

附件七：

《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫  
外分光光度法》（征求意见稿）  
编制说明

《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》

标准编制组

二〇一〇年九月

项目名称：水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

项目统一编号：961

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：李秋波、夏莹、滕兆林

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	修订标准的必要性.....	2
2.1	总氮的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	总氮分析方法的最新进展.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
4	标准修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准修订的基本原则.....	6
4.2	标准修订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法的适用范围及测定范围.....	8
5.3	方法原理.....	10
5.4	干扰和消除.....	10
5.5	试剂和材料.....	10
5.6	仪器和设备.....	13
5.7	样品.....	13
5.8	分析步骤.....	13
5.9	精密度和准确度.....	16
5.10	质量保证和质量控制.....	17
5.11	注意事项.....	18
6	方法验证.....	19
6.1	方法验证方案.....	19
6.2	方法验证过程.....	20
7	与开题报告的差异说明.....	20
8	标准实施建议.....	21
9	参考文献.....	21
	附：方法验证报告.....	23

# 《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

根据环办函[2008]44《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，2008 年 2 月原国家环境保护总局下达了关于《水质 总氮 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894—89）国家环保标准的制修订计划。大连市环境监测中心承担了该标准的修订工作。项目统一编号为 961。

#### 1.2 工作过程

##### （1）成立标准编制组

2008 年 2 月，大连市环境监测中心在接到修订《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894—89）的任务以后，立即成立了标准编制小组，小组成员包括有多年从事水质总氮分析研究经验的同志和目前正在承担该项目分析的同志。

##### （2）查询国内外相关标准和文献资料

2008 年 3 月~6 月，本标准编制组成员根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，查询和收集了国内外相关标准和文献资料，明确了现行标准中存在的主要问题，确立了建立新标准的指导思想，制定了建立新标准的技术路线，形成了开题报告和标准草案，并制定了初步的实验方案。

##### （3）组织专家进行开题论证，确定标准修订技术路线，修订原则

2009 年 3 月，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，会上标准编制组介绍了对国内外相关分析方法的研究，标准修订的技术路线和技术难点，以及拟开展的主要工作等内容。

经过与会专家的多角度分析和讨论，指出现行标准中的部分内容的确已经不能满足当前环境分析工作的需要，特别是在关键试剂过硫酸钾的选择上存在一些困难，给当前实际工作带来很大阻碍，原标准的修订工作势在必行。论证委员会在听取了标准编制组所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论后一致认为：标准编制组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准修订的技术路线合理、可行；论证

委员会通过了该标准的开题论证。专家还提出了一些具体的修改意见和建议：通过实验确定所需试剂是否满足要求，并以资料性附录的方式增加氢氧化钠和过硫酸钾含氮量的检测方法；增加微波消解方法；通过方法验证确定精密度、准确度和质量控制指标等。

#### （4）进行论证实验，建立新标准方法

2009年4月~12月，在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料的基础上，依据实验方案，进行分析方法的论证实验。首先，根据日本 JIS K 8826 和 JIS K 8253 中的分析方法对市面上能够买到的一些氢氧化钠和过硫酸钾试剂的含氮量进行测定，根据测定结果筛选出满足要求即含氮量小于 0.0005% 的氢氧化钠和过硫酸钾，并利用它们进行总氮测定的空白试验。在此基础上，改进了碱性过硫酸钾的配制过程，增加了利用微波消解技术消解试样，最后形成新标准方法。

#### （5）编写标准征求意见稿

在前期研究工作的基础上，以标准《水质 总氮测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894—89）为蓝本，编写了《水质 总氮测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》的标准草案。从分析方法标准化角度对文本进行了修改，根据专家意见和实验室研究数据对标准内容进行了补充完善，在此基础上编写完成了《水质 总氮测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》标准征求意见稿及编制说明。

#### （6）组织方法验证

2010年3月~5月，组织6家有资质和具有相关项目分析经验的单位，对标准的检出限、测定上限、测定下限、准确度和精密度等方面进行验证。汇总相关验证数据后，对数据的合理性进行检验，将通过检验的验证数据进行汇总，编写数据汇总报告和统计汇总报告。

#### （7）修改标准征求意见稿及编制说明

2010年8月，标准编制组根据验证后的数据汇总报告和统计汇总报告对标准征求意见稿及编制说明进行修改，包括标准的检出限、测定范围、准确度和精密度等。2010年8月提交给环境保护部标准研究所。

## 2 修订标准的必要性

### 2.1 总氮的环境危害

总氮（Total Nitrogen, TN）是指水体中所有含氮化合物中的氮含量，即有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的总量。总氮是《地表水环境质量标准》（GB3838—2002）中针对湖库水的一项重要指标，水体中含氮量的增加将导致水体质量下降，总氮主要反映了水体受污

染的程度。

现在，越来越多的湖库水被用做饮用水源或备用水源、测定各种形态的含氮化合物，有助于评价水体被污染和自净的状况，它是水体富营养化程度的重要指标之一。水体富营养化是指在人类活动的影响下，生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体，引起藻类及其他浮游生物迅速繁殖，水体溶解氧量下降，水质恶化，鱼类及其他生物大量死亡的现象。水体的富营养化问题正越来越受到人们的重视，总氮是反映水体富营养化的主要指标之一，总氮超标可能导致赤潮的发生，将给环境带来巨大的威胁。水体富营养化的产生原因主要包括：农田化肥、牲畜粪便、污水灌溉、城镇地表径流、矿区地表径流、大气沉降和水体人工养殖等等。

