

附件三：

《水质 氨氮的测定 连续流动分析法》

（征求意见稿）编制说明

《水质 氨氮的测定 连续流动分析法》编制组

二〇一〇年九月

项目名称：水质 氨氮的测定 连续流动分析法和流动注入分析法

项目统一编号：959

承担单位：苏州市环境监测中心站

编制组主要成员：吕清、洪维民、吴福全、梁柱、杨倩、顾海东、周

慧

标准所技术管理负责人：周羽化、黄翠芳

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制修订的必要性分析.....	1
2.1 氨氮的环境危害.....	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3. 国内外相关流动分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	5
4. 标准制修订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制修订的基本原则.....	6
4.2 标准制修订的技术路线.....	6
5 方法研究报告.....	6
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 方法原理.....	7
5.3 干扰和消除.....	7
5.4 试剂和材料.....	7
5.5 仪器和设备.....	8
5.6 样品.....	8
5.7 分析步骤.....	9
5.8 结果计算与表示.....	15
5.9 质量控制和质量保证.....	16
5.10 注意事项.....	17
6 方法验证.....	17
6.1 方法验证方案.....	17
6.2 方法验证过程.....	18
7 标准实施的建议.....	18
8 参考文献.....	18
附：方法验证报告.....	20

《水质 氨氮的测定 连续流动分析法》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2007年7月，原国家环保总局公布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），下达了关于制订《水质 氨氮的测定 连续流动分析法和流动注入分析法》的项目计划，项目统一编号为959，任务承担单位为苏州市环境监测中心站。

1.2 工作过程

接到原国家环保总局的通知和项目计划后，苏州市环境监测中心站成立了标准编制组，并立即开展了前期调研工作。在平台项目的基础上，标准编制组主要调查了连续流动分析法和流动注入法测定氨氮的国内外发展情况，选择两种分析方法中有代表性的仪器进行方法研究，结合国内水质监测需求初步确定方法适用范围、方法测量范围等，与相关单位进行了合作意向的商讨。在此基础上，编写了标准的开题论证报告和标准草案。

2009年7月，本标准开题论证和标准草案通过了环保部科技标准司组织的专家论证，论证委员会提出了对标准名称的修改，认为：鉴于“连续流动分析法”和“流动注射分析法”原理不同，将标准名称改为《水质 氨氮的测定 连续流动分析法》和《水质 氨氮的测定 流动注射分析法》。

标准编制组按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）和《国家环污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准征求意见稿及编制说明的编制工作。

2. 标准制修订的必要性分析

2.1 氨氮的环境危害

2.1.1 氨氮的基本理化性质

氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）以游离氨（ NH_3 ）或铵盐（ NH_4^+ ）形式存在于水中，两者的组成比取决于水中pH值和水温。当pH值偏高时，则游离氨的比例高。反之铵盐的比例就高，水温的作用正相反。

2.1.2 氨氮的环境危害

水中氨氮的来源主要为：生活污水中含氮有机物的分解产物，某些工业废水，如焦化废水和合成氨废水以及农田排水。此外，在无氧环境中，水中存在的亚硝酸盐亦可受微生物作用，还原为氨，在有氧环境中，水中氨亦可转变为亚硝酸盐，甚至继续转变为硝酸盐。

鱼类对水中氨氮比较敏感，当氨氮含量高时会导致鱼类死亡。因此，测定水中各种形态的含氮化合物，对于评价水体被污染和“自净”状况十分重要。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准的氨氮监测要求

我国现行的环境质量标准和排放标准中，涉及水质中氨氮指标的有《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水环境质量标准》(GB/T14848-93)、《污水综合排放标准》

(GB8978-1996)、《污水排入城市下水道水质标准》(CJ 3082-1999)、《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596—2001)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T18921-2002)、《医疗机构水污染物排放标准》

(GB18466-2005)、《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)、《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2008)、《纸浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008)、

《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)、《羽绒工业水污染物排放标准》(GB21901-2008)、《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB21902-2008)、《发酵类制药工业水污染物排放

标准》(GB21903-2008)、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB21904-2008)、《提取类制药工业水污染物排放标准》(GB21905-2008)、《中药类制药工业水污染物排放标准》

(GB21906-2008)、《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB21907-2008)、《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》(GB21908-2008)、《制糖工业水污染物排放标准》

(GB21909-2008)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921-2002)等

氨氮作为地表水、地下水的水质评价的基本项目之一。其中《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定地表水环境质量标准限值分为 I 类至 V 类，氨氮的限值分别为 0.15、0.5、1.0、1.5、2.0mg/L。《地下水环境质量标准》(GB/T14848-93)中规定了氨氮的五类标准限值，分别为小于 0.02、0.02、0.2、0.5 及大于 0.5 mg/L。

氨氮作为污染物排放基本控制项目之一。《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中，氨氮作为第二类污染物，其最高允许排放浓度一级为 15 mg/L、二级为 25 mg/L和 50 mg/L；《污水排入城市下水道水质标准》(CJ3082-1999)规定，排入城市下水道的污水水质，氨氮最高允许浓度为 25.0mg / L，有城市污水处理厂的城市下水道系统，氨氮最高允许浓度为 35.0 mg / L。《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596—2001)规定，集约化畜禽养殖业水污染物最高允许日均排放氨氮浓度为 80mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中氨氮最高允许排放浓度（日均值）一级A标准为 5mg/L、B标准为 8mg/L，二级标准为 25mg/L；《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)中表 2 “现有和新建生活垃圾

填埋场水污染物排放浓度限值”中氨氮为 25mg/L，表 3 针对特别保护措施的地区的特别排放限值中将氨氮限值为 8mg/L。

在 2008 年新发布的《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2008)等十二项行业污染物排放标准中全部将氨氮列为现有和新建企业的废水总排放口的污染物监测和控制因子，还针对需要特别保护地区执行水污染特别排放限值，氨氮特别排放限值分别为 3~8 mg/L。

《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91—2002)^[1]把氨氮列为河流、湖泊水库和集中式饮用水源地的必测项目。钢铁工业、焦化、化肥(氮肥)、合成氨工业、纺织染整业、食品加工、屠宰及肉类加工、饮料制造业、航天推进剂、船舶工业、管道运输业、宾馆、饭店、游乐场所及公共服务行业、生活污水等排水单位，也把氨氮列为必测项目。因此，氨氮指标的监控，在环境质量和污染控制中是十分重要的。

上述标准中规定的分析方法大多为蒸馏和滴定法(GB7478-87)、纳氏试剂比色法(GB7479-87)和水杨酸分光光度法(GB7481-87)、2008 年实行标准增加了气相分子吸收光谱法(HJ/T195-2005)。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的氨氮监测要求

环境保护重点工作涉及全面建设小康社会环境主要指标、城考、水污染防治、创模、污染普查等工作，涉及环境质量考核及水污染防治，均对氨氮有监测要求。

由原国家环保总局、发展改革委、财政部、建设部、水利部联合制定的《关于加强重点湖泊水环境保护工作的意见》(国办发〔2008〕4 号)中明确规定，在重点湖泊流域内城镇新建、在建污水处理厂都要配套建设脱氮除磷设施，保证出水水质达到一级排放标准；已建污水处理厂要在 2010 年年底前完成脱氮除磷改造，出水水质达到规定的排放标准。

2006 年 10 月，国务院印发了《关于开展第一次全国污染源普查的通知》(国发[2006]36 号)，决定于 2006 年第四季度至 2009 年开展第一次全国污染源普查。第一次全国污染源普查技术规定之一的《工业污染源及集中式污染治理设施监测技术规定》中氨氮是基本监测项目之一。

3. 国内外相关流动分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.2 国外标准分析方法的特点、应用情况

