

制定《废液（水）中硝酸盐含量的测定 容量法》 国家标准编制说明

一、 工作简况

（一） 任务来源

根据国家标准化管理委员会国标委发〔2024〕60号《国家标准化管理委员会关于下达2024年第十批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》的要求，2025年12月完成制定《废液（水）中硝酸盐含量的测定 容量法》国家标准，计划编号：20243721-T-606。本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会归口。

（二） 制定背景

党的“二十大”报告中明确提出“推动绿色发展，促进人与自然和谐共生”的环保理念，要求我们未来发展要加快发展方式的绿色转型，深入推进污染防治，提升生态系统多样性、稳定性、持续性以及积极稳妥推进碳达峰碳中和等措施，积极应对气候变化全球治理。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》提出“坚持生态优先、绿色发展，推进资源总量管理、科学配置、全面节约、循环利用，协同推进经济高质量发展和生态环境高水平保护”。

《国家标准化发展纲要》提出“筑牢产业发展基础，加大产业技术基础标准建设，加大基础通用标准的研制和应用力度。”“持续优化生态系统建设和保护标准。”“筑牢绿色生产标准基础，不断完善资源循环利用，产业废弃物综合利用等标准”等要求。本次项目立项符合上述国家政策要求。

硝酸盐是活性氮中导致水体富营养化以及危害人体健康的重要形式，水体硝酸盐的检测在水体质量表征中一直备受关注。硝酸盐具有溶解性好、稳定性好的特性，易于在水体中富集。在水体中富集的硝酸盐会破坏水体生态平衡，导致水体动植物死亡。硝酸根进入人体内，会被还原成亚硝酸根，具有致癌作用。因此，必须对此类的废液、废水进行处理。

行业内硝酸盐（以 NO_3^- 计）含量120mg/L以上即被称为高硝酸盐废液，主要来源于电镀、化学镀、化工、线路板生产、医药、印染、食品、化肥、钢铁、玻璃、光伏等行业，此类废液、废水的产生量超过100万吨每年。在处理处置过程中均需要对其硝酸盐含量进行检测，用于回收利用或处置降低其中的硝酸根含量。

目前，水体中硝酸盐的测定方法主要有紫外、可见分光光度法、原子吸收光谱法、高效液相色谱法（HPLC）、离子色谱法、离子选择电极法等。以上检测方法主要适用于低含量硝酸盐含量的测定，对于高含量的废液样品测定时需对样品进行高倍的稀释，稀释过程会引入一定的分析误差。本标准旨在建立容量法测定废液中高浓度硝酸盐含量的方法，该方法不需大型分析设备，操作简单，快速，结果准确可靠。该方法的建立能够完善和健全废液废水中硝酸盐的测定方法，对高含量硝酸盐废液的资源化利用、处理等具有重要的指导意义。

（三） 主要起草过程

1、起草阶段

① 起草工作组

主要起草单位有：中海油天津化工研究设计院有限公司等。

② 分工情况

中海油天津化工研究设计院有限公司负责组织召开标准制定过程中的各阶段工作会议与项目推进的总体协调；起草小组各成员共同负责国外相关标准的查阅、收集和翻译、负责国内相关标准、相关技术资料的查阅及研究等。多方共同协作提供标准方案，试验验证，参加各阶段工作会议，对标准草案进行讨论等。

中海油天津化工研究设计院有限公司负责制定标准各阶段相关文件起草编写工作（包括标准草案、编制说明及上报材料等）。

③ 调查研究过程

全国废弃化学品处置标准化技术委员会接到制定《废液（水）中硝酸盐含量的测定 容量法》国家标准任务后，首先查阅了国内外相关技术资料，并向相关单位发函，进行调查并广泛征求制定标准的意见，并向企业发送制定调查函征集制定标准意见。同时征集起草单位，组建起草小组。

2024年3月由起草小组提出了文献小结及工作组讨论稿，并在天津召开了制定《废液（水）中硝酸盐含量的测定 容量法》国家标准的工作方案会，会上起草小组经讨论，构建标准的结构。对草案的主要意见和建议如下：标准范围中的使用范围确定是目前可以收集到的硝酸盐废液或者硝酸废液，包括不限于线板生产、电镀化学镀、不锈钢酸洗、光伏以及硝态氮肥生产废水废液中硝酸盐含量的测定，测定下限为0.6mg；删除“高硝酸盐废液”的术语；试剂或材料中删除“硝酸钠溶液”；删除“废液（水）中硝酸盐浓度超过1200 mg/L，宜对试样进行稀释，并计入稀释倍数k”的描述；试验过程修改为“用移液管移取硫酸亚铁溶液10.0 mL置于250 mL锥形瓶中。加钼酸钠溶液10 mL，摇匀。边摇动锥形瓶边缓慢加入20 mL硫酸，摇匀后趁热边摇动锥形瓶边加入20.0mL试液（不低于40℃），记录加入体积计（V，硝酸根含量0.6mg~80mg），将混合液加热至微沸并保持2 min~3 min，直至溶液颜色由棕褐色变成亮黄色，稍冷后补加约25 mL水和5 mL磷酸，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色保持30 s不褪，即为终点。记录所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积（V1），同时做空白试验，并记录所消耗的高锰酸钾标准溶液滴定体积的体积数（V0）。”由于改变了加水稀释的顺序，所以后续需要试验验证过程的安全性和准确性。修改后固定了试样的加入体积，所以规定了加入的试样中的硝酸根含量的范畴，以保证试验溶液的酸度一致性。后续依据试验验证情况确定是否规定实验室间的最大误差；后续依据试验验证情况确定是否在标准文本中加入对准确性控制要求的描述；附录A中的干扰消除参照HJ/T346-2007 水质 硝酸盐氮的测定紫外分光光度法（试行）中的干扰消除。首推絮凝沉淀后取上清液测定，如果COD含量过高，需要再经过树脂柱吸附后测定，后需要根据误差范围反算可能产生明显COD干扰的浓度，超过这一测算值，则要求过吸附柱后测定，如果在误差范围内，则直接取上清液进行测定，保证方法的简便快捷性；如果试样中含有高氯酸盐等是否考虑在最终的结果中扣除，依照后续实验情况确定。