水体富营养化的危害主要表现在三个方面：(1) 水体的透明度降低，阳光难以穿透水层，从而影响水中植物的光合作用和氧气的释放，同时浮游生物的大量繁殖，消耗了水中大量的氧，使水中溶解氧严重不足，而水面植物的光合作用，则可能造成局部溶解氧的过饱和。溶解氧过饱和以及水中溶解氧过少，都对水生动物有害，造成鱼类大量死亡。(2) 富营养化水体底层堆积的有机物质在厌氧条件下分解产生的有害气体，以及一些浮游生物产生的生物毒素也会伤害水生动物。(3) 富营养化水中有亚硝酸盐和硝酸盐，人畜长期饮用这些物质含量超过一定标准的水，会中毒致病等等。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

编制组对现行的各类环境质量和污染物排放标准进行了查阅，涉及水质中总氮指标的有《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)，Ⅰ类水标准限值为 0.2mg/L；《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002)，一级标准(A 标准)限值为 15mg/L；《辽宁污水综合排放标准》(DB 21/1627—2008)中，直接排入允许排放区受纳水体的最高允许排放浓度为 15mg/L，排入设置污水处理厂的收集管网系统的最高允许排放浓度为 50mg/L；2008 年由国家环境保护部修订的《合成氨工业水污染物排放标准》(征求意见稿)中，现有企业排放限值为 50mg/L，新建企业排放限值为 30mg/L，现有和新建企业特别排放限值为 20mg/L；《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB21523—2008)中，特别排放限值为 15mg/L；2007 年《江苏太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要污染物排放限值》为 15mg/L。

目前，许多化工企业在污水处理过程中，一般将氨氮转化成硝酸盐氮排放，但总氮含量并未降低，造成了水体富营养化等环境问题，这一现象已经引起了国家有关部门的重视。去年江苏省出台的太湖地区主要污染物排放标准首次限定了总氮指标。2008 年，又有几项环

保标准添加了控制总氮的指标,如由国家环境保护部修订的《合成氨工业水污染物排放标准》征求意见稿,由环保部与国家质检总局联合发布并于2008年7月1日实施的《杂环类农药工业水污染物排放标准》等。因此,总氮的监测是国家环境保护部门实施控制全国主要水污染物排放总量,防治水环境污染,促进经济、社会和环境可持续发展工作中的一个重要组成部分。但经过多年的实践,标准使用人员发现标准存在一定的局限性,比如标准为对实验所需试剂包括氢氧化钠和过硫酸钾的质量要求做出具体规定,废水的总氮测定结果会出现小于氨氮值的情况,这些问题影响了测定结果的准确性,已经不能满足当前环境监测和管理的需要,对其进行必要的修订势在必行。

## 2.3 总氮分析方法的最新进展

### 2.3.1 现行总氮分析方法标准的局限性

《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894—89)是在120~124℃条件下,向水样中加入碱性过硫酸钾,含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐,用紫外分光光度法于波长220nm和275nm处分别测出吸光度 $A_{220}$ 及 $A_{275}$ ,按校正吸光度值 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 查校准曲线计算总氮含量。此标准发布于1989年,该方法对实验条件要求不高,普通实验室即可进行,适于手工操作。经过十几年的实践,很多使用人员发现标准中也存在一些问题,该方法对试剂空白值的要求非常严格,其所需试剂过硫酸钾和氢氧化钠中的含氮量严重影响空白吸光值,因此空白实验不易做好,而且在同时测定废水总氮和氨氮时,有时会出现氨氮值高于总氮的现象,标准的使用已经不能满足当前环境监测和管理的需要。

### 2.3.2 总氮分析方法的最新进展

水质中总氮的测定通常采用过硫酸钾氧化,使有机氮和无机氮化合物转变为硝酸盐后,再以紫外法、偶氮比色法、以及离子色谱法和气相分子吸收法进行测定。

目前在水质分析中,除一些特殊行业外,总氮的测定普遍采用紫外法 GB11894—89,该方法操作步骤简单,仪器设备少,而且不用加强酸、强碱以及汞盐等环境有害物质,与其它方法相比有明显的优势。许多研究者为了提高标准的可操作性而进行了一些改进,例如有人开始采用微波消解的方式取代原有的高压锅消解。郭玉凤等研究了应用微波加热技术快速测定生活污水中总氮的方法,其过程是在原有标准 GB11894—89 的基础上,用微波炉取代原先的高压蒸汽消毒器进行消解,消解速度大大加快,提高了分析效率。张丰如等也研究了用微波消解-紫外分光光度法测定水中的总氮,在水样中依次加入 0.50mL  $H_2O_2$ , 0.50mL 9mol/L  $H_2SO_4$  溶液,加盖密封后于微波消解炉中 10 档加热 8min,冷却至室温后分别在 220nm

和 275nm 处测定其吸光度，消解方法具有操作简单、省时、消解完全的特点，精密度和准确度均令人满意。

高素平研究了利用离子色谱法测定地表水中的总氮。以过硫酸钾作为消解剂，使水样中有机氮和无机氮化合物转化为硝酸盐后，采用离子色谱法测定样品中的  $\text{NO}_3^-$ ，再换算出总氮的含量，避免了残余的过硫酸钾对测定的干扰，方法具有良好的精确度和准确度，用于实际样品分析，结果令人满意。

除了以上传统的分析方法之外，杨成等研究了采用高温氧化-化学发光检测法进行水质总氮的在线测定，样品通过自动进样器注入总氮测定仪中，由载气带入高温炉氧化，在超过  $950^\circ\text{C}$  的高温下，样品中的含氮类化合物被完全汽化并发生氧化裂解转化为  $\text{NO}$ ， $\text{NO}$  与来自臭氧发生器的  $\text{O}_3$  气体发生反应，转化为激发态的  $\text{NO}_2^*$ ，当激发态的  $\text{NO}_2^*$  跃迁到基态时发射出光子，光子强度由光电倍增管按特定波长进行检测，通过测定化学发光的强度来测定样品中的总氮含量。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，发达国家和地区，如美国、日本都已经建立了较为成熟的水中总氮的分析方法。如国际标准 ISO 11905—1: 1997 (E) 过硫酸钾氧化消解铜镉还原法，ISO/TR 11905—2: 1997 (E) 高温燃烧—化学发光检测法；美国 ASTM D 5176—91 用热分解和化学发光检测法对水中总化学键合氮的试验方法；日本的工厂排水试验方法 JIS K 0102—1998 45 中，规定了综合法、碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法、碱性过硫酸钾消解硫酸肼还原法、碱性过硫酸钾消解铜镉还原法和高温燃烧等五种方法；JIS K0400—45—10—2000《水质 氮的测定用戴氏合金减少后的催化消化》。美国 EPA 方法中，没有单独的总氮测定方法，而是测定亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和凯氏氮，总氮为三者之和。