1989年日本JISK 0126—1989已颁布了FIA分析方法通则，规定FIA装置应由送溶液、试

样注入、操作、检测、管路及显示记录等部分组成；试液、试剂载液在细管中形成连续的流动系统。在分析方法方面JIS K 0126提出适合于FIA的各种方法。只要反应体系、进液方法及测定方法按分析目的进行有效地组合，便能得到各种适宜的分析方法。^[2]

通过标准查新，国外水质氨氮测定的方法标准主要有 EPA350.1~350.3, ISO7150-1986 水质 氨氮的测定 分光光度自动化分析法及 ISO11732-2005 水质 氨氮的测定 流动分光光度分析法（连续流动分析法（CFA）和流动注射分析法（FIA））等。

而相关标准分析方法 ISO 11732-2005 水质 氨氮的测定 流动分光光度分析法（连续流动分析（CFA）和流动注射分析（FIA）），适用于地下水、饮用水、地面水及废水等水中该方法氨氮的测定，检测范围为 0.1~10mg/L，具有全面性、科学性、分析范围广、操作简单等特点，具有一定的先进性。由于该分析方法是利用流动分析仪进行的全自动的湿化学分析方法，方法应用主要体现在流动分析仪的应用，无论从质还是量上来说，国外对流动分析仪的应用比国内要领先。目前进口的各品牌流动分析仪，大多依据该标准设计。

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

国外对连续流动分析技术（CFA）的研究有 50 多年历史，连续流动分析技术（CFA）的设计理念于 1957 年被提出，并于 1960 年由美国 Technicon 公司正式生产出世界第一台应用型的仪器，由于它能将大多数复杂的化学测试过程固定在一台精密控制的仪器上，全自动，快速准确地运行，因此很快成为大多数工业行业通用的标准化学分析方法。它是采用连续流动原理，用均匀的空气泡将样品与样品隔开，标准样品和未知样品通过同样的预处理和同样的测试环境，通过对吸光度的比较，得出分析结果，该方法是一种要求反应完全（稳态）情况下的测试方法。

经过近 50 多年的发展，CFA 技术已被广泛应用于欧美的环保、医药、水处理、烟草、食品饮料等领域。近几年流动分析仪在我国的烟草、啤酒、水质自动站、科研院校和环境监测领域的应用也日益广泛。

流动分析仪具有分析速度快，准确度、精密度高，重现性好，检出限低，检测浓度范围大，自动进样，操作简单，样品和试剂消耗量小以及可以与多种检测手段相结合等一系列优点，有些型号的仪器具有在线预处理功能，使整个分析过程全自动，在检测大批量的样品上有明显的优势。

随着科技的发展，流动分析仪也经历了几次大的技术突破，经历从数据由记录仪在坐标纸上画峰形峰高，手工计算，到计算机处理模拟信号，进行自动计算。而目前发展到高分辨率数模转换时代，大大提高了分析精度。

3.1.3 与本方法标准的关系

本方法标准参考 ISO11732-2005、ISO7150-1986、EPA350.1 等国际标准。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前测定氨氮方法通常有纳氏试剂光度法 (HJ535-2009)、水杨酸-次氯酸盐光度法 (HJ536-2009)、次溴酸盐氧化法、靛酚蓝分光光度法、蒸馏和滴定法 (HJ537-2009)、气相分子吸收光谱法 (HJ/T195-2005)、氨气敏电极法、离子色谱法、铵选择电极法等方法。

纳氏试剂光度法是氨氮的经典分析方法,操作简单、灵敏,但使用的纳氏试剂中含氯化汞或二氯化碘均为剧毒物质,对人体和环境不利;水杨酸-次氯酸盐光度法具有灵敏、稳定等优点,但线性范围较小;次溴酸盐氧化法不能用于污染较重,含有机物较多的水,且操作相对烦琐;靛酚蓝分光光度法反应时间长,不适于受污染海水及养殖海水的氨氮快速测定;蒸馏和滴定法适用于测定高浓度氨氮,但低浓度水样误差大,水中挥发性胺类会使结果偏高;电极法通常不需要对水样进行预处理和测量范围宽等优点,但电极的寿命和再现性尚存在一些问题;气相分子吸收光谱法操作过程要求高,分析人员工作负荷较大。

水质 氨氮的测定 纳氏试剂光度法 (HJ535-2009),适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定,方法的检出限为0.025mg/L,测定上限为2.0mg/L。

水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法 (HJ536-2009),适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定,方法的检出限为0.01/0.004mg/L,测定上限为1.0 /0.25mg/L。

水质 氨氮的测定 蒸馏和滴定法 (HJ537-2009),适用于生活污水和工业废水中氨氮的测定,方法的检出限为0.2mg/L。

水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法 (HJ/T195-2005),适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中氨氮的测定。方法的最低检出限为0.020mg/L,测定下限0.080mg/L,测定上限100mg/L。

电极法,适用于地表水、饮用水、生活污水及工业废水中氨氮的测定。方法的最低检出限为 0.03mg/L,测定上限1400mg/L。

国内相关杂志上世纪90年代后期,开始有流动分析技术的应用报道。2007年,陆燕宁等报道了用片段流动分析法测定水中氨氮,方法检出限为0.003 mg / L,该方法测定的线性范围是在0.030~5.00 mg/L^[3]。2008年,黄振荣等进行了连续流动法测定水中氨氮的研究,方法的检出限为0.07mg / L,线性范围浓度在0.02~5.0mg / L,对地表水和废水水样进行加标分析,回收率在95%~104%之间^[4]。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，以国内外标准文献为基础而编制。

本方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）等相关环保标准和环保工作的要求；

本方法基本原理等同于《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》（HJ536-2009），方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