会后标准起草小组就会议讨论内容认真修改完善标准草案，出具试验方案，开展试验验证工作。

2、标准征求意见阶段

。

3、标准审查阶段

。

4、报批阶段

。

二、 国家标准编制原则、标准体系和确定国家标准主要内容

（一） 国家标准编制原则

- ① 积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- ② 有利于促进技术进步，提高硝酸盐检测水平的原则；
- ③ 利于保护生态环境及人身安全、合理利用资源，提高经济效益的原则；
- ④ 遵循科学性、先进性、统一性。

（二） 标准体系

本文件在体系表编号为：本标准属于全国废弃化学品处置标准化技术委员会体系中的“03 方法-01 分析方法”范畴，体系编号为“01-294-03-01-58”。

（三） 确定国家标准主要内容及确定的论据

1、国内外标准情况查阅：

经查阅相关水体中硝酸盐含量测定的国内外标准应用较多的有紫外、可见分光光度法、高效液相色谱法(HPLC)、离子色谱法、离子选择电极法等。目前还未见容量法测定水体中高含量的硝酸盐的标准发布。

① 目前国内外查到相关领域分析标准有：

GB/T 6912.1-2006 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 第1部分:硝酸盐紫外光度法

GB/T 6912.3-1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 α-萘胺盐酸盐光度法

GB/T 13580.5-1992 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法

GB/T 7480-1987 水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法

GB/T 20618 烟花爆竹 烟火药中硝酸盐含量的测定

HJ/T 346-2007 水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法（试行）

HJ 634-2012 土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法

ISO 13395-1996 水质 用流动分析(CFA 和 FIA)和光谱检测法测定水中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮及二者的总量

ISO 10304-2-1995 水质 离子色谱法测定溶解性阴离子 第2部分 对废水中溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、亚磷酸盐和硫酸盐的测定

ISO 7890-3-1988 水质 硝酸盐的测定 第3部分:磺基水杨酸光度法

ISO 7890-2-1986 水质 硝酸盐的测定 第2部分:蒸馏后的 4-氟苯酚光度法

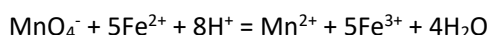
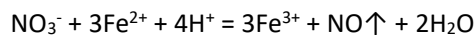
ISO 7890-1-1986 水质 硝酸盐的测定 第1部分:2,6-二甲酚光度法

上述标准中除 GB/T 20618 外均为微量的硝酸盐含量测定，均采用仪器法，测定范围普遍在 50 mg/L 以下，对于常量方法没有涉及。

② 方法确定

GB/T 20618《烟花爆竹 烟火药中硝酸盐含量的测定》中测定原理如下：

在钼盐催化剂下用亚铁盐还原硝酸根，再用高锰酸钾标准滴定溶液滴定过量的亚铁盐至溶液由无色变为粉红色，保持 30s 不变，同时做空白试验。根据两次滴定所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积之差计算出样品中硝酸盐含量。反应方程式如下：



本次标准制定将依照上述原理，尝试在废液废水领域应用，实现废液废水中硝酸根的快速、便捷测定。

2、制定标准依据

① 结合国内外文献及国内目前相关标准中的测定方法；

② 企业应用的实际情况；

③ 各实验室试验验证情况；

④ 按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草标准文本。

（四） 国家标准主要内容

本标准主要内容有术语与定义、一般规定、原理、干扰消除、测定方法、结果与计算、精密度、准确度等。

1、范围

本文件规定了采用容量法测定废液（水）中硝酸盐含量一般规定、测定方法。

本文件主要适用于线路板生产、电镀、化学镀、钢铁酸洗、光伏、硝态氮肥等行业产生的硝酸盐废液（水）中硝酸盐含量的测定。

2、术语

标准中没有需要定义的术语。

3、一般规定

一般规定中对于试验用水、试剂、制剂制品等进行了规定。

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682中的三级水。

试验中所用的杂质标准溶液、制剂和制品，在没有注明其他规定时，均按HG/T 3696.1、HG/T 3696.3的规定制备。

4、取样与样品处理

按照 GB/T 33057 的规定进行废液（水）取样。收集所需体积不少于 500 mL，置于洁净干燥聚乙烯瓶中，1℃~5℃冷藏避光保存并尽快完成测定，保存时间不超过 7 d。