以下是对部分总氮标准分析方法的简单介绍。

(1) 国际标准 ISO 11905—1: 1997 (E)：规定了过硫酸钾氧化消解-铜镉还原法测定水质中的氮，适用范围包括淡水、海水、饮用水、地表水和处理过的污水。实验原理是测试样品中的氮、亚硝酸盐和许多有机含氮化合物经高压消解被碱性过硫酸钾氧化成硝酸盐，然后将消解液通过一个含镀铜镉粒的螺旋管，还原成亚硝酸盐，与 4-氨基苯磺胺和盐酸奈乙二胺显色后在 540nm 处比色。最大测定体积 50mL 的测定范围是 0.02~5mg/L。

国际标准 ISO/TR 11905—2: 1997 (E)：规定了高温燃烧-化学发光检测法测定水质中的



氮，适用范围包括天然湖泊、海水、饮用水、地表水、废水和处理过的污水。实验原理是将水质中的游离氨、铵离子、亚硝酸盐、硝酸盐和有机氮在氧化条件下转化为二氧化氮，利用仪器检测其发光强度。溶解在水质中的氮气不在测定范围之内。测定范围在 0.5~200 mg/L。

(2) 美国 ASTM D 5176—91 方法：规定了高温燃烧-化学发光检测法测定水质中的氮。分析范围包括废水和其他一些水体。测定范围在 0.5~1000 mg/L。

(3) 日本 JIS K 0102—1998 45.2 紫外吸光光度法：此方法适用于检测废水中的总氮，方法原理和操作步骤与我国 GB11894—89 有很多相似之处，含氮量的测定范围在 5 μg~10 μg 之间。不同之处在于，日本方法关于样品和试剂的取用量体积较大，测定吸光值的波长仅为 220 nm，而且方法中对所需主要试剂包括过硫酸钾和氢氧化钠做出了明确的规定（分别引用 JIS K 8253 和 JIS K 8826）。

### 3.2 国内相关分析方法研究

总氮测定方法通常采用过硫酸钾氧化，使有机氮和无机氮化合物转化为硝酸盐后，再以紫外法、偶氮比色法，以及离子色谱法或气相分子吸收法进行测定。国内测定总氮的标准分析方法有《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894—89) 和《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)。

(1)《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894—89)：方法原理是在 120~124℃的碱性介质条件下，用过硫酸钾作氧化剂，不仅可将水样中的氨氮和亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐，同时将水样中大部分有机氮化合物氧化为硝酸盐。而后，用紫外分光光度法分别于波长 220nm 与 275nm 处测定其吸光度，按  $A=A_{220}-2A_{275}$  计算硝酸盐氮的吸光度值，从而计算总氮的含量。该方法主要适用于湖泊、水库、江河水中总氮的测定。方法测定下限为 0.05mg/L；测定上限为 4mg/L。

(2)《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)：方法原理是在 120~124℃的碱性介质条件下，用过硫酸钾作氧化剂，将水样中的氨、铵盐和亚硝酸盐以及大部分的有机氮化合物氧化成硝酸盐，然后用气相分子吸收光谱法进行总氮的测定。方法主要适用于湖泊、水库、江河水中总氮的测定。本方法最低检出浓度为 0.01mg/L，测定上限为 10mg/L。

## 4 标准修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

(1) 本标准修订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》；

- (2) 本标准修订应符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）；
- (3) 修订后的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性；
- (4) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

#### 4.2 标准修订的技术路线

- (1) 文献调研：对国内外相关标准和文献资料进行调研，对比国内外主要的现行标准，确定我国现行水质总氮测定标准中存在的问题及需要修订的内容，确定技术路线；
- (2) 通过预实验初步建立总氮的分析方法，提出具体的实验方案；
- (3) 组织专家论证，针对专家意见，修订实验的主要内容、技术路线和实验方案，对方法进行优化；
- (4) 进行论证实验，编写标准文本；
- (5) 组织 6 家具有资质和相关项目分析经验的单位对标准进行验证，汇总验证结果；
- (6) 编写标准文本及编制说明的征求意见稿；
- (7) 对征求的意见进行汇总，编制标准文本和编制说明的送审稿；
- (8) 送审稿经审查合格后，提交标准文本及编制说明的报批稿；
- (9) 报批稿经审查后标准发布。