本方法具有可行性和可操作性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线图，见图 1。

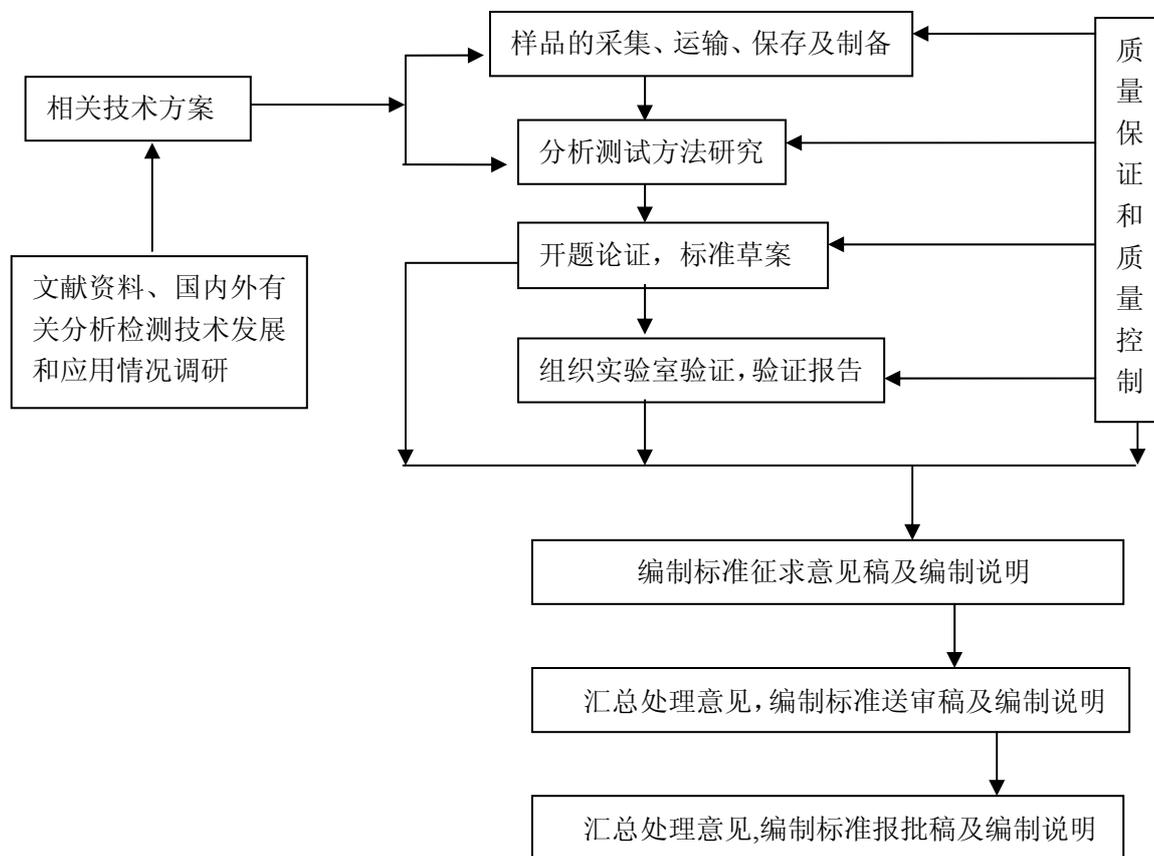


图 1 本标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

(2) 综合考虑《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)等相关环保标准和重点环保工作对氨氮的监测要求,针对清洁水和生活污水、工业废水选取能满足要求的连续流动分析方法进行研究。对于测定水源水和湖泊水等清洁水体,要求方法的检出限满足 0.01mg/L,测定范围在 0.04~1.00mg/L。对于生活污水、工业废水及有干扰的地表水等受污染水体,采用带蒸馏前处理的方法测定,要求方法的检出限满足 0.04mg/L,测定范围在 0.16~10.0mg/L。

5.2 方法原理

本标准方法是利用流动分析仪完成水中氨氮含量测试的分析方法。

5.2.1 连续流动分析仪工作原理

试样与试剂在蠕动泵的推动下进入分析模块,试样和试剂在密闭的管路中按特定的顺序和比例混合,进行蒸馏、消解、萃取等反应,显色完全后进入流动检测池进行光度检测,测定试样中被测物质含量。

5.2.2 方法化学反应原理

基于试样中的(或经 120℃蒸馏被缓冲溶液吸收的)铵在碱性溶液中与次氯酸根(由二氯异氰脲酸盐所释放的)反应,生成的氯胺在亚硝基铁氰化钾的催化作用下与水杨酸盐在 37℃~50℃下反应形成蓝绿色的靛酚染料,该生成物流经光度池在波长 660nm 处定量测定。

5.3 干扰和消除

5.3.1 水样中的余氯会形成氯胺干扰测定,可加入适量的硫代硫酸钠溶液除去。

5.3.2 样品的 pH 值会影响分析结果。对于强酸性(pH<4)及缓冲性的样品,如果在加过所有试剂后溶液的 pH 仍没有达到 12.6 将会影响测定结果;当样品的 pH>10 时会产生正干扰。对于此类样品在分析前应先调至中性。

5.3.3 环境空气中的氨有可能使基线漂移,会影响空白值。可在化学单元的进气接口连接一个装有 0.5mol/L H₂SO₄ 的洗气装置。

5.4 试剂和材料

本方法化学反应原理等同于《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ536-2009),所以所用试剂基本与国标方法相同。所不同的有:

- (1) 增加柠檬酸三钠和酒石酸钾钠一起,起缓冲和掩蔽作用,增强抗干扰能力。
- (2) 用二氯异氰脲酸盐代替次氯酸钠,试剂配制简单,试剂溶液稳定性、有效氯含量比次氯

酸钠溶液高。

(3) 用聚氧乙烯十二烷基醚（表面活性剂）放在缓冲液中，主要是起润滑管路作用。

(4) 由于线性范围和应用范围不同，低浓度（标准文本图 1 方法模块一）和带蒸馏预处理的高浓度的模块（标准文本图 2 方法模块二）在试剂配方上有所不同。后者增加了蒸馏试剂（氢氧化钠和 EDTA 二钠盐）、硫酸吸收试剂和氮气。

5.5 仪器和设备

5.5.1 采用连续流动分析仪（配置氨氮化学反应模块）。包括：自动进样器，化学分析单元、比色检测单元、数据处理单元。

(1)自动进样器：由取样针和样品盘构成。根据需要，可配置自动稀释器。

(2)化学分析单元

试剂容器：采用耐热性、耐试剂侵蚀性良好的聚乙烯材料

蠕动泵：带有渗漏检测器、空气泵和冷却风扇。

歧管、泵管、混合反应圈：用于气泡、试样和试剂的导入、传输及混合，采用具有化学惰性的玻璃、聚乙烯材料

加热池：带有在不同温度下恒温的控温装置，调节温度 40℃（精确至±1℃）

(3)检测单元：由数字式光度计、流动检测池、滤光片构成。

(4) 数据处理单元：数/模转换器、计算机和打印机。

5.5.2 氨氮化学分析单元（模块）和比色检测单元，根据线性范围和应用范围不同配置略有不同。

测定范围为 0.04~1.0 mg/L（低量程、方法模块一）时，由多通道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、加热圈等组成。流动检测池光程为 30mm。

测定范围为 0.20~10.0 mg/L（高量程、方法模块二）时，模块除多通道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、加热池（圈）等部件外，加蒸馏装置，起样品预处理作用。流动检测池光程为 10mm。

5.5.3 蠕动泵转速、泵管管径、加热温度按照仪器说明书选定，必要时根据实际检测情况进行调整。

5.6 样品

5.6.1 水样的采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。

5.6.2 试样的制备

加浓硫酸至 pH ≤ 2，有利于水样保存，按美国 EPA《水和废水化学分析方法》，经酸化水

样最长可保存 28 天，但酸化水样易吸收空气中的氨，且影响测定结果，因此，酸化水样分析前 pH 应调至中性。

对不同 pH 的氨氮的水样进行测定，测定结果见表 1。数据表明当样品 pH 大于 10 或小于 4 时，会对测试结果有影响。

表 1 不同 pH 的氨氮溶液测定结果

pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0.5mg/L (以 N 计)	0.63	0.61	0.58	0.54	0.54	0.48	0.51	/	0.49	0.48	/	/	/
相对误差 (%)	26	22	16	8	8	-4	2	/	-2	-4	/	/	/
1.2mg/L (以 N 计)	1.42	1.35	1.31	1.35	1.35	1.27	/	1.26	1.28	1.09	0.82	0.88	0.79
相对误差 (%)	18	13	9	13	12	6	/	5	7	-10	-31	-27	-34
2.0mg/L (以 N 计)	2.18	2.13	2.06	1.94	1.98	2.01	/	2.00	2.08	1.90	1.74	1.65	1.63
相对误差 (%)	9	6	3	-3	-1	0	/	0	4	-5	-13	-18	-19

当样品含有高浓度的金属离子、带有颜色或浊度，或含有一些难以消除的有机物（高分子量的化合物）时，建议采用具有在线蒸馏的方法模块进行分析。如果采用不带在线蒸馏的方法模块进行分析时，需要进行预蒸馏，具体方法参见《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536-2009)。

当样品只含有固体或悬浮物时，并使用不带蒸馏的方法模块进行分析时，上机前应对样品采用离心方式加以澄清或用 0.45 μm 滤膜进行过滤。

5.7 分析步骤

本标准按照 HJ 168-2010 的要求确定分析步骤，包括分析准备、校准及样品测试（包括空白试验）。

5.7.1 分析准备

仪器的调试按仪器说明书的要求进行。按开机顺序启动分析系统，编制样品分析表，等待基线走稳开始分析程序。

5.7.2 校准

(1) 校准系列的制备

校准曲线 I：分别移取适量的氨氮标准溶液于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。氨氮质量浓度分别为：0.10mg/L、0.20mg/L、0.40mg/L、0.60mg/L、0.80mg/L、1.00mg/L。

