

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1191—2021

水质 叠氮化物的测定 分光光度法

Water quality—Determination of azide—Spectrophotometry

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。



2021-09-17 发布

2022-04-01 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 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	1
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示.....	4
11 准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处置	6
14 注意事项	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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中叠氮化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中叠氮化物的分光光度法。

本标准为首次发布。

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：河南省洛阳生态环境监测中心、黎明化工研究设计院有限责任公司。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、河南省生态环境监测中心、河南省三门峡生态环境监测中心、河南省济源生态环境监测中心、栾川县环境保护监测站和河南广电计量检测有限公司。

本标准生态环境部 2021 年 9 月 17 日批准。

本标准自 2022 年 4 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



水质 叠氮化物的测定 分光光度法

警告：实验中所使用的叠氮化钠为剧毒试剂，具有爆炸性；盐酸具有强挥发性和腐蚀性；高氯酸铁具有强氧化性和腐蚀性。试剂配制和样品前处理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叠氮化物的分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中叠氮化物的测定。

当取样体积为 150 ml，试样制备体积为 100 ml，使用 10 mm 光程比色皿时，方法检出限为 0.08 mg/L（以叠氮根计），测定下限为 0.32 mg/L（以叠氮根计）。

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。

HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

叠氮化物 azide

在本标准规定的条件下，经加热蒸馏，可形成叠氮酸的叠氮化合物，以叠氮根计。

4 方法原理

样品中叠氮化物在酸性介质中，加热转化为叠氮酸，随水蒸气馏出，经氢氧化钠溶液吸收后，叠氮根离子与三价铁离子反应可生成棕红色络合物，在 454 nm 处测定其吸光度。在一定浓度范围内，其吸光度与叠氮根离子含量成正比。

5 干扰和消除

5.1 通过加热蒸馏可有效去除样品中色度、 CN^- 、 SCN^- 、硫化物及常见金属离子对测定的干扰。

5.2 样品中存在 NO_2^- 时，干扰叠氮化物测定，在蒸馏前加入氨基磺酸铵可消除干扰。5.0 ml 氨基磺酸铵溶液（6.12）可以消除 25.0 mg/L 的 NO_2^- 干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/ml。

6.2 氢氧化钠(NaOH)。

6.3 高氯酸铁[Fe(ClO₄)₃·H₂O]: 化学纯。

6.4 叠氮化钠: $w(\text{NaN}_3)\geq 99.5\%$ 。

6.5 氨基磺酸铵(NH₄SO₃NH₂)。

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

称取 20.00 g 氢氧化钠(6.2),用少量水溶解,稀释定容至 500 ml,贮存于聚乙烯瓶中。

6.7 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=400$ mg/L。

称取 0.40 g 氢氧化钠(6.2),用少量水溶解,稀释定容至 1000 ml,贮存于聚乙烯瓶中。

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

量取 100 ml 氢氧化钠溶液(6.7),用水稀释至 1000 ml,贮存于聚乙烯瓶中。

6.9 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1.0$ mol/L。

量取 9.0 ml 盐酸(6.1),用水稀释至 100 ml,贮存于磨口玻璃瓶中。

6.10 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.1$ mol/L。

量取 10.0 ml 盐酸溶液(6.9),用水稀释至 100 ml,贮存于磨口玻璃瓶中。

6.11 高氯酸铁溶液: $\rho[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]=50$ g/L。

称取 5.00 g 高氯酸铁(6.3),用 20 ml 盐酸溶液(6.10)溶解,转移至 100 ml 容量瓶中并用水稀释定容至标线,摇匀,贮存于棕色磨口玻璃瓶中。4 ℃以下冷藏避光可保存 3 个月。

6.12 氨基磺酸铵溶液: $\rho(\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2)=150$ g/L。

称取 15.00 g 氨基磺酸铵(6.5),用少量水溶解,转移至 100 ml 容量瓶中并稀释定容至标线,摇匀。临用现配。

6.13 叠氮化钠标准贮备液: $\rho(\text{N}_3^-)=1.00$ g/L。

准确称取 0.1548 g 叠氮化钠(6.4),用少量氢氧化钠溶液(6.8)溶解,转移至 100 ml 容量瓶中并用氢氧化钠溶液(6.8)稀释定容至标线,摇匀,贮存于聚乙烯瓶中。4 ℃以下冷藏避光可保存 3 个月。