本标准修订的具体技术路线图，见图 1。

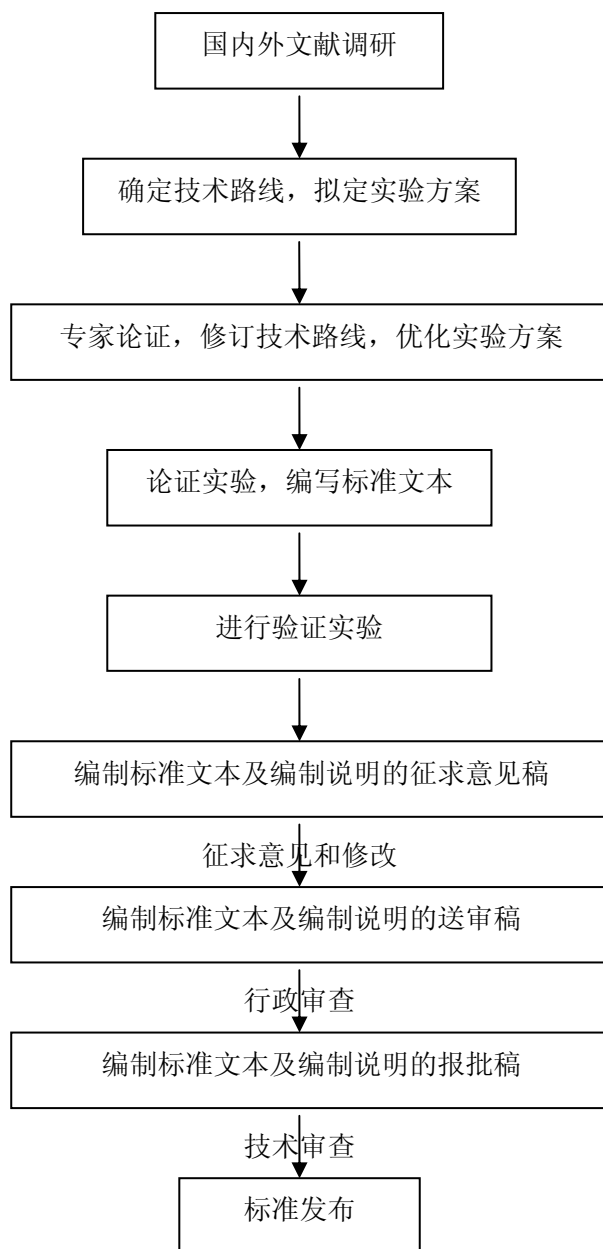


图 1 标准修订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准规定了对水质样品中总氮的监测分析方法，包括适用范围、术语和定义、干扰和消除、试剂、仪器和设备、分析步骤、准确度和精密度及注意事项等方面的内容做了修订，目的在于编制能够符合环境监测工作需要的总氮的标准分析方法。

### 5.2 方法的适用范围及测定范围

#### 5.2.1 适用范围

原标准规定“本标准适用于地面水、地下水的测定”，考虑到生活污水和工业废水也经常需要测定总氮，而且在多个国家排放标准中总氮测定所使用的分析方法也都为“碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法”，例如《城镇污水处理厂污染物排放标准》、《辽宁污水综合排放标准》、《合成氨工业水污染物排放标准》和《杂环类农药工业水污染物排放标准》等。因此将方法的适用范围修订为“本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总氮的测定”。

## 5.2.2 测定范围

### 5.2.2.1 检出限和测定下限

原标准规定“氮的最低检出浓度为 0.050 mg/L”。按照标准中空白试验的方法“以 10 ml 实验用水代替试料，采用与测定完全相同的试剂、用量和分析步骤进行平行操作”，利用高压蒸汽灭菌器重复消解 7 次空白，将各测定结果换算为总氮的浓度，分别计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 (1) 计算方法检出限，两种消解方法的测定结果见表 1。

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

式中：MDL ——方法检出限；

$n$  ——样品的平行测定次数；

$t$  ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）；

$S$  —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  值为 3.143。

表 1 利用高压蒸汽灭菌器消解总氮的检出限

平行样品编号	空白
1	0.057
2	0.066
3	0.048
4	0.075
5	0.039
6	0.075
7	0.066
测定结果 (mg/L)	
平均值 (mg/L)	0.061
标准偏差 (mg/L)	0.0136
检出限 (mg/L)	0.043
测定下限 (mg/L)	0.172

由表 1 可以看出，采用高压蒸汽灭菌器消解的检出限为 0.043 mg/L，故本标准规定检出限为 0.05 mg/L；以 4 倍检出限作为方法测定下限，因此规定本方法测定下限为 0.20 mg/L。

### 5.2.2.2 测定上限

原标准中没有明确提到方法的测定上限是多少，只在测定步骤中提到“ $C_N$  超过 100  $\mu\text{g}$  时，可减少取样量并加水稀释至 10 ml”，《水和废水监测分析方法》（第四版）中规定测定上限为 4 mg/L。利用高压蒸汽灭菌器制备校准曲线，结果见表 2 和图 2。

表 2 利用高压蒸汽灭菌器消解制备校准曲线

硝酸钾标准溶液 ( $\mu\text{g}$ )	吸光度 $A (A_{220} - 2A_{275})$	硝酸钾标准溶液 ( $\mu\text{g}$ )	吸光度 $A (A_{220} - 2A_{275})$
1	0.017	40	0.450
3	0.033	50	0.561
5	0.071	60	0.658
7	0.080	70	0.775
10	0.119	80	0.862
20	0.232	90	0.984
30	0.338	100	1.084

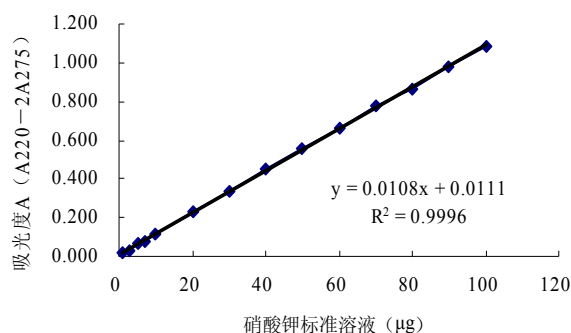


图2 利用高压蒸汽灭菌器消解绘制校准曲线

从图 2 的曲线图中可以看出，硝酸钾标准溶液浓度达到 10.0 mg/L 时，曲线仍保持良好的线性，考虑到吸光度的准确性范围（0.100~0.800），故确方法测定上限都为 7.00 mg/L。