校准曲线 II：分别移取适量的氨氮标准溶液于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。氨氮质量浓度分别为：1.00mg/L、2.00 mg/L、4.00mg/L、6.00mg/L、8.00mg/L、10.0mg/L。

(2) 初始校准曲线的绘制

分别移取约 10ml 标准系列溶液和水，分别置于样品杯中，由进样器按程序依次取样，得到不同浓度氨氮的信号值（相对峰高）。以测定信号值（相对峰高）为纵坐标，对应的氨氮质量浓度（以 N 计）为横坐标，绘制校准曲线。

表 2 NH₃-N 空白值测定及校准曲线的绘制 (校准曲线 I)

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
第一天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-31	-32	-24	142	389	783	1673	2556	3421	4392
	标准曲线	$\gamma = 0.9998$ $y = 4406.81x - 68.68$									
第二天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-42	-27	-18	131	401	812	1645	2503	3355	4239
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 4264.57x - 45.67$									
第三天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-20	-14	24	132	379	831	1692	2722	3556	4447
	标准曲线	$\gamma = 0.9996$ $y = 4511.28x - 53.44$									
第四天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-46	-35	-13	148	409	814	1683	2561	3369	4296
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 4308.53x - 38.11$									
第五天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-32	-30	-16	119	346	777	1642	2544	3379	4285
	标准曲线	$\gamma = 0.9998$ $y = 4338.81x - 73.91$									
		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
空白测定结果 (mg/L)		0.009	0.008	0.001	0.004	0.007	0.009	-0.002	0.001	0.009	0.010

表 3 NH₃-N 空白值测定及校准曲线的绘制 (校准曲线 II)

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	
第一天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0	
	相对峰高	1849	54	1548	48601	88156	191446	283738	372120	472247	
	标准曲线	$\gamma = 0.9998$ $y = 47063x + 70$									
第二天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0	
	相对峰高	337	1545	1389	46483	89792	182832	271400	366445	460656	
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 45908x + 192$									
第三天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0	
	相对峰高	1044	628	421	47589	93118	167201	274626	371083	463201	
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 46391x + 479$									
第四天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0	
	相对峰高	496	342	2175	46073	82637	181706	264894	350867	449868	
	标准曲线	$\gamma = 0.9995$ $y = 44601x + 6$									
第五天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0	
	相对峰高	1247	501	1748	44953	89331	197384	294635	388727	496987	
	标准曲线	$\gamma = 0.9998$ $y = 49541x + 107$									
		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
空白测定结果 (mg/L)		0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02

5.7.3 测定

进行样品分析时,当试剂等实验条件没有变化时,不必每批样品均做校准曲线,而可以采用带标准点的方式来保证样品分析的准确性。但每批样均要带全程序空白样。

按照与绘制校准曲线相同测定条件下,取约 10ml 的试样进行测定。记录测定信号值(相对峰高)。

样品分析顺序示例,见图 2。



图 2 样品分析示例图

5.7.4 检出限的测定

按照样品分析的全部步骤，对浓度值（含量）为估计方法检出限值 2-5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按下列公式计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； N 为重复分析的样品数，连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t(6, 0.99) = 3.143$ 。

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的检出限都进行了测定。

方法编制单位实验室内检出限见表 4。

表 4 本方法测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的检出限和测定范围

平行样		低量程 mg/L	高量程 mg/L
测定结果 mg/L	1	0.024	0.222
	2	0.030	0.206
	3	0.030	0.217
	4	0.029	0.205
	5	0.025	0.220
	6	0.025	0.203
	7	0.025	0.223
平均值 \bar{x} , mg/L		0.027	0.214
标准偏差 S , mg/L		0.0027	0.0087
相对标准偏差 (%)		10.0	4.1
检出限, mg/L		0.01	0.03
测定下限, mg/L		0.04	0.12
测定上限, mg/L		1.00	10.0

5.7.5 精密度和准确度

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的精密度和准确度都进行了验证。

(1) 方法编制单位实验室内精密度的测定见表 5、表 6。

表 5 精密度测定（低量程）

平行号		试样					
		0.1c		0.5c		0.9c	
测定结果 mg/L	1	0.102	0.104	0.505	0.502	0.905	0.887
	2	0.103	0.091	0.504	0.500	0.881	0.884
	3	0.109	0.102	0.492	0.499	0.902	0.902
	4	0.110	0.104	0.491	0.501	0.901	0.904
	5	0.099	0.103	0.492	0.509	0.900	0.908
	6	0.103	0.096	0.497	0.509	0.892	0.908
平均值 \bar{x} , mg/L		0.102		0.500		0.898	
标准偏差 S , mg/L		0.0051		0.0062		0.0094	
相对标准偏差 RSD (%)		5.0		1.2		1.0	

表 6 精密度测定（高量程）

平行号		试样					
		0.1C		0.5C		0.9C	
测定结果 (mg/L)	1	0.995	0.976	4.98	4.95	9.25	9.13
	2	0.979	0.969	4.87	5.23	9.10	9.02
	3	0.967	1.026	5.22	5.13	9.21	9.03
	4	0.946	1.014	5.06	4.87	9.00	8.92
	5	0.954	1.017	5.09	4.94	9.10	9.12
	6	0.942	0.943	4.98	4.98	9.22	9.04
平均值 \bar{x} , mg/L		0.977		5.02		9.10	
标准偏差 S , mg/L		0.030		0.122		0.099	
相对标准偏差 RSD (%)		3.1		2.4		1.1	

(2)方法编制单位实验室内准确度测定见表 7~表 10。

表 7 国家有证标准物质的测定（低量程）

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/L)	1	0.667	1.06	2.60
	2	0.669	1.05	2.71
	3	0.668	1.05	2.69
	4	0.678	1.06	2.65
	5	0.669	1.06	2.65
	6	0.671	1.05	2.65
平均值 \bar{x} , mg/L		0.670	1.06	2.66
有证标准物质浓度 μ_a (mg/L)		0.668 (200529)	1.08 (200526)	2.71 (200530)
相对误差 RE		0.3%	-1.9%	-1.9%

表 8 国家有证标准物质的测定（高量程）

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/L)	1	0.541	1.26	2.77
	2	0.552	1.28	2.79
	3	0.544	1.28	2.78
	4	0.547	1.29	2.80
	5	0.547	1.29	2.65

	6	0.536	1.32	2.66
平均值 \bar{x} , mg/L		0.544	1.29	2.74
有证标准物质浓度 μ_a , mg/L		0.539±0.030 (200537)	1.31±0.06 (200539)	2.74±0.12 (200538)
相对误差 RE		0.9%	-1.5%	0.0%

(3)方法编制单位实验室内实际样品测定。

表 9 NH₃-N 实际样品测定（低量程）

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.215	0.638	0.321	0.735	0.840	0.803
	2	0.223	0.591	0.320	0.727	0.839	0.789
	3	0.218	0.627	0.324	0.698	0.822	0.808
	4	0.219	0.609	0.301	0.734	0.836	0.796
	5	0.230	0.633	0.320	0.730	0.840	0.784
	6	0.223	0.599	0.317	0.724	0.831	0.795
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} , mg/L		0.221	0.616	0.317	0.725	0.835	0.796
加标量 μ , mg/L		0.400		0.400		0.400	
加标回收率 P		98.8%		102%		94.6%	

