成测定
工业废水	聚乙烯瓶或硬质棕色玻璃瓶	4℃以下冷藏、避光保存	24 h内尽快完成测定
海水	聚乙烯瓶或硬质棕色玻璃瓶	4℃以下冷藏、避光保存	24 h内尽快完成测定
	聚乙烯瓶	-18℃以下冷冻保存	7 d,解冻后24 h内尽快完成测定

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 样品中存在挥发性有机物干扰时,可采用以下任一方式消除干扰:

- 氮气吹扫:移取适量样品,将氮气(5.14)以流量0.5 L/min通入样品底部吹扫0.5 min,待测。
- 加热煮沸:移取适量样品并记录取样体积,加热煮沸5 min,冷却后用水补足至原体积,待测。

7.2.3 样品中 S^{2-} 浓度 ≥ 0.05 mg/L时,可采用以下任一方式消除干扰:

- 内接除硫管:移取适量样品,在气相分子吸收光谱仪的吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管,待测。
- 絮凝沉淀:移取适量样品,加入乙酸锌溶液(5.9)、氢氧化钠溶液(5.10)絮凝沉淀后经离心机(6.3)离心,移取上清液待测。

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2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(5.8)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 2 仪器参考条件

项目	技术指标
光源	氘灯/锌(Zn)空心阴极灯
载气	氮气/空气
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min
气源输出压力	0.3 MPa~0.4 MPa
测量方式	峰高/峰面积
工作波长	213.9 nm

8.2 标准曲线的建立

准确移取适量亚硝酸盐氮标准使用液(5.13)于一组容量瓶中,配制质量浓度为 0 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,可根据仪器灵敏度或样品的浓度在仪器允许的线性范围内适当调整标准曲线系列质量浓度点。按照仪器参考条件(8.1),由低浓度到高浓度依次测量吸光度。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为纵坐标,绘制标准曲线。

注:如所用仪器具自动稀释功能,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)。

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

样品中亚硝酸盐氮(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 ——样品中亚硝酸盐氮(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亚硝酸盐氮(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

7家实验室分别对亚硝酸盐氮质量浓度为0.050 9 mg/L、0.260 mg/L和2.27 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0.003 mg/L、0.014 mg/L、0.095 mg/L。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮平均测定浓度为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的地表水统一样品重复测定6次: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0.038 mg/L、0.034 mg/L、0.054 mg/L、0.050 mg/L。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮平均测定浓度为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的地下水统一样品重复测定6次: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0.012 mg/L、0.014 mg/L、0.016 mg/L、0.025 mg/L。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮平均测定浓度为0.003 mg/L,加标样品浓度平均值为0.022 mg/L、0.052 mg/L的海水统一样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差范围分别为0.60%~6.1%、0.37%~2.4%,实验室间相对标准偏差分别为9.5%、4.4%;重复性限分别为0.002 mg/L、0.002 mg/L,再现性限分别为0.006 mg/L、0.006 mg/L。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮平均测定浓度为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的生活污水统一样品重复测定6次: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0.030 mg/L、0.035 mg/L、0.038 mg/L、0.046 mg/L。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮平均测定浓度为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0.44%~2.6%、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0.19 mg/L、0.042 mg/L、0.036 mg/L、0.038 mg/L。

10.2 正确度

7家实验室分别对亚硝酸盐氮浓度为0.050 9 mg/L±0.002 5 mg/L、0.260 mg/L±0.014 mg/L、2.27 mg/L±0.11 mg/L的有证标准物质重复测定6次,相对误差平均值分别为: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的地表水统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为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的地下水统一样品重复测定6次:加标回收率范围分别为96.0%~106%、96.0%~107%、

95.5%~107%，加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 7.4\%$ 、 $101\% \pm 7.2\%$ 、 $101\% \pm 7.4\%$ 。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮浓度为 0.003 mg/L，加标浓度为 0.020 mg/L、0.050 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 95.0%~106%、96.0%~105%，加标回收率最终值分别为 $100\% \pm 9.0\%$ 、 $100\% \pm 6.6\%$ 。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮浓度为 0.102 mg/L，加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 93.5%~106%、98.0%~106%、95.0%~107%，加标回收率最终值分别为 $98.7\% \pm 9.2\%$ 、 $101\% \pm 6.2\%$ 、 $100\% \pm 7.2\%$ 。

7家实验室分别对亚硝酸盐氮浓度为 0.111 mg/L，加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 96.6%~104%、98.0%~106%、99.1%~108%，加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 4.8\%$ 、 $102\% \pm 6.6\%$ 、 $103\% \pm 7.0\%$ 。

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）应至少分析 1 个实验室空白，实验室空白的吸光度应 ≤ 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），标准曲线的相关系数应 ≥ 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 1 个平行样。样品亚硝酸盐氮含量 ≤ 0.500 mg/L 时，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内；样品亚硝酸盐氮含量 > 0.500 mg/L 时，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 5\%$ 以内。

11.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 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。