### 5.3 方法原理

方法原理的文字表述与原标准一致，仅参照《水和废水监测分析方法》（第四版）增加了过硫酸钾分解反应式。

### 5.4 干扰和消除

本标准保留了原标准中干扰和消除的内容（5.1），标准中 5.2 和 5.3 引用了《水和废水监测分析方法》（第四版）干扰和消除中原标准没有的内容。

### 5.5 试剂和材料

#### 5.5.1 实验用水

原标准中规定实验用水为“无氨”，且给出了两种制备方法。随着环境监测实验室条件的逐步提高，一些单位已经开始使用超纯水作为实验用水，这种水的纯度比较高，随用随制，制取过程是密封的，不易受到氨的污染。利用超纯水做空白试验，并与原标准的无氨水进行比较，结果见表 3。

表 3 超纯水与原标准无氨水空白试验结果比较

序号	1	2	3	4	5	6
原标准中“无氨水”						
空白吸光度 $A(A_{220}-2A_{275})$	0.012	0.017	0.010	0.016	0.014	0.016
超纯水						
空白吸光度 $A(A_{220}-2A_{275})$	0.015	0.013	0.011	0.009	0.012	0.013

由表 3 可以看出，无论是超纯水还是原标准中提到的“无氨水”作为实验用水，其空白的吸光度均能满足小于 0.03 的要求，故均可作为实验用水。

### 5.5.2 氢氧化钠

总氮分析对氢氧化钠试剂的含氮量存在一定要求，目前市售的氢氧化钠质量参差不齐，给分析工作中带来一定困扰。一些优级纯氢氧化钠标注其总氮量小于 0.0005%，但在实际应用过程中效果不佳。原标准中要求“分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂”，没有对氢氧化钠的含氮量做出具体规定，更没有给出如何检验试剂含氮量是否达标的具体方法。

标准编制组在查阅文献的过程中，发现日本 JIS K 0101 (1998) 39.2 的总氮测定紫外分光光度法与我国的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法基本一致，其中规定氢氧化钠试剂的选择参照日本 JIS K 8826 (2004)。编制组对 JIS K 8826 (2004) 的全文进行了翻译，着重研究了其中的 6.4 氮化合物分析，并选择某些厂家生产的氢氧化钠按照标准文本中附录 A 的方法进行检验，实验结果见表 4。

表 4 氢氧化钠含氮量检测结果

厂家	等级	标称氮含量 (%)	吸光度 $A_1$	吸光度 $A_2$	$A_1$ 与 $(A_2 - A_1)$ 比较	检测结果
厂家 1	优级纯	0.0005	0.005	0.036	小于	适用
厂家 2	优级纯	0.0005	0.712	0.719	大于	不适用
厂家 3	优级纯	0.0005	0.028	0.112	小于	适用
厂家 4	分析纯	0.001	0.009	0.055	小于	适用

由表 4 可以看出，目前国内生产的氢氧化钠质量差距很大，氮化合物的含量可能会达不

到要求，日本 JIS 方法应用在总氮测定前对氢氧化钠试剂进行筛选具有很强的可行性，为控制空白试验的吸光值创造了条件。因此标准编制组将此方法翻译后引入到新标准中，并作为规范性附录指明了检测氢氧化钠含氮量的方法。

### 5.5.3 过硫酸钾

过硫酸钾试剂的质量也是直接影响总氮测定的关键因素，原标准中同样没有对含氮量的要求做出相关规定。编制组对 JIS K 8253 (1996) 的全文进行了翻译，着重研究了其中的 6.2 氮化合物分析，并选择某些厂家生产的氢氧化钠按照标准文本中附录 B 的方法进行检验，实验结果见表 5。

表 5 过硫酸钾含氮量检测结果

厂家	等级	标称氮含量 (%)	吸光度 $A_1$	吸光度 $A_2$	$A_1$ 与 $(A_2 - A_1)$ 比较	检测结果
厂家 1	进口	未注明	0.216	0.405	大于	不适用
厂家 2	进口	未注明	0.137	0.155	大于	不适用
厂家 3	分析纯	0.005	0.046	0.260	小于	适用
厂家 4	分析纯	0.005	0.915	1.300	大于	不适用

由表 5 可以看出，过硫酸钾试剂的质量往往很难达到标准要求，等级的标注与能否适用于总氮测定也没有必然的联系，因此在标准中给出关于过硫酸钾试剂含氮量的检测方法十分必要。标准编制小组将 JIS K 8253 (1996) 中关于含氮量分析的部分翻译后引入到新标准中，并作为规范性附录明确规定了今后在总氮分析中对于关键试剂过硫酸钾的筛选方法。

### 5.5.4 碱性过硫酸钾溶液的配制过程

利用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮时，消解只需加入碱性过硫酸钾。根据方法的原理可知，在 60℃ 以上的水溶液中，过硫酸钾可分解产生硫酸氢钾和原子态氧，如果水浴温度过高可导致过硫酸钾分解失效。原标准中规定“称取 40 g 过硫酸钾，另称取 15 g 氢氧化钠，溶于水中，稀释至 1000 ml”，并未具体描述过硫酸钾和氢氧化钠的配制过程，因此如果操作不当使过硫酸钾失效，易影响测定结果的准确度。

在查阅文献的过程中，编制组发现上海市金山区环境监测站的王小丽也对此问题进行了研究，并得出结论配制碱性过硫酸钾的方法很重要，水浴加热需控制水浴温度不要高于 60℃。她建议“分开称取过硫酸钾和氢氧化钠，两者分开配制，再混合定容，60℃ 水浴加热”或者“先配制氢氧化钠溶液，待其温度降至室温后再加入过硫酸钾溶液，二者在加水时，应缓缓加水，同时搅拌”，两种配制方法通过测定总氮标准样品证实没有太大差异，均可使用。