废液（废水）中如果有悬浮物则需要静置后取上清液；要求取样后及时检测或按照要求密封，用棕色瓶低温 4℃保存，7d 内检测。

5、干扰和消除

本方法原理是利用强酸性条件下硝酸氧化性与亚铁离子定量反应，再用高锰酸钾标准溶液反滴定，样品中存在的氧化性物质、还原性物质和色度对测定存在一定的干扰，其中氧化性物质能氧化亚铁离子造成正干扰，还原性物质能与硝酸反应造成负干扰。废液（水）中 COD 也可能被硝酸氧化造成干扰，有些废液（水）样品有一定的颜色，对测定也可能存在干扰。

一般情况下，如果废液（水）色度较深，或其中硝酸盐浓度超过1200 mg/L，宜对试样进行适当稀释，使试验过程中的颜色变化较为明显，不影响记录反应终点，并计算稀释引入的稀释倍数*k*。

废液（水）中可能存在亚铁离子、双氧水等物质会对测定结果造成干扰，在测定前取适量废液（水）置于250 mL锥形瓶中，滴加高锰酸钾标准滴定溶液，使其中可被氧化的物质反应完全，至溶液呈浅红色，并计入稀释倍数*k*。

其他色度以及阴离子、阳离子在反应中的干扰处理放在附录 A 中：

PCB 线路板生产产生硝酸盐废液中常见的离子为：铜、锡、二价铁、三价铁、镍，有的还含有微量的铅离子；阴离子主要为硝酸根离子、硫酸根和少量氯离子、磷酸根。不锈钢酸洗产生的废硝酸溶液中常见离子为：硝酸根、氟离子、三价铁、三价铬、镍、二价锰等。光伏行业的废硝酸溶液中常见的离子为：铝离子、银离子、铜离子、二价铁、三价铁等，阴离子主要有硝酸根、氟离子。硝酸盐氮肥生产：主要为硝酸根离子、亚硝酸根离子、氯离子和微量钙镁离子等。

表 1 可能存在的干扰统计表

序号	行业	废水来源	氧化性物质	还原性物质	有机物
1	电镀	前处理（除油、酸洗除锈、镀层漂洗）	---	---	矿物油、除油有机溶剂（煤油、汽油、丙酮、

					甲苯、三氯乙烯、四氯化碳等）、乳化剂（OP 乳化剂、AE 乳化剂、三乙醇胺油酸皂）；缓蚀剂（硫脲、磺化煤焦油、乌洛托品联苯胺）
		镀层漂洗	---	---	氨三乙酸、有机膦酸、整平剂（香豆素、丁炔二醇、硫脲）、光亮剂（糖精、香草醛、苕叉丙酮、对甲苯磺酰胺、苯磺酸）
		镀层后处理（退镀+表面处理）	Cr ⁶⁺	Fe ²⁺	甘油、氨三乙酸、六次甲基四胺、防染盐、醋酸
		电镀废液	---	---	氨三乙酸、有机膦酸
2	化学镀	镀铜	---	次亚磷酸根	甲醛、含氮化合物（少量，邻菲咯啉(1，10-菲咯啉）2,2-哇啉、2,9-二甲基菲咯啉等）、含硫化合物（极少量，硫代硫酸盐）、苯并二恶唑，2-巯基苯并噻唑、胞嘧啶、一元胺、乙醇、甲醇
		镀镍	---	Fe ²⁺ 、次亚磷酸盐、次磷酸二氢钠硼氢化钠、硼烷、肼等	乙酸盐
3	线路板生产	电镀/化学镀+蚀刻+退镀	Cr ⁶⁺ 、过氧化氢	Fe ²⁺	COD
4	钢铁酸洗	除油	---	---	COD
		酸洗	---	Fe ²⁺	COD
		钝化	重铬酸钠	---	
		化学抛光	---	---	草酸、聚乙二醇、磺基水杨酸、六次甲基四胺、OP-21
5	光伏	多晶硅表面腐蚀	---	Fe ²⁺	
6	硝态氮肥	双加压法，酸区中和后冲洗废水	---	亚硝酸根离子	COD 等

收集到的典型的电子行业硝酸废液如下：

表 2 样品来源原样品分析结果（电子）

样品名称	废硝酸 A (中芯国际)	废硝酸 B (联能科技)	废硝酸 C (深联电路)
化学需氧量(mg/L)	2240	10400	1570
氨氮(mg/L)	2.02	7.59	69.9
氯化物(mg/L)	1010	57.8	53.5
氟化物(mg/L)	9990	4.59	6.07
磷(mg/L)	15.5	3950	621
硫(mg/L)	24	1440	619
砷(mg/L)	<1	<1	<1
汞(mg/L)	<0.3	<0.3	<0.3
镉(mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05
铬(mg/L)	4.7	0.5	0.1
铜(mg/L)	432	58.3	139

镍 (mg/L)	4.1	1140	203
铅 (mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5
锌 (mg/L)	0.3	0.1	2.2
铁 (mg/L)	8.8	56.4	38.6
锰 (mg/L)	0.22	0.28	0.19
钴 (mg/L)	<0.1	3.5	<0.1
锡 (mg/L)	16	2	2
钛 (mg/L)	5.1	<0.2	<0.2
铝 (mg/L)	34	0.9	2.6
硼 (mg/L)	67.8	11.6	<0.2
硅 (mg/L)	766	<1	<1
钠 (mg/L)	58.2	4680	683
钾 (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1
钙 (mg/L)	10.4	3.3	33.1
镁 (mg/L)	1.2	0.6	0.9