表 10 NH₃-N 实际样品测定（高量程）

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	1.05	4.17	2.39	5.55	3.49	8.52
	2	1.04	4.18	2.41	5.63	3.47	8.42
	3	1.05	4.17	2.39	5.60	3.50	8.52
	4	1.03	4.16	2.36	5.56	3.49	8.52
	5	1.07	4.17	2.34	5.59	3.50	8.56
	6	0.96	4.16	2.38	5.59	3.46	8.36
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} , mg/L		1.03	4.17	2.38	5.59	3.48	8.48
加标量 μ , mg/L		3.00		3.00		5.00	
加标回收率 P		104.7		107.0		100.0	

5.7.6 方法比对

选择标准溶液、地表水、生活污水、工业废水等不同类型的水样，采用纳氏试剂分光光度法和连续流动分析法进行测试，测试结果见表 11。经 t 检验，连续流动分析法与纳氏试剂分光光度法对水样的测定结果无明显差异($t_{0.05(27)}=2.06$, $t=0.02 < t_{0.05(27)}$)。

表 11 与国标方法比对测试数据

样品	连续流动分析法 mg/L	国标法 mg/L	相对误差 (%)
标准溶液 (1.0mg/L)	1.00	1.02	-1.7
标准溶液(10.0 mg/L)	10.1	10.2	-0.98
地表水 (悬浮固体较多)	1.53	1.50	2.0
地表水 (悬浮固体较多)	0.81	0.84	-3.6
地表水 (悬浮固体少)	0.41	0.42	-2.4
地表水 (悬浮固体少)	0.40	0.42	-4.8
生活废水 (悬浮固体较多)	35.8	36.8	-2.7
生活废水 (悬浮固体较多)	1.55	1.62	-4.4
生活废水 (悬浮固体少)	7.16	7.38	-3.0
印染废水 (悬浮固体较多)	112	109	2.8
印染废水 (悬浮固体较多)	1.36	1.38	-1.5
印染废水 (悬浮固体少)	0.14	0.15	-6.7
印染废水 (悬浮固体少)	0.68	0.72	-5.7%
化工废水 (悬浮固体较多)	96.4	97.5	-1.1
化工废水 (悬浮固体较多)	0.72	0.78	-7.7%
化工废水 (悬浮固体少)	1.96	1.72	14.0
化工废水 (悬浮固体少)	0.18	0.20	-10.0
酒厂废水 (悬浮固体少)	0.21	0.26	-19.2
电镀废水 (悬浮固体较多)	15.4	16.0	-3.8
电镀废水 (悬浮固体较多)	2.80	2.84	-1.4%
电镀废水 (悬浮固体少)	3.63	3.49	4.0
电镀废水 (悬浮固体少)	0.31	0.32	-3.1
制药废水 (悬浮固体较多)	1.72	1.86	-7.5
制药废水 (悬浮固体较多)	2.27	2.06	9.7
制药废水 (悬浮固体少)	1.79	1.82	-1.6
制药废水 (悬浮固体少)	0.10	0.11	-9.1
地下水	1.26	1.32	-4.5
地下水	0.03	0.04	-25

注：所有样品如有超量程，均经过稀释相应倍数后用两种方法分别测试。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

水样中的氨氮浓度（以 N 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中氨氮的浓度，mg/L；

ρ_1 —— 由校准曲线查出的氨氮浓度，mg/L；

f —— 稀释比。

5.8.2 结果表示

使用方法模块一的计算结果保留 2 位有效数字。使用方法模块二的计算结果小于 1mg/L 时，保留 2 位有效数字，大于等于 1mg/L 时，保留小数点后 2 位。

5.9 质量控制和质量保证

5.9.1 空白检查

每批样品分析需至少做 1 个全程序空白，要求空白值不得超过方法检出限。

5.9.2 仪器的漂移校正（Drift）和基线校正（Wash）

漂移校正用校准曲线的一个浓度点（一般采用第三浓度点），来检查仪器灵敏度和线性，一般每分析 10 个样品分析一次。测试期间，标准偏差应小于 5%。

基线校正用纯水，一般在漂移校正之后，每分析 10 个样品进行一次，当分析样品浓度波动大或无法估计浓度时，可根据需要增加校准次数。

5.9.3 相关性检验、精密度控制、准确度控制

5.9.3.1 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

5.9.3.2 精密度控制

每批样品分析必须做10%的室内平行双样，样品较少时，每批样品应至少做一份样品的平行双样。当样品的氨氮浓度为0.02~0.10mg/L时，平行样的相对允许差 $\leq 20\%$ ；当氨氮浓度为0.10~1.0mg/L时，平行样的相对允许差 $\leq 15\%$ ；当氨氮浓度 $> 1.0\text{mg/L}$ 时，平行样的相对允许差 $\leq 10\%$ 。

测定平行双样的相对允许差符合规定质控的要求最终结果以双样测试值的均值报出。若双样测试值超过规定允许差时，在样品保质期内，增加测试次数，取连续两次经检验合格的测试均值报出。

5.9.3.3 准确度控制

采用标准物质或质控样品作为准确度控制手段。每批样品分析应带有一个已知浓度的质控样品，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%~110%，标准物质测试结果应控制在95%~105%。实验室自行配制的质控样，要注意与国家标准物质的比对。

每批样品分析必须做10%的加标回收样（MS），加标浓度为原样品浓度的0.5倍~2倍，加标后的总浓度不超过方法的测定上限浓度值，加标回收率应在80~120%之间。

5.10 注意事项

5.10.1 试剂和环境温度影响分析结果，应使冰箱贮存的试剂温度达到室温后再行分析，分析过程室温应保持稳定。

5.10.2 为减小基线的噪声，试剂应保持澄清，必要时试剂应过滤；分析管路每天分析完毕后应进行清洗。分析完毕后，应及时将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中，防尘防湿。

5.10.3 当水样氨氮含量较高（大于1mg/L，小于10mg/L），但无干扰物质，且浊度不大时，可采用图1方法进行试样测定，但一些参数如取样时间，清洗时间、一些硬件如流动检测池光程及试样进样量需做改动。例如将取样量由0.60ml/min改为0.16ml/min，流动检测池光程由30mm改为10mm，取样时间和清洗时间由60s改为80s。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况。

本方法验证单位通过筛选确定，分别选择在国内南方、北方5家使用流动分析仪较早、有丰富实践经验的单位进行验证工作。

参与方法验证的实验室有江阴市环境监测站、太湖流域水环境监测中心、吉林市环境保护监测站、天津市水环境监测中心、黄河流域水环境监测中心等组成，在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定，组织 5 家以上有资质的实验室进行验证。验证试验分高、低量程两种模块(方法模块一、方法模块二)分别验证。选择反应原理同国标的流动分析仪。

验证工作主要内容有方法检测限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：各验证实验室采用高中低 3 种不同浓度的样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3)准确度的验证：各验证实验室使用国家有证标准物质（两种或三种浓度，统一发放）进行分析测定确定准确度，对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定确定准确度，每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

- (1)按照方法验证方案准备方法验证报告表，和标样一起统一分发各验证单位。
- (2)与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ 168-2010 的要求完成方法验证报告。
- (3)《方法验证报告》附后。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 标准实施的建议

本标准规定的连续流动分析法（严格意义来说是连续流动分光光度分析法），其更适用于大批量样品的氨氮分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，且快速、试剂消耗量小。采用带在线蒸馏的模块，可以分析有色、悬浮物多、有干扰的废水样，因此，可广泛应用于环境监测领域。通过本标准的制定，使我国环境分析方法中对于氨氮的水质分析又多了一种选择，对于连续流动分析有一个统一的规范化的技术准则和依据，从而推动我国环境监测向智能化、自动化方向不断发展。