6.14 叠氮化钠标准使用液: $\rho(\text{N}_3^-)=25.0$ mg/L。

移取 2.50 ml 叠氮化钠标准贮备液(6.13)至 100 ml 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(6.8)稀释定容至标线,摇匀。临用现配。

6.15 玻璃珠: 直径 4 mm~6 mm。

7 仪器和设备

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

7.1 采样瓶: 500 ml 棕色玻璃瓶。

7.2 分光光度计: 配 10 mm 光程比色皿。

7.3 电炉: 功率 0 W~1000 W, 可调。

7.4 蒸馏装置: 由全玻璃蒸馏器(配 500 ml 蒸馏烧瓶、冷凝管)、接收瓶、馏出液导管组成。

7.5 接收瓶: 100 ml 具塞比色管。

7.6 具塞比色管: 10 ml。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

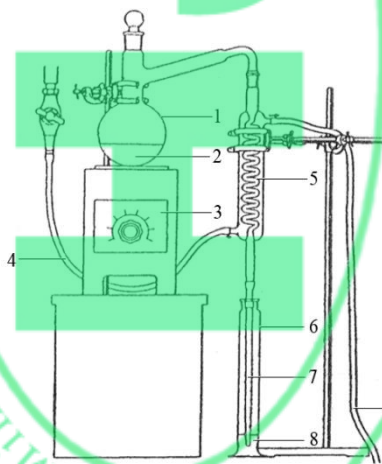
按照 HJ/T 91、HJ 91.1 和 HJ 164 的相关规定采集样品于采样瓶（7.1）中，样品体积不少于 500 ml。

8.2 样品保存

样品采集后，加入适量氢氧化钠溶液（6.6）调节样品 pH 值至 9~11，室温下避光保存，3 d 内完成分析。

8.3 试样的制备

量取 150 ml 样品，移入蒸馏烧瓶中，加入 5.0 ml 氨基磺酸铵溶液（6.12），放入数粒玻璃珠（6.15），将馏出液导管插入盛有 10.0 ml 氢氧化钠溶液（6.7）的接收瓶（7.5）中，确保导管没入液面下。打开冷凝水，在蒸馏烧瓶中加入 2.0 ml 盐酸溶液（6.9），迅速盖紧蒸馏烧瓶瓶塞。打开电炉（7.3），调节功率，缓慢升温，控制馏出液以 2 ml/min~3 ml/min 的速度馏出，待接收瓶中馏出液接近 100 ml 时停止加热。用少量水冲洗馏出液导管，汇入接收瓶，定容至 100 ml，待测。蒸馏过程控制在 30 min~45 min 为宜。仪器装置示意图见图 1。



1——蒸馏烧瓶；2——样品；3——电炉；4——冷凝水入口；5——冷凝管；6——接收瓶；
7——馏出液导管；8——吸收液；9——冷凝水出口。

图 1 蒸馏装置示意图

8.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，加入适量氢氧化钠溶液（6.6）调节样品 pH 值至 9~11，按照与试样的制备（8.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的建立

取 6 只具塞比色管 (7.6), 分别加入 0.00 ml、0.20 ml、0.80 ml、2.00 ml、4.00 ml、6.00 ml 叠氮化钠标准使用液 (6.14), 立即加入氢氧化钠溶液 (6.8) 至 10.0 ml, 配制成叠氮根质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L 的标准系列溶液。再向各比色管中加入 0.5 ml 高氯酸铁溶液 (6.11), 盖紧塞子, 摇匀。在 454 nm 波长处, 用 10 mm 光程比色皿, 以水为参比, 测量各标准系列溶液的吸光度, 20 min 内测定完毕。以各标准系列溶液中叠氮根的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 以其对应的扣除试剂空白 (零浓度) 的吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