收集到的典型的钢铁酸洗行业硝酸废液如下：

表 2 样品来源原样品分析结果（钢铁酸洗）

检测项目	比重	外观	Fe ³⁺	Fe ²⁺	HCl	Cu	Ni	Cr	Cd	Hg	As	TOC	NH ₄ -N	T-N
单位	/	/	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/L	mg/L	mg/L
1#样品	1.337	墨绿色液体	7.93	ND	2.28	427.2	2042.8	8766.2	0.097	0.008	4.8	ND	211.4	15176.3
2#样品	1.23	绿色液体	4.17	ND	6.57	29.1	65.7	3258.4	0.082	0.008	4.8	0.6	373.4	39244

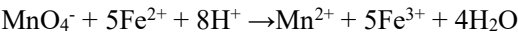
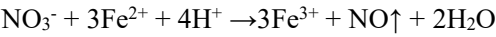
鉴于硝酸盐废液（水）的来源复杂，可能产生多种氧化还原类物质或者浊度、色度等影响测定结果，在标准正文中描述了常见的亚铁离子或者双氧水的简单消除方法。如果试验溶液基体复杂，则可以参考附录 A 中给出的试验溶液处理，进一步消除干扰因素。

标准制定的初衷为简单快速的测定废液（水）中常量的硝酸盐氮，如果前处理过程过于复杂则失去了标准应用的实际意义。附录 A 中给出了简单沉淀和絮凝的方法去除部分影响因素，如果检测结果仍然不理想可在有条件情况下以大孔树脂吸附大部分离子以及有机物后形成试验溶液后测定。

6、原理

试样中硝酸根离子在硫酸体系中有钼盐催化剂作用下被亚铁盐还原，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定过量的亚铁盐至溶液由无色变为粉红色，保持30s不变。根据两次试验消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积之差计算出样品中硝酸根含量。

反应方程式如下：



7、测定方法

用移液管移取硫酸亚铁溶液 10.0 mL 置于 250 mL 锥形瓶中。加钼酸钠溶液 10 mL，摇匀。边摇动锥形瓶边缓慢加入 20 mL 硫酸，摇匀后趁热边摇动锥形瓶边加入 20.0 mL 试验溶液（此时试验溶液温度不低于 40 ℃），记录加入体积（V，硝酸根含量 2.4 mg～80.0 mg），将混合液加热至微沸并保持 2 min～3 min，

直至溶液颜色由棕褐色变成亮黄色，稍冷后补加约 25 mL 水和 5 mL 磷酸，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色保持 30 s 不褪，即为终点。记录所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积（ V_1 ），同时做空白试验，并记录所消耗的高锰酸钾标准溶液滴定体积（ V_0 ）。数值以 g/L 表示。

8、精密度

方法的精密度参考 GB/T 27417-2017 中附录 B 中的要求，根据组分的测定范围确定实验室内变异系数值。

9、准确度

方法准确度设置为 80 %~120 %。

三、 试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

（一）试验验证分析

1、加入样品时温度的优化

试验以 50g/L 硝酸盐标准溶液作为测定对象，取样量为 1ml，加入浓硫酸的量为 20ml。按试验步骤考察样品加入时温度对测定结果的影响，测定结果见表 1 和图 2。从测定结果看，当加入样品时温度为 30℃ 时回收率相对比较低，温度高于 40℃ 时回收率比较好，所以确定在加入样品时溶液温度不得低于 40℃。其中的原因是硝酸盐加入到冷的硫酸亚铁溶液（先加入硫酸呈强酸性）中会生成 N_2O_3 使得结果偏低。

表 1 加入样品时温度对测定结果的影响

序号	温度（℃）	V1 (ml)	V0-V1 (ml)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
1	30	18.30	17.20	43.7	-12.6
2	40	15.40	20.10	51.09	2.18
3	50	15.20	20.30	51.60	3.2
4	60	15.20	20.30	51.60	3.2
5	70	15.00	20.50	52.11	4.2
6	80	15.00	20.50	52.11	4.2
7	90	15.35	20.15	51.22	2.44

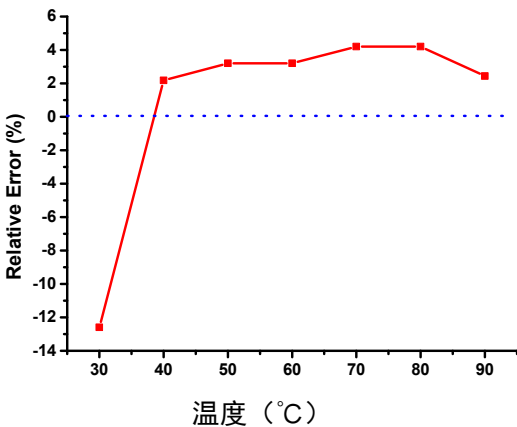


图 1 起始温度对测定结果的影响

2、硫酸用量的优化

该方法主要利用的是在强酸性条件下硝酸盐的氧化性，所以一定浓度的酸对测定结果会有一定的影响。试验以 50g/L 硝酸盐标准溶液作为测定对象，取样量为 1ml。按试验步骤考察硫酸用量对测定结果的影响，