8 参考文献

- (1) HJ/T91-2002 地表水和污水监测技术规范
- (2) 齐文启等，流动注射分析（FIA）及其在环境监测中的应用,现代科学仪器,1999,(1-2):24
- (3) 陆燕宁等，片段流动分析法测定水中氨氮，理化检验-化学分册，2007，43（1）：43-44
- (4) 黄振荣等，流动注射法测定水中氨氮的研究，污染防治技术，2008，21（2）：83-85
- (5) HJ535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂光度法
- (6) HJ536-2009 水质 氨氮的测定 水杨酸-次氯酸盐光度法
- (7) HJ537-2009 水质 氨氮的测定 滴定和蒸馏法
- (8) HJ/T195-2005 水质氨氮的测定 气相分子吸收光谱法
- (9) ISO 11732-2005 Water quality - Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection
- (10) 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会。水和废水监测分析方法[M]。（第四版）。北京：中国环境科学出版社，2002。
- (11) 美国环保局，水和废水检测的标准方法，EPA 600/4-79-20，1983年3月出版，方法350.1
- (12) 美国环保局，水和废水检测的标准方法，EPA 600/4-79-20，1983年3月出版，方法350.2
- (13) 美国环保局，水和废水检测的标准方法，EPA 600/4-79-20，1983年3月出版，方法351.2
- (14) SKALAR METHODS Catnr. 155-006w/r 连续流动分析方法测定水中氨氮

- (15) SKALAR METHODS Catnr. I155-001w/r 连续流动分析方法测定水中氨氮
- (16) HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

附

方法验证报告

方法名称：水质 氨氮的测定 连续流动分析法

项目主编单位：苏州市环境监测中心站

项目负责人及职称：吕清 高级工程师

通讯地址：苏州市三香路102号 电话：051268338039

报告编写人及职称：吕清（高级工程师）梁柱（工程师）

报告日期：2009 年 8 月 20 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表（低量程测定）

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
江阴市环境监测站	1	黄振荣	工程师	水质氨氮的测定连续流动分析法
		庄园	助理工程师	
太湖流域水环境监测中心	2	徐兆安	高级工程师	
		徐洁 邓贤敏	工程师	
吉林市环境保护监测站	3	徐阳	助理工程师	
		方璇	工程师	
天津市水环境监测中心	4	刘倩	工程师	
		颜坤	技术员	
黄河流域水环境监测中心	5	李兵	工程师	
		张进阁	助理工程师	

附表 1-2 参加验证的人员情况登记表（高量程测定）

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
江阴市环境监测站	1	黄振荣	工程师	水质氨氮的测定连续流动分析法
		庄园	助理工程师	
太湖流域水环境监测中心	2	徐兆安	高级工程师	
		徐洁 邓贤敏	工程师	
吉林市环境保护监测站	3	徐阳	助理工程师	
		郑庆子		
天津市水环境监测中心	4	刘倩	工程师	
		张国立	高级工程师	
黄河流域水环境监测中心	5	王丽伟		
		冯晨	助理工程师	

附表 2 使用仪器情况登记表（低量程测定）

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
江阴市环境监测站	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
太湖流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺	正常
吉林市环境保护监测站	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
天津市水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
黄河流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺	正常

1.2 低量程测定方法的原始测试数据

1.2.1 方法的检出限、测定下限测试数据

附表 3 方法检出限、测定下限测试数据汇总表 (低量程)

单位: mg/L

实验室号	测定值							\bar{x}_i	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.026	0.024	0.025	0.022	0.025	0.026	0.023	0.024	0.0015	0.005	0.020
2	0.029	0.028	0.028	0.028	0.027	0.026	0.026	0.027	0.001	0.004	0.016
3	0.022	0.024	0.019	0.012	0.015	0.023	0.021	0.019	0.0043	0.01	0.04
4	0.023	0.019	0.023	0.024	0.017	0.023	0.021	0.021	0.0039	0.008	0.032
5	0.025	0.021	0.019	0.027	0.027	0.021	0.026	0.024	0.0033	0.01	0.040

1.2.2 方法的精密度测试数据

5家验证单位在不同标准溶液浓度(0.1C、0.5C、0.9C, 其中C为方法的测定上限浓度, 即1mg/L)下的方法精密度数据分别见附表4、附表5和附表6。

附表 4 精密度测试数据汇总表 (0.1C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值							\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6				
1	0.103	0.105	0.107	0.109	0.099	0.101	0.104	0.0037	3.60	
2	0.108	0.111	0.109	0.108	0.104	0.104	0.107	0.0028	2.61	
3	0.102	0.103	0.104	0.103	0.101	0.099	0.102	0.0018	1.75	
4	0.091	0.096	0.106	0.104	0.086	0.086	0.095	0.0087	9.20	
5	0.106	0.113	0.115	0.108	0.107	0.108	0.110	0.0036	3.31	

附表 5 精密度测试数据汇总表 (0.5C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值							\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6				
1	0.506	0.501	0.503	0.498	0.496	0.508	0.502	0.005	0.92	
2	0.488	0.487	0.496	0.494	0.497	0.493	0.493	0.004	0.84	
3	0.481	0.474	0.467	0.463	0.454	0.445	0.464	0.013	2.80	
4	0.497	0.497	0.493	0.497	0.494	0.485	0.494	0.005	0.94	
5	0.497	0.522	0.521	0.517	0.519	0.528	0.517	0.011	2.06	

附表 6 精密度测试数据汇总表 (0.9C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值							\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6				
1	0.910	0.896	0.892	0.914	0.906	0.907	0.904	0.008	0.93	
2	0.897	0.903	0.906	0.905	0.907	0.906	0.904	0.004	0.41	
3	0.868	0.873	0.875	0.872	0.862	0.862	0.870	0.006	0.65	
4	0.898	0.925	0.872	0.864	0.867	0.884	0.885	0.023	2.63	
5	0.861	0.863	0.865	0.857	0.858	0.855	0.860	0.004	0.44	

1.2.3 方法的准确度测试数据

5家验证单位对至少2不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测试数据分别见附表7、附表8。5家验证实验室对实际样品进行加标分析，5家验证单位自选3个不同浓度的实际水样，每一个水样取平行双份，其中一份不加标准溶液，另外一份加入标准溶液。每份平行测定6次。测试数据分别见附表9、附表10、附表11。

附表 7 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

实验室号	测定值								有证标准物质 $\mu \pm$ 范围 (编号 200537)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	$RE_i\%$	
1	0.532	0.543	0.538	0.540	0.536	0.541	0.538	-1.8	
2	0.561	0.564	0.562	0.557	0.559	0.560	0.561	4.1	
3	0.518	0.516	0.518	0.514	0.519	0.514	0.516	-4.3	
4	0.541	0.521	0.521	0.528	0.531	0.538	0.531	-2.3	
5	0.564	0.557	0.559	0.552	0.552	0.553	0.556	3.2	

附表 8 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

实验室号	测定值								有证标准物质 $\mu \pm$ 范围 (编号 200539) *
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	$RE_i\%$	
1	0.651	0.653	0.649	0.657	0.652	0.654	0.653	-0.31	
2	0.659	0.664	0.675	0.669	0.674	0.676	0.670	2.3	
3	0.631	0.631	0.638	0.631	0.632	0.639	0.634	-3.2	
4	0.641	0.639	0.631	0.639	0.632	0.628	0.635	-3.0	
5	0.668	0.668	0.669	0.668	0.668	0.676	0.670	2.3	

注: *因未采购到小于 1mg/L 的其它浓度的有证标样, 统一将有证标样 (200539) 10ml 稀释至 500ml 进行分析。

附表 9 实际样品 1 加标测定数据汇总表 (原始数据) 单位(mg/L)