综合考虑以上文献中的结论，标准编制组做了进一步的改进。由于过硫酸钾难溶于水，

水浴加热温度又不易太高，故将水浴加热温度设置为 50℃。氢氧化钠在溶于水的过程中释放出大量的热，使水溶液温度升高，故限定单独配制的氢氧化钠溶液在其恢复至室温以后再将其与过硫酸钾溶液混合、定容，最终使整个操作过程变得更加合理、清楚。

关于注 1 中提到的“该溶液中氮含量必须小于 0.4mg/L”，是参照文献 JIS K 0101 (1998) 39.2 中对碱性过硫酸钾的要求给出的。

## 5.6 仪器和设备

在开题论证的过程中，专家认为原标准中“家用压力锅”的提法不太符合现在实际工作，标准编制组认为原标准中的“医用手提式蒸汽灭菌器”的提法也并不是现在普及的名称，故统一将它们改为“高压蒸汽灭菌器”。

由于在原标准利用高压蒸汽灭菌器消解的基础上，还增加了利用微波消解仪进行消解，故在仪器和设备部分增加了“微波消解仪”，由于各单位所使用微波消解仪的生产厂商、型号等千差万别，本标准在这里对微波消解仪并不做出具体规定。

## 5.7 样品

样品的采集与保存引用了《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(HJ493—2009)中关于总氮的样品保存方法。并增加了“按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91)和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T164)的相关规定进行水样采集”。

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 试样在消解后开塞前，增加颠倒混匀操作

为了获得更好的实验结果和更高的测定精度，在总氮测定的实验过程中应尽量细化和完善每个操作步骤，使误差降低。试样消解后在自然冷却的过程中，由水样中含氮化合物转化的硝酸盐可能会吸附在试管壁上，从而使总氮测定值偏低或降低平行样之间的精密度。

本标准通过测定空白和总氮标准样品 203213 (保证值范围： $0.491 \pm 0.062$ ) mg/L)，比较试样在消解后开塞前不进行颠倒混匀和进行颠倒混匀两种操作对测定结果的影响，实验结果见表 6。

表 6 颠倒混匀操作对测定结果的影响

操作	试样	1	2	3	4	5	6
不颠倒混匀	空白	0.009	0.022	0.007	0.013	0.015	0.009
颠倒混匀	空白	0.015	0.014	0.011	0.013	0.015	0.010



不颠倒混匀	标样	0.431	0.446	0.438	0.478	0.482	0.496
颠倒混匀	标样	0.491	0.481	0.488	0.489	0.487	0.488

注：表中用吸光度  $A(A_{220} - 2A_{275})$  表示空白的测定结果，标样测定结果的单位为 mg/L。

从表 6 可以看出，在不颠倒混匀和颠倒混匀两种情况下空白测定结果的稳定性有差别，计算它们各自的标准偏差为 0.006 和 0.002，不颠倒混匀时空白的吸光值明显没有在颠倒混匀的情况下稳定，这很容易给实验的测定结果带来影响。从标准样品 203213 的测定结果也可以发现，不颠倒混匀时测定结果同样不如颠倒混匀后稳定，它们的相对误差分别为-5.94%和-0.75%，而且从它们的平均值 0.462 和 0.487 可以看出，在不颠倒混匀时测定结果可能会有所偏低，影响了最终实验结果的准确性。鉴于以上实验结果，标准在修订过程中增加了试样在消解后开塞前，按住试管塞子将比色管进行颠倒混匀的操作。

### 5.8.2 关于试管的密闭性问题

标准编制组的成员在实际工作中发现，由于质量或老化问题比色管在消解之后塞子可能顶开或管口出现破裂，蒸汽灭菌器内的高温高压和锅内蒸发的水汽将导致试样有所损失或被污染，对测定结果的准确性产生影响，所以修订标准时提醒分析员要注意比色管塞子的密封问题。

### 5.8.3 关于利用微波消解仪消解总氮的问题

目前有很多文献中提到利用微波消解法来测定总氮，工作效率上有了一定提高。他们所利用的仪器不尽相同，例如微波密封消解 COD 速测仪和家用微波炉等等。课题编制组利用本单位现有的微波消解仪设定了一个与高压蒸汽灭菌器消解过程最接近的消解程序，即利用 10 min 升至 120℃，在 120℃ 条件下保持 30min，消解结束后自然冷却。利用这个程序测定空白、标准样品以及实际样品加标，并将全部实验结果与同步进行的利用高压蒸汽灭菌器消解的测定结果进行比较，实验的结果见表 7~表 9。

消解罐经自来水冲洗后用 (1+9) 稀盐酸浸泡 2~3 天，利用微波消解法进行总氮空白试验，实验结果见表 7。

表 7 利用微波消解方法测定总氮空白

消解方法	空白吸光度 $A(A_{220} - 2A_{275})$					
微波消解仪	0.041	0.064	0.095	0.038	0.082	0.043
	0.058	0.072	0.035	0.091	0.028	0.047

从表 7 的实验结果可以看出，空白值偏高且不稳定，这与微波消解罐主要用于金属消

解,且常使用硝酸有很大关系,只是经过一般的冲洗和稀盐酸浸泡处理很难消除硝酸的残留,给总氮测定可能带来很大影响。

为降低空白,首先将浸泡消解罐的稀盐酸浓度从(1+9)提高到(1+3),然后反复进行空白试验(至少10次以上),最终获得了比较稳定的空白值(表8)。

表8 两种消解方法空白测定结果比较

消解方法	空白吸光度 A ( $A_{220} - 2A_{275}$ )					
	1	2	3	4	5	6
微波消解仪	0.025	0.025	0.030	0.026	0.022	0.024
高压蒸汽灭菌器	0.009	0.010	0.012	0.008	0.011	0.015

从表8的测定结果可以看出,利用微波消解仪测定的空白吸光度比利用高压蒸汽灭菌器测定的空白吸光度要高,但是它们满足空白吸光度小于0.030的要求,所以从空白测定方面看利用微波消解仪测定总氮是可行的。