测定结果见表 2 和图 2。从测定结果看，当硫酸用量为 20ml 及以上时测定结果比较好，确定硫酸用量为 20ml。

表 2 不同硫酸用量测定结果

序号	硫酸用量（ml）	加入后温度（℃）	V1（ml）	V0-V1（ml）	测定结果（mg/L）	相对误差（%）
1	10	65	28.50	7.00	17.79	-64.4
2	20	91	15.10	20.40	51.86	3.72
3	30	105	14.90	20.60	52.36	4.72
4	40	110	14.90	20.60	52.36	4.72
5	50	115	15.00	20.50	52.11	4.22

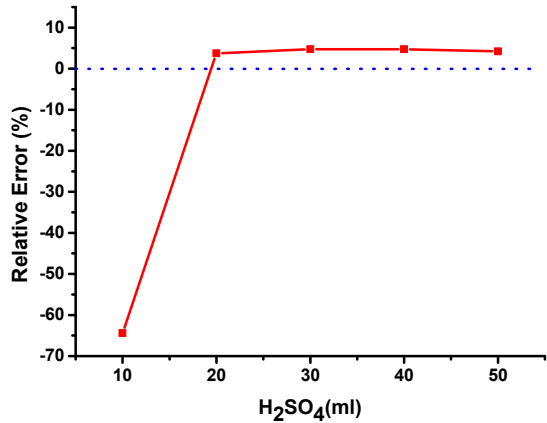


图 2 硫酸用量对测定结果的影响

另外，本次试验是在样品取样量为 1ml 条件下进行，若样品中硝酸盐盐含量不高，取样量可以增加至 20ml，此时可以不需补水，保证硫酸含量变化不大。

3、标样的测定

按优化条件分别测定硝酸根标准溶液（50g/L 和 5g/L）和硝酸钠标准溶液[$c(\text{NO}_3^-)=31\text{g/L}$]，测定结果见表 3~5，从检测结果看，标样的测定结果具有良好的准确度和精密度。V 为消耗高锰酸钾标准溶液的体积，V0 为空白消耗高锰酸钾标准溶液的体积的平均值，V1 为样品消耗高锰酸钾标准溶液的体积，c 为测定结果。

表 3 硝酸根标准溶液（50g/L）测定结果

编号	取样量 ml	V（ml）	V0-V1（ml）	c(g/L)
空白 1	0	39.65	---	---
空白 2	0	39.60	---	---
空白平均	0	39.625	---	---
S1	0.5	28.60	11.025	51.5
S2	0.5	29.10	10.525	49.2
S3	0.5	28.60	11.025	51.5
S4	0.5	28.50	11.125	52.0
S5	0.5	28.80	10.825	50.6
S6	0.5	28.70	10.925	51.1
S7	0.5	28.75	10.875	50.8
S8	0.5	28.70	10.925	51.1
S9	0.5	28.80	10.825	50.6
平均	---	---	---	50.9
SD	---	---	---	0.8
RSD%	---	---	---	1.57

表 4 硝酸根标准溶液（5g/L）测定结果

编号	取样量 ml	V (ml)	V0-V1 (ml)	c(g/L)
空白 1	0	39.60	---	---
空白 2	0	39.60	---	---
空白平均	0	39.60	---	---
S1	1	37.40	2.20	5.1
S2	1	37.50	2.10	4.9
S3	1	37.20	2.40	5.6
S4	1	37.40	2.20	5.1
S5	1	37.30	2.30	5.4
S6	1	37.40	2.20	5.1
S7	1	37.35	2.25	5.3
S8	1	37.45	2.15	5.0
S9	1	37.40	2.20	5.1
平均	---	---	---	5.2
SD	---	---	---	0.2
RSD%	---	---	---	3.92

表 5 硝酸根标准溶液（31g/L）测定结果

编号	取样量 ml	V (ml)	V0-V1 (ml)	c(g/L)
空白 1	0	39.60	---	---
空白 2	0	39.60	---	---
空白平均	0	39.60	---	---
S1	1	26.10	13.50	31.6
S2	1	25.90	13.70	32.0
S3	1	26.00	13.60	31.8
S4	1	26.10	13.50	31.6
S5	1	26.05	13.55	31.7
S6	1	26.00	13.60	31.8
S7	1	25.95	13.65	31.9
S8	1	26.05	13.55	31.7
S9	1	26.10	13.50	31.6
平均	---	---	---	31.7
SD	---	---	---	0.2
RSD%	---	---	---	0.52

4、废硝酸样品的测定

按优化条件分别测定 5 个废硝酸样品中硝酸根含量，测定结果见表 6~10，从检测结果看，废硝酸样品的测定结果具有良好的准确度和精密度。*为加标样，加标量为 31g/L*0.5ml=15.5mg。

表 6 废硝酸样品 1#测定结果和加标结果

编号	稀释倍数	取样量 (ml)	V (ml)	V0-V1 (ml)	c(g/L)	加标回收率 (%)
空白 1	---	0	35.50	---	---	---
空白 2	---	0	35.50	---	---	---