实验室号	样品 1	测定值								μ	$P_i\%$
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i		
1	样品	0.101	0.103	0.099	0.098	0.101	0.102	0.101	/	0.100	102.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.203		
2	样品	0.042	0.042	0.039	0.039	0.038	0.038	0.040	/	0.200	96.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.232		
3	样品	0.093	0.093	0.093	0.093	0.093	0.091	0.093	/	0.100	98.0
	加标样品	0.193	0.193	0.188	0.192	0.187	0.192	/	0.191		
4	样品	0.041	0.038	0.047	0.044	0.046	0.044	0.043	/	0.080	101.2
	加标样品	0.123	0.125	0.127	0.122	0.123	0.122	/	0.124		
5	样品	0.064	0.076	0.075	0.066	0.068	0.067	0.069	/	0.040	102.5
	加标样品	0.101	0.112	0.111	0.113	0.112	0.109	/	0.110		

附表 10 实际样品 2 加标测定数据汇总表 (原始数据) 单位(mg/L)

实验室号	样品 2	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	0.320	0.322	0.324	0.318	0.316	0.322	0.320	/	0.300	104.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.632		
2	样品	0.332	0.333	0.331	0.332	0.328	0.332	0.331	/	0.400	103.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.743		
3	样品	0.405	0.407	0.389	0.410	0.408	0.411	0.405	/	0.200	98.0
	加标样品	0.612	0.613	0.613	0.587	0.588	0.590	/	0.601		
4	样品	0.211	0.213	0.231	0.227	0.227	0.229	0.223	/	0.25	93.6
	加标样品	0.457	0.464	0.462	0.447	0.455	0.457	/	0.457		
5	样品	0.214	0.230	0.233	0.221	0.225	0.226	0.225	/	0.35	96.8
	加标样品	0.569	0.569	0.564	0.565	0.559	0.555	/	0.564		

附表 11 实际样品 3 加标测定数据汇总表 (原始数据) 单位(mg/L)

实验室号	样品 3	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	0.642	0.640	0.638	0.636	0.640	0.644	0.640	/	0.300	98.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.614		
2	样品	0.528	0.527	0.527	0.525	0.525	0.525	0.526	/	0.400	98.4
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.920		
3	样品	0.581	0.594	0.590	0.600	0.597	0.599	0.594	/	0.30	105.7
	加标样品	0.918	0.902	0.901	0.917	0.913	0.911	/	0.911		
4	样品	0.424	0.436	0.440	0.436	0.435	0.438	0.435	/	0.40	100.2
	加标样品	0.837	0.843	0.843	0.829	0.841	0.820	/	0.836		
5	样品	0.441	0.443	0.441	0.451	0.452	0.456	0.447	/	0.35	104.6
	加标样品	0.785	0.801	0.809	0.819	0.828	0.837	/	0.813		

注：1 号实验室做加标回收是将原样品稀释一倍后加标。

1.3 高量程测定方法的原始测试数据

1.3.1 方法的检出限、测定下限测试数据

附表 12 方法检出限、测定下限测试数据汇总表 (原始数据) 单位: mg/L

实验室号	测定值							\bar{x}_i	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.21	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	0.007	0.022	0.088
2	0.225	0.224	0.212	0.21	0.217	0.221	0.219	0.218	0.006	0.019	0.076
3	0.093	0.102	0.094	0.093	0.109	0.096	0.108	0.099	0.007	0.022	0.088
4	0.117	0.101	0.098	0.108	0.103	0.097	0.108	0.105	0.007	0.022	0.088
5	0.098	0.089	0.091	0.115	0.111	0.095	0.114	0.102	0.011	0.035	0.140

1.3.2 方法的精密度测试数据

5家验证单位在不同标准溶液浓度(0.1C、0.5C、0.9C, 其中C为方法的测定上限浓度, 即10mg/L)下的方法精密度数据分别见附表13、附表14和附表15。

附表 13 精密度测试数据汇总表 (0.1C 原始数据) 单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.937	0.952	0.982	0.991	0.962	0.979	0.967	0.020	2.1
2	1.009	1.006	1.020	1.005	1.007	0.995	1.01	0.008	0.80
3	1.028	1.025	1.026	1.029	1.033	1.039	1.03	0.005	0.51
4	0.971	0.970	0.970	0.972	0.979	0.991	0.976	0.008	0.85
5	0.969	1.026	1.028	1.012	1.033	1.053	1.02	0.028	2.8

附表 14 精密度测试数据汇总表 (0.5C 原始数据) 单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	5.09	5.17	5.08	5.06	5	5.01	5.07	0.062	1.2
2	5.105	5.146	5.044	5.165	5.111	5.101	5.11	0.042	0.82
3	4.903	4.854	4.852	4.882	4.891	4.889	4.88	0.021	0.43
4	4.857	4.872	4.868	4.864	4.886	4.882	4.87	0.011	0.22
5	5.151	5.136	5.122	5.126	5.112	5.153	5.13	0.016	0.32

附表 15 精密度测试数据汇总表 (0.9C 原始数据) 单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	9.28	9.17	9.13	9.19	9.30	9.36	9.24	0.088	0.96
2	9.28	9.269	9.31	9.288	9.318	9.319	9.30	0.021	0.23
3	9.079	9.066	9.066	9.054	9.059	9.079	9.07	0.010	0.11
4	8.752	8.778	8.781	8.791	8.787	8.779	8.78	0.014	0.16
5	8.883	8.908	8.952	8.739	8.783	8.808	8.85	0.081	0.92

1.3.3 方法的准确度测试数据

5家验证单位对至少2不同浓度水平的有证标准物质进行测定, 测试数据分别见附表16、附表17。5家验证实验室对实际样品进行加标分析, 5家验证单位自选3个不同浓度的实际水样, 每一个水样取平行双份, 其中一份不加标准溶液, 另外一份加入标准溶液。每份平行测定6次。测试数据分别见附表18、附表19、附表20。

附表 16 有证标准物质测试数据 (原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								有证标准物质 $\mu \pm$ 范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	$RE_i\%$	
1	1.35	1.29	1.31	1.3	1.32	1.31	1.31	0.0	1.31±0.06 (编号 200539)
2	1.359	1.348	1.321	1.333	1.354	1.318	1.34	2.3	
3	1.261	1.255	1.262	1.267	1.264	1.257	1.26	-3.8	
4	1.28	1.25	1.29	1.24	1.29	1.24	1.27	-3.1	
5	1.267	1.268	1.261	1.264	1.265	1.267	1.26	-3.8	

附表 17 有证标准物质测试数据 (原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								有证标准物质 $\mu \pm$ 范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	$RE_i\%$	
1	2.71	2.77	2.58	2.63	2.63	2.78	2.68	-2.2	2.74±0.12 (编号 200538)
2	2.744	2.762	2.761	2.733	2.766	2.756	2.75	0.36	
3	2.632	2.636	2.635	2.636	2.639	2.635	2.64	-3.6	
4	2.69	2.66	2.65	2.66	2.68	2.69	2.67	-2.6	
5	2.82	2.821	2.822	2.818	2.819	2.824	2.82	2.9	

附表 18 实际样品 1 加标测定数据汇总表 (原始数据)

单位 (mg/L)

实验室号	样品 1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	0.213	0.221	0.226	0.218	0.199	0.228	0.218	/	0.20	106.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.430		
2	样品	2.117	2.111	2.112	2.143	2.124	2.109	2.12	/	2.00	102.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	4.18		
3	样品	2.33	2.35	2.38	2.36	2.36	2.37	2.36	/	1.80	96.7
	加标样品	4.10	4.09	4.10	4.09	4.10	4.09	/	4.10		
4	样品	0.505	0.501	0.497	0.495	0.524	0.485	0.500	/	0.50	104.0
	加标样品	1.026	1.057	1.011	1.012	1.015	1.011	/	1.02		
5	样品	0.493	0.499	0.523	0.439	0.463	0.451	0.48	/	0.60	95.0
	加标样品	1.025	1.087	1.06	1.032	1.059	1.049	/	1.05		