表9 两种消解方法标准样品测定结果比较

消解方法	测定结果 (mg/L)						备注
	1	2	3	4	5	6	
微波消解仪	5.01	4.87	5.01	4.88	4.82	4.95	标准样品 203223 ( $4.78 \pm 0.34$ )mg/L
高压蒸汽灭菌器	5.00	4.93	4.96	4.75	4.80	4.85	

表9的测定结果显示,利用两种方法消解总氮标准样品203223的测定值都能在保证值范围( $4.78 \pm 0.34$ )mg/L之内,可见利用微波消解仪测定总氮标准样品可以得到符合要求的结果。

综合表7~表9的测定结果,在微波消解罐处理的比较理想即条件控制得非常严格时,利用微波消解法消解总氮可以得到符合要求的测定结果,但是空白值也比高压消解法高。消解罐的处理过程比较漫长,空白值易偏高且不稳定,可操作性差,影响工作效率。如果使用专用消解罐,空白基本可达到0.030,但是成本很高。

同时,编制组组织6家实验室对微波消解方法进行了验证。在6家实验室间验证过程中,发现各实验室微波消解法试验空白普遍偏高,并且不稳定,检出限较高。原因可能是各实验室微波消解仪主要使用于金属消解,金属消解时通常使用硝酸,其残留很难消除。在实际工作中,消解罐价格很贵,基本用于消解重金属,一般实验室很少买大量消解罐,并将消解罐专门用于总氮的测定。因此,由于采用微波消解法消解总氮,空白值偏高且不稳定,可操作

性不强，因此标准编制组建议本标准不采用该前处理方法。

### 5.9 精密度和准确度

实验室内采用高压蒸汽灭菌器消解的方法测定 3 个国家有证总氮标准样品，每个样品平行测定 6 次。3 个标准样品的编号依次为 203213、203215 和 203223，保证值范围依次为 (0.491±0.062)、(3.22±0.15) 和 (4.78±0.34) mg/L，具体测定结果见表 10。相对标准偏差为 0.7%~6.0%，相对误差为-1.4%~3.6%。

表 10 实验室内测定标准样品的精密度和准确度

平行号		标准样品 (203213)	标准样品 (203215)	标准样品 (203223)
测定结果 (mg/L)	1	0.491	3.21	4.93
	2	0.476	3.18	4.95
	3	0.449	3.15	4.96
	4	0.518	3.20	4.94
	5	0.513	3.21	4.91
	6	0.457	3.22	5.01
平均值(mg/L)		0.484	3.20	4.95
标准偏差(mg/L)		0.029	0.026	0.034
相对标准偏差(%)		6.0	0.8	0.7
相对误差(%)		-1.4	-0.6	3.6
标准样品保证值 (mg/L)		0.491	3.22	4.78

实验室内还采用高压蒸汽灭菌器消解的方法分别测定 3 个不同来源的实际样品，包括地表水、生活污水和工业废水，每个样品平行测定 6 次，并根据测定结果进行加标，具体测定结果见表 11。相对标准偏差为 0.8%~2.1%，加标回收率为 98.0%~103%。

表 11 实验室内实际样品高压蒸汽灭菌器消解的精密度和加标回收率

平行号		实际样品 (地表水)		实际样品 (生活污水)		实际样品 (工业废水)	
		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	0.89	1.91	12.5	27.4	7.25	15.3
	2	0.91	1.91	12.7	27.3	7.11	15.5
	3	0.93	1.90	12.7	27.3	7.21	15.5

	4	0.92	1.89	12.7	27.5	7.10	15.4
	5	0.90	1.88	12.4	27.2	7.19	15.5
	6	0.94	1.90	12.6	27.5	7.16	15.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.92	1.90	12.6	27.4	7.17	15.4
加标量 $\mu$ (mg/L)		1.0		15.0		8.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.0		98.7		103	
标准偏差(mg/L)		0.019		0.126		0.058	
相对标准偏差(%)		2.1		1.0		0.8	

### 5.10 质量保证和质量控制

关于原标准《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894—89)修订工作,其中一个主要的技术难点就是要解决总氮测定值“低于”氨氮测定值的问题。标准编制组通过很多的论证实验发现,在克服了原标准中关于试剂等其他一些技术难点之后,本标准无论是空白实验的吸光度,还是试样测定值的准确性和精密性都能满足要求,因此在解决之前的难点问题上不应该仅仅停留在总氮测定本身上,而是应该从测定总氮和氨氮两者之间存在的一些联系上查找原因,解决这种不正常的现象。

在总氮测定和氨氮测定中,配置所有试剂都应使用的是无氨水,因此两个实验之间最根本的联系就是不应存在氮的污染。在实际工作中,标准编制组的成员还发现当总氮中的含氮化合物基本完全由氨氮组成时,两者的测定结果很接近,这时极易出现总氮“偏小”的情况。如果测定总氮时选择了水样合适的稀释比,保证氧化剂过量,操作步骤规范且远离氮源污染,那么总氮的测定结果应当是符合要求的。而在测定氨氮的过程中,除了选择水样合适的稀释比以外,实验员大多忽视包括实验用水、试剂、玻璃器皿以及周围环境对氨氮测定的影响,导致氨氮测定值偏高。所以在不断完善总氮测定的过程中,还应同步完善氨氮测定中包括实验用水、器皿、试剂和实验环境,使两者同步远离氮的污染,才能保证测定结果的正确性。

本标准挑选了一个在实际工作中常出现总氮测定值“小于”氨氮测定值的某污水处理厂入口样品,在同时控制包括实验用水、器皿、试剂和实验环境均无氨污染的条件下,同步测定样品及其加标样品的总氮值和氨氮值,计算其相应的加标回收率,实验结果见表12。