空白平均	---	0	35.50	---	---	---
废硝酸 1#	10	1	34.20	1.30	33.05	---
废硝酸 1#	10	1	34.20	1.30	33.05	---
废硝酸 1#	10	1	34.25	1.25	31.78	---
废硝酸 1#	10	1	34.20	1.30	33.05	---
废硝酸 1#	10	1	34.22	1.28	32.54	---
废硝酸 1#	10	1	34.15	1.35	34.32	---
废硝酸 1#	10	1	34.25	1.25	31.78	---
废硝酸 1#	10	1	34.20	1.30	33.05	---
废硝酸 1#	10	1	34.20	1.30	33.05	---
平均	---	---	---	---	32.85	---
SD	---	---	---	---	0.77	---
RSD%	---	---	---	---	2.35	---
*废硝酸 1#	10	1	28.00	7.50	190.65	101.8
*废硝酸 1#	10	1	28.20	7.30	185.57	98.5
*废硝酸 1#	10	1	28.10	7.40	188.11	100.2
*废硝酸 1#	10	1	28.00	7.50	190.65	101.8
*废硝酸 1#	10	1	28.15	7.35	186.84	99.3
*废硝酸 1#	10	1	28.10	7.40	188.11	100.2
平均	---	---	---	---	188.32	100.3
SD	---	---	---	---	2.04	1.31
RSD%	---	---	---	---	1.08	0.13

表 7 废硝酸样品 2#测定结果和加标结果

编号	稀释倍数	取样量 (ml)	V (ml)	V0-V1 (ml)	c(g/L)	加标回收率 (%)
空白 1	---	0	35.50	---	---	---
空白 2	---	0	35.50	---	---	---
空白平均	---	0	35.50	---	---	---
废硝酸 2#	10	1	17.45	18.05	458.8	---
废硝酸 2#	10	1	17.30	18.20	462.6	---
废硝酸 2#	10	1	17.25	18.25	463.9	---
废硝酸 2#	10	1	17.30	18.20	462.6	---
废硝酸 2#	10	1	17.50	18.00	457.6	---
废硝酸 2#	10	1	17.40	18.10	460.1	---
废硝酸 2#	10	1	17.30	18.20	462.6	---
废硝酸 2#	10	1	17.35	18.15	461.4	---
废硝酸 2#	10	1	17.40	18.10	460.1	---
平均	---	---	---	---	461.1	---
SD	---	---	---	---	2.09	---
RSD%	---	---	---	---	0.45	---
*废硝酸 2#	10	0.5	20.50	15.00	762.6	97.3
*废硝酸 2#	10	0.5	20.40	15.10	767.7	98.9

*废硝酸 2#	10	0.5	20.30	15.20	772.8	100.5
*废硝酸 2#	10	0.5	20.45	15.05	765.1	98.1
*废硝酸 2#	10	0.5	20.40	15.10	767.7	98.9
*废硝酸 2#	10	0.5	20.40	15.10	767.7	98.9
平均	---	---	---	---	767.3	98.8
SD	---	---	---	---	3.38	1.09
RSD%	---	---	---	---	0.44	1.10

表 8 废硝酸样品 3#测定结果和加标结果

编号	稀释倍数	取样量 (ml)	V (ml)	V0-V1 (ml)	c(g/L)	加标回收率 (%)
空白 1	---	0	35.50	---	---	---
空白 2	---	0	35.50	---	---	---
空白平均	---	0	35.50	---	---	---
废硝酸 3#	10	1	29.85	5.65	143.6	---
废硝酸 3#	10	1	29.95	5.55	141.1	---
废硝酸 3#	10	1	30.00	5.50	139.8	---
废硝酸 3#	10	1	29.90	5.60	142.4	---
废硝酸 3#	10	1	29.90	5.60	142.4	---
废硝酸 3#	10	1	29.95	5.55	141.1	---
废硝酸 3#	10	1	30.05	5.45	138.5	---
废硝酸 3#	10	1	29.95	5.55	141.1	---
废硝酸 3#	10	1	30.05	5.45	138.5	---
平均	---	---	---	---	140.9	---
SD	---	---	---	---	1.73	---
RSD%	---	---	---	---	1.23	---
*废硝酸 3#	10	0.5	26.50	9.00	457.6	102
*废硝酸 3#	10	0.5	26.40	9.10	462.6	104
*废硝酸 3#	10	0.5	26.50	9.00	457.6	102
*废硝酸 3#	10	0.5	26.45	9.05	460.1	103
*废硝酸 3#	10	0.5	26.50	9.00	457.6	102
*废硝酸 3#	10	0.5	26.45	9.05	460.1	103
平均	---	---	---	---	459.3	103
SD	---	---	---	---	2.08	0.67
RSD%	---	---	---	---	0.45	0.65

表 9 废硝酸样品 4#测定结果和加标结果

编号	稀释倍数	取样量 (ml)	V (ml)	V0-V1 (ml)	c(g/L)	加标回收率 (%)
空白 1	---	0	35.50	---	---	---
空白 2	---	0	35.50	---	---	---
空白平均	---	0	35.50	---	---	---
废硝酸 4#	10	1	14.70	20.80	528.7	---
废硝酸 4#	10	1	14.50	21.00	533.8	---
废硝酸 4#	10	1	14.45	21.05	535.1	---