附表 19 实际样品 2 加标测定数据汇总表 (原始数据)

单位 (mg/L)

实验室号	样品 2	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	1.65	1.60	1.69	1.77	1.75	1.78	1.71	/	0.400	102.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.750*		
2	样品	5.31	5.33	5.31	5.32	5.32	5.31	5.32	/	4.00	95.9
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	9.15		
3	样品	3.39	3.41	3.42	3.42	3.42	3.43	3.42	/	3.00	99.0
	加标样品	6.37	6.4	6.37	6.4	6.37	6.4	/	6.39		
4	样品	2.111	2.107	2.104	2.117	2.079	2.198	2.12	/	2.50	96.8

	加标样品	4.502	4.587	4.548	4.563	4.524	4.503	/	4.54		
5	样品	2.019	2.095	2.081	2.049	2.036	2.058	2.06	/	2.50	96.8
	加标样品	4.344	4.356	4.421	4.396	4.426	4.275	/	4.37		

注：*1 号实验室做加标回收是将原样品稀释 5 倍后加标。

附表 20 实际样品 3 加标测定数据汇总表（原始数据） 单位(mg/L)

实验室号	样品 3	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	2.30	2.37	2.51	2.46	2.47	2.32	2.40	/	0.20	98.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.436*		
2	样品	8.04	8.05	8.07	8.04	8.04	8.05	8.05	/	4.00	102.6
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	8.13**		
3	样品	4.14	4.11	4.1	4.13	4.11	4.13	4.12	/	3.00	100.7
	加标样品	7.13	7.15	7.13	7.15	7.13	7.15	/	7.14		
4	样品	4.20	4.35	4.37	4.36	4.46	4.34	4.35	/	4.00	96.8
	加标样品	8.28	8.34	8.36	8.10	8.12	8.11	/	8.22		
5	样品	2.138	2.256	2.247	2.347	2.248	2.185	2.24	/	3.00	102.7
	加标样品	5.212	5.313	5.341	5.369	5.361	5.334	/	5.32		

注：*1 号实验室做加标回收是将原样品稀释 10 倍后加标。

**2 号实验室做加标回收是将原样品稀释 1 倍后加标。

2 方法验证数据汇总

2.1 低量程测定方法的验证数据汇总

2.1.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 21 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.005	0.020
2	0.004	0.016
3	0.01	0.04
4	0.008	0.032
5	0.010	0.040

结论：5 家实验室验证结果表明，本标准的检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2.1.2 方法精密度数据汇总

附表 22 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.10mg/L) 1			浓度 2 (0.50mg/L)			浓度 3 (0.90mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.104	0.0037	3.60	0.502	0.005	0.92	0.904	0.008	0.93
2	0.107	0.0028	2.61	0.493	0.004	0.84	0.904	0.004	0.41
3	0.102	0.0018	1.75	0.464	0.013	2.80	0.870	0.006	0.65
4	0.095	0.0087	9.20	0.494	0.005	0.94	0.885	0.023	2.63
5	0.110	0.0036	3.31	0.517	0.011	2.06	0.860	0.004	0.44
\bar{x}	0.104			0.494			0.885		
S'	0.0057			0.019			0.020		
RSD'	5.5			3.9			2.2		
重复性限 r	0.013			0.024			0.032		
再现性限 R	0.020			0.029			0.063		

结论: 5 家实验室验证结果表明, 本标准精密度能够满足相关要求。

2.1.3 方法准确度数据汇总

附表 23 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准物质 1		标准物质 2	
	\bar{x}_i	$RE_i\%$	\bar{x}_i	$RE_i\%$
1	0.538	-1.8	0.653	-0.31
2	0.561	4.1	0.670	2.3
3	0.516	-4.3	0.634	-3.2
4	0.531	-2.3	0.635	-3.0
5	0.556	3.2	0.670	2.3
$\overline{RE}\%$	-0.23		-0.38	
S_{RE}	3.66		2.70	

结论: 5 个实验室对浓度为 $0.539 \pm 0.030\text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定, 最终误差为 $(-0.23 \pm 7.32)\%$, 5 个实验室对浓度为 $1.31 \pm 0.06\text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定, 最终误差为 $(-0.38 \pm 5.40)\%$ 。

附表 24 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$
1	102.0	104.0	98.0
2	96.0	103.0	98.4
3	98.0	98.0	105.7
4	101.2	93.6	100.2

5	102.5	96.8	104.6
$\bar{P}\%$	99.9	99.1	101.4
$S_{\bar{P}}$	2.8	4.4	3.6

结论：5家实验室验证结果表明，加标回收率的结果能够满足测定要求。

2.2 高量程测定方法的验证数据汇总

2.2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 25 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.022	0.088
2	0.019	0.076
3	0.022	0.088
4	0.022	0.088
5	0.035	0.140

结论：5家实验室验证结果表明，本标准的检出限为 0.04 mg/L，测定下限为 0.16 mg/L。

2.2.2 方法精密度数据汇总

附表 26 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (1.00mg/L)			浓度 2 (5.00mg/L)			浓度 3 (9.00mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.967	0.020	2.1	5.07	0.062	1.2	9.24	0.088	0.96
2	1.01	0.008	0.80	5.11	0.042	0.82	9.30	0.021	0.23
3	1.03	0.005	0.51	4.88	0.021	0.43	9.07	0.010	0.11
4	0.976	0.008	0.85	4.87	0.011	0.22	8.78	0.014	0.16
5	1.02	0.028	2.8	5.13	0.016	0.32	8.85	0.081	0.92
\bar{x}	1.00			5.01			9.05		
S'	0.028			0.13			0.23		
RSD'	2.8			2.5			2.5		
重复性限 r	0.046			0.10			0.15		
再现性限 R	0.089			0.37			0.66		

结论：5家实验室验证结果表明，本标准精密度能够满足相关要求。

2.2.3 方法准确度数据汇总

附表 27 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准物质 1		标准物质 2	
	\bar{x}_i	$RE_i\%$	\bar{x}_i	$RE_i\%$
1	1.31	0.0	2.68	-2.2

2	1.34	2.3	2.75	0.36
3	1.26	-3.8	2.64	-3.6
4	1.27	-3.1	2.67	-2.6
5	1.26	-3.8	2.81	2.6
$\overline{RE}\%$	-1.68		-1.09	
S_{RE}	2.72		2.53	

结论：5 个实验室对浓度为 $1.33 \pm 0.030 \text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定，最终误差为 $(-1.68 \pm 5.4)\%$ ，5 个实验室对浓度为 $2.74 \pm 0.12 \text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定，最终误差为 $(-1.09 \pm 5.06)\%$

附表 28 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$
1	106.0	102.0	98.0
2	102.8	95.9	102.6
3	96.7	99.0	100.7
4	104.0	96.8	96.8
5	95.0	96.8	102.7
$\overline{P}\%$	100.9	98.1	100.2
$S_{\overline{P}}$	4.79	2.46	2.68

结论：5 家实验室验证结果表明，加标回收率的结果能够满足测定要求。

3 方法验证结论

3.1 低量程测定方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法的检出限为 0.01mg/L ，测定下限为 0.04mg/L 。方法具有较好的重复性和再现性。其加标回收率为 $93.6\% \sim 105.7\%$ ，能够满足测定要求。

3.2 高量程测定方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法的检出限为 0.04mg/L ，测定下限为 0.16mg/L 。方法具有较好的重复性和再现性。其加标回收率为 $95\% \sim 106\%$ ，能够满足测定要求。