注: 显色反应在室温下进行, 40 °C 以上会影响测定。

9.2 试样测定

移取 10.0 ml 试样 (8.3) 于具塞比色管 (7.6) 中, 按照与建立标准曲线 (9.1) 相同的步骤, 进行试样的测定。

注: 如果测定结果超过标准曲线最高浓度点, 应稀释样品, 按照试样制备 (8.3) 的步骤重新制备试样。

9.3 空白试验

按照与试样测定 (9.2) 相同的步骤, 进行实验室空白试样 (8.4) 的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中叠氮化物 (以叠氮根计) 的质量浓度 (mg/L), 按照公式 (1) 进行计算:

$$\rho_{N_3} = \frac{(A - A_0) - a}{b} \times \frac{V_1}{V} \quad (1)$$

式中: ρ_{N_3} —— 样品中叠氮化物 (以叠氮根计) 的质量浓度, mg/L;

A —— 试样的吸光度;

A_0 —— 空白试样的吸光度;

a —— 标准曲线的截距;

b —— 标准曲线的斜率, L/mg;

V_1 —— 试样的制备体积, ml;

V —— 取样体积, ml。

10.2 结果表示

测定结果的小数位数与检出限保持一致, 最多保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.0%~9.5%、0.9%~5.0%和0.4%~3.7%；实验室间相对标准偏差分别为4.2%、2.2%和2.5%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.34 mg/L和0.45 mg/L；再现性限分别为0.09 mg/L、0.40 mg/L和0.67 mg/L。

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地表水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为3.6%~7.7%、1.0%~5.5%和0.6%~3.3%；实验室间相对标准偏差分别为6.0%、2.8%和2.4%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.33 mg/L和0.56 mg/L；再现性限分别为0.11 mg/L、0.43 mg/L和0.76 mg/L。

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地下水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.3%~9.9%、1.0%~3.7%和0.5%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%、3.6%和2.0%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.24 mg/L和0.49 mg/L；再现性限分别为0.10 mg/L、0.44 mg/L和0.63 mg/L。

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的生活污水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为4.2%~10.3%、0.5%~4.7%和0.4%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%、3.4%和2.6%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.25 mg/L和0.48 mg/L；再现性限分别为0.10 mg/L、0.43 mg/L和0.71 mg/L。

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）平均浓度为1.31 mg/L，加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的工业废水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.2%~8.8%、0.9%~6.9%、0.7%~5.9%和0.5%~3.2%；实验室间相对标准偏差分别为9.1%、6.6%、1.7%和1.4%；重复性限分别为0.17 mg/L、0.18 mg/L、0.45 mg/L和0.45 mg/L；再现性限分别为0.37 mg/L、0.37 mg/L、0.48 mg/L和0.54 mg/L。

11.2 正确度

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地表水样品进行了6次重复加标分析测定：加标回收率分别为90.0%~104%、91.0%~98.5%和92.2%~98.8%；加标回收率最终值分别为98.3%±12%、96.3%±5.6%和96.6%±4.8%。

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地下水样品进行了6次重复加标分析测定：加标回收率分别为88.0%~102%、89.0%~102%和93.4%~99.1%；加标回收率最终值分别为94.3%±12%、95.8%±7.2%和96.8%±4.0%。

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的生活污水样品进行了6次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为88.0%~98.0%、90.5%~99.0%和92.5%~99.4%；加标回收率最终值分别为90.3%±12%、95.5%±6.8%和95.7%±5.2%。

6家实验室对叠氮化物（以叠氮根计）平均浓度为1.31 mg/L，加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的工业废水加标样品进行了6次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为88.0%~96.0%、94.5%~98.0%和93.0%~98.9%，加标回收率最终值分别为93.0%±6.6%、96.3%±2.4%和96.4%±4.4%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品分析均需建立标准曲线，标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。

12.2 每 20 个样品或每批次样品(≤ 20 个/批)应至少测定一组平行样，测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

12.3 每 20 个样品或每批次样品(≤ 20 个/批)应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应在 75%~115%之间。

13 废物处置

实验中产生的废液应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

叠氮化钠具有高毒性和危险性，强烈振动或加热易爆炸，禁止烘干干燥。实验过程中应做好安全防护，佩戴护目镜、防毒面具等，在通风橱中进行。