废硝酸 4#	10	1	14.50	21.00	533.8	---
废硝酸 4#	10	1	14.60	20.90	531.3	---
废硝酸 4#	10	1	14.55	20.95	532.5	---
废硝酸 4#	10	1	14.60	20.90	531.3	---
废硝酸 4#	10	1	14.70	20.80	528.7	---
废硝酸 4#	10	1	14.50	21.00	533.8	---
平均	---	---	---	---	532.1	---
SD	---	---	---	---	2.29	---
RSD%	---	---	---	---	0.43	---
*废硝酸 4#	10	0.5	18.70	16.80	854.1	104
*废硝酸 4#	10	0.5	18.80	16.70	849.0	102
*废硝酸 4#	10	0.5	18.70	16.80	854.1	104
*废硝酸 4#	10	0.5	18.65	16.85	856.7	105
*废硝酸 4#	10	0.5	18.75	16.75	851.6	103
*废硝酸 4#	10	0.5	18.70	16.80	854.1	104
平均	---	---	---	---	853.3	104
SD	---	---	---	---	2.63	0.85
RSD%	---	---	---	---	0.31	0.82

表 10 废硝酸样品 5#测定结果和加标结果

编号	稀释倍数	取样量 (ml)	V (ml)	V0-V1 (ml)	c(g/L)	加标回收率 (%)
空白 1	---	0	35.50	---	---	---
空白 2	---	0	35.50	---	---	---
空白平均	---	0	35.50	---	---	---
废硝酸 5#	10	1	27.90	7.60	193.2	---
废硝酸 5#	10	1	27.80	7.70	195.7	---
废硝酸 5#	10	1	27.90	7.60	193.2	---
废硝酸 5#	10	1	27.90	7.60	193.2	---
废硝酸 5#	10	1	27.95	7.55	191.9	---
废硝酸 5#	10	1	27.80	7.70	195.7	---
废硝酸 5#	10	1	27.85	7.65	194.5	---
废硝酸 5#	10	1	27.90	7.60	193.2	---
废硝酸 5#	10	1	27.80	7.70	195.7	---
平均	---	---	---	---	194.0	---
SD	---	---	---	---	1.42	---
RSD%	---	---	---	---	0.73	---
*废硝酸 5#	10	0.5	25.30	10.20	518.6	105
*废硝酸 5#	10	0.5	25.40	10.10	513.5	103
*废硝酸 5#	10	0.5	25.30	10.20	518.6	105
*废硝酸 5#	10	0.5	25.35	10.15	516.0	104
*废硝酸 5#	10	0.5	25.30	10.20	518.6	105
*废硝酸 5#	10	0.5	25.40	10.10	513.5	103

平均	---	---	---	---	516.5	104
SD	---	---	---	---	2.50	0.81
RSD%	---	---	---	---	0.48	0.78

5、方法检出限的测定

以水作为样品，测定 11 次空白的结果 m （以绝对量 mg 计），其中 $c(1/5KMnO_4)$ 按 $0.1mol/L$ 计，以空白结果的 3 倍标准偏差计算检出限，计算结果见表 11。实际测定时按 $0.6mg$ 除以取样体积计算检出限。

表 11 检出限测定计算结果

编号	V (ml)	V0-V1 (ml)	m (mg)
空白 1	35.70	0.18	0.37
空白 2	35.50	-0.02	-0.05
空白 3	35.50	-0.02	-0.05
空白 4	35.50	-0.02	-0.05
空白 5	35.40	-0.12	-0.25
空白 6	35.40	-0.12	-0.25
空白 7	35.50	-0.02	-0.05
空白 8	35.45	-0.07	-0.15
空白 9	35.55	0.03	0.06
空白 10	35.60	0.08	0.16
空白 11	35.65	0.13	0.26
平均	35.52		0.00
SD			0.198
3SD			0.594
检出限			0.6

6、方法上限的测定

以 $50g/L$ 标样作为检测对象，分别按梯度增大取样量，测定结果见表 12，从表中可以看出检测量 $90mg$ 时准确度仍比较好，考虑到硫酸亚铁试剂配制误差确定方法检出上限为 $80mg$ ，实际使用时以 $80mg$ 除以取样量计算方法上限。

表 12 方法上限测定结果

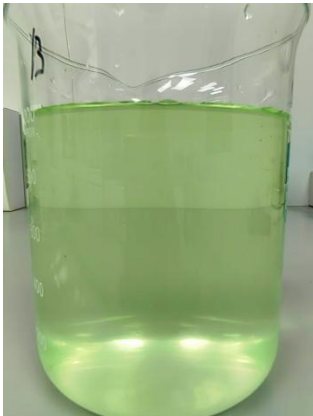
编号	取样量 (ml)	检测量 (mg)	V (ml)	V0-V1 (ml)	检出量 (mg)	相对误差 (%)
空白 1	0		35.50			
空白 2	0		35.50			
空白平均	0		35.50			
标样 $50g/L$	0.6	30	23.35	12.15	30.89	3.0
标样 $50g/L$	0.8	40	18.80	16.70	42.45	6.1
标样 $50g/L$	1.0	50	15.20	20.30	51.60	3.2
标样 $50g/L$	1.2	60	10.70	24.80	63.04	5.1
标样 $50g/L$	1.4	70	7.30	28.20	71.68	2.4
标样 $50g/L$	1.6	80	2.70	32.80	83.38	4.2
标样 $50g/L$	1.8	90	1.80	33.70	85.67	-4.8

7、样品前处理

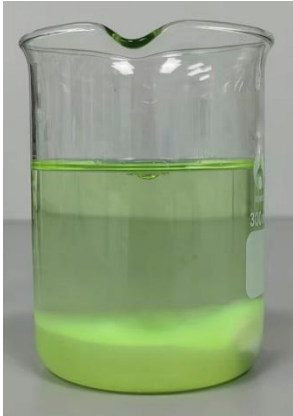
带有颜色的试样可参考附录 A 中的条件进行前处理，前处理务求简单快捷，对以下带色试样进行前处理后测试情况如下：

表 13 电子行业生产硝酸盐废液

物质	氯化物	氟化物	磷	硫	砷	汞	镉	铬	铜	镍	铅	锌
含量(mg/L)	57.8	4.59	3950	1440	<1	<0.3	<0.05	0.5	58.3	1140	<0.5	0.1
物质	铁	锰	钴	锡	钛	铝	硼	硅	钠	钾	钙	镁
含量(mg/L)	56.4	0.28	3.5	2	<0.2	0.9	11.6	<1	4680	<0.1	3.3	0.6



原始样品



加沉淀剂后静置



上清液稀释后

8、实验室验证

不同实验室对实际样品进行试验验证统计如下表：

表 13 多家实验室验证情况

平行号		实际样品											
		样品测定值						加标后测定值					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
测定结果 (g/L)	1	43.43	16.95	1.28	22.79	1.704	2.243	89.01	35.16	2.30	41.85	3.693	4.339
	2	43.38	16.99	1.24	22.68	1.698	2.254	89.09	35.26	2.25	41.90	3.767	4.275
	3	43.46	16.94	1.35	22.73	1.683	2.265	89.07	35.26	2.32	42.68	3.704	4.317
	4	43.40	16.91	1.33	22.73	1.683	2.259	89.16	35.15	2.22	43.20	3.714	4.339
	5	43.46	16.97	1.26	22.63	1.714	2.286	89.22	35.20	2.33	41.49	3.704	4.296
	6	43.38	16.86	1.30	22.68	1.704	2.275	89.16	35.26	2.31	43.09	3.725	4.286
	7	43.48	16.92	1.26	22.75	1.693	2.265	89.07	35.23	2.25	44.02	3.693	4.275
	8	43.30	16.87	1.28	22.75	1.688	2.254	88.97	35.19	2.28	42.58	3.714	4.317
稀释倍数 k		25	10	5	10	25	10	25	25	5	10	26.5	10
平均值(g/L)		43.41	16.93	1.29	22.75	1.70	2.26	89.09	35.22	2.30	42.60	1.704	2.243
加标量(g/L)		/	/	/	/	/	/	50	20	1	20	2.00	2.00
加标回收率 (%)		/						91.39	91.45	93.0~107.0	93.7~106.4	100.9	102.1

(二) 技术经济论证

容量法是一种简单易行的硝酸盐含量测定的常量方法，具有操作简单、试剂容易获得、灵敏度高、选择性好、结果准确可靠的优点。适合各级生产、流通、科研等单位使用。

（三）预期达到的经济效果

本次制定的标准内容主要是为了满足目前生产企业和市场的需求，增强了标准的适用性，可以更加科学地规范行业的生产行为，引导和促进行业健康发展。本标准的实施对保障市场正常秩序，促进社会经济发展，消除贸易技术壁垒，促进国际贸易开展起到积极地推动作用。

四、 与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

（一）国内情况

GB/T 6912.1-2006 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 第1部分:硝酸盐紫外光度法

GB/T 6912.3-1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 α -萘胺盐酸盐光度法

GB/T 13580.5-1992 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法

GB/T 7480-1987 水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法

GB/T 20618 烟花爆竹 烟火药中硝酸盐含量的测定

HJ/T 346-2007 水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法（试行）

HJ 634-2012 土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法

上述标准中除 GB/T 20618 外均为微量的硝酸盐含量测定，均采用仪器法，测定范围普遍在 50 mg/L 以下，对于常量方法没有涉及。

（二）国际情况

ISO 13395-1996 水质 用流动分析(CFA 和 FIA)和光谱检测法测定水中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮及二者的总量

ISO 10304-2-1995 水质 离子色谱法测定溶解性阴离子 第2部分 对废水中溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、亚磷酸盐和硫酸盐的测定

ISO 7890-3-1988 水质 硝酸盐的测定 第3部分:磺基水杨酸光度法

ISO 7890-2-1986 水质 硝酸盐的测定 第2部分:蒸馏后的 4-氟苯酚光度法

ISO 7890-1-1986 水质 硝酸盐的测定 第1部分:2,6-二甲酚光度法

五、 与有关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。是现有标准体系的有效补充。

六、 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

七、 涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利。

八、 实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准 of 推荐性国家标准。本标准结合国内实验室试验验证情况、实际应用情况进行制定。本标准的制定有利于废弃化学品相关标准的制定、技术路线的设计等。综上所述，本标准达到国内先进水平。

本标准反映了目前国内实际生产技术水平，可积极向国内生产单位、用户、质检机构等相关单位推荐使用本标准。

建议尽快发布实施本标准。无废止其他标准的意见和建议。

九、 公平竞争审查说明

标准制定过程没有限制或者变相限制市场准入和退出、没有限制或者变相限制商品要素自由流动，没有影响经营者生产经营成本、没有影响经营者生产经营行为。国家标准经审查，不存在违反《公平竞争审查条例》规定的内容。

十、 其他应予说明的事项

无。

《废液（水）中硝酸盐含量的测定 容量法》国家标准起草小组
2025. 6.20