表 12 利用实际水样加标比对总氮和氨氮

平行号		总氮		氨氮	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	12.8	27.4	12.2	27.2
	2	12.8	27.6	12.2	27.2
	3	12.9	27.3	12.2	27.1
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		12.8	27.4	12.2	27.2
加标量 $\mu$ (mg/L)		15.0		15.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		97.3		100	
备注		加标物质为氨氮标准溶液			

实验结果充分显示，同步控制好包括实验用水、器皿、试剂和实验室环境均无氮源污染是可以避免出现总氮测定值“小于”氨氮测定值这种异常现象的，因此本标准将此内容放在质量保证和质量控制中，帮助避免实际工作中一些不必要的困扰。

#### 5.11 注意事项

前面的论证实验主要考虑的是实验用水和关键试剂过硫酸钾、氢氧化钠的无氨，本标准在注意事项中着重提到的是包括玻璃器皿、高压蒸汽灭菌器或微波消解仪和实验环境也要远离氮源的污染。

首先考虑的是实验最主要用到的玻璃器皿比色管，将经（1+9）盐酸浸泡后先用自来水冲洗再用无氨水冲洗干净的比色管放置在容易引起氨污染的实验室两周，然后使用它们和新刷好的比色管同步进行空白实验，实验结果见表 13。

表 13 新刷与放置比色管空白实验比对

比色管	空白吸光度 A ( $A_{220} - 2A_{275}$ )					
	1	2	3	4	5	6
新刷	0.008	0.012	0.010	0.009	0.011	0.010
放置两周	0.041	0.044	0.049	0.035	0.036	0.053

表 13 的结果显而易见，如果比色管在有氨污染的环境下放置一段时间后空白吸光度会发生很大变化，对测定结果的准确性很容易产生一定的影响，这充分表明无论是实验室环境还是实验器皿都应保证不会引入氨的污染，因此本标准在注意事项中强调比色管应刷好之后立刻使用，实验室环境也应没有氨的污染。

其次还主要考虑了实验所使用的消解容器高压蒸汽灭菌器或是微波消解仪。高压蒸汽灭菌器在工作过程中属于完全密闭的环境，且其中的水分会在高温高压下蒸发，所以其清洁程度也对实验结果产生一定的影响。将同一批空白分成两组，一组放置在新购置的高压蒸汽灭菌器中消解，另一组放在生物室一个比较陈旧的高压蒸汽灭菌器中消解，实验结果见表 14。

表 14 新旧高压蒸汽灭菌器消解空白比对

高压蒸汽 灭菌器	空白吸光度 A ( $A_{220} - 2A_{275}$ )					
	1	2	3	4	5	6
新购置	0.013	0.012	0.014	0.015	0.011	0.012
旧(生物室)	0.044	0.044	0.039	0.044	0.039	0.051

由于生物室的高压蒸汽灭菌器经常用来灭菌一些含有高氮源的物质，如果不及时换水或清洗高压蒸汽灭菌器，消解时极易给试样带来污染，所以利用旧锅消解的空白吸光度要远大于利用新锅消解的空白。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### (1) 验证单位及人员情况

有 6 家实验室参加了方法验证：天津市环境监测中心、锦州市环境监测中心站、辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、营口市环境监测中心站和鞍山市环境监测中心站。参加验证的人员情况见表 15。

表 15 参加人员情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限	单位
郭玉敏	女	47	高工	仪器分析	23 年	天津市环境监测中心
李卓	女	36	主任/高工	环境化学	13 年	锦州市环境监测中心站
孙仓	男	29		细胞生物学	3 年	辽宁省环境监测实验中心
郑兴宝	男	29	副主任	化学工程与 工艺	6 年	沈阳市环境监测中心站
宋微	女	27		环境科学	2 年	营口市环境监测中心站
韩子平	女	47	工程师	化工	28 年	鞍山市环境监测中心站

#### (2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定，组织 6 家

以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按 HJ 168-2010 要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、准确度等验证数据。

## 6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。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。

### 6.2.1 检出限和测定下限

重复消解 7 次空白，将各测定结果换算为总氮的浓度，分别计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限。

### 6.2.2 测定上限

重复做 5 条校准曲线，根据校准曲线的线性和分光光度计吸光度的准确性范围 (0.100~0.800)，确定测定上限。

### 6.2.3 精密度

有证标准物质的测定：各验证实验室采用高、中、低 3 种不同含量水平（包括一个在测定下限附近的含量）的统一样品，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

### 6.2.4 准确度

使用 2 个不同含量水平的有证标准样品进行测定，按全程序每个有证标准样品平行测定 6 次，分别计算不同含量水平有证标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

《方法验证报告》，见附件一。

## 6.3 方法验证结论

6 家实验室采用高压蒸汽灭菌器进行样品的消解，验证结果表明，本标准的检出限为 0.05 mg/L、测定下限为 0.20 mg/L、测定上限为 7.00 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

## 7 与开题报告的差异说明

目前本标准完全按照开题的技术路线、实验方案以及开题论证会上专家提出的意见和建议来开展对原标准《水质 总氮测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894—89) 的修订工作。但在实际的研究过程中发现，如果不对消解罐进行多次反复处理，利用微波消解法消解总氮时检出限高达 0.22 mg/L，且空白吸光度很不稳定，可能是微波消解仪主要用于金属消解，金属消解时通常使用硝酸，其残留很难消除，采用微波消解法消解总氮，操

作性不强，所以本标准文本中未增加微波消解仪消解方法。

## 8 标准实施建议

本标准在修订过程中重点关注了关于试剂过硫酸钾和氢氧化钠质量的判别，完善了操作步骤，补充了质量保证与质量控制和注意事项的内容，使本标准在今后的实际监测工作中具有更强的可操作性。

## 9 参考文献

- [1] 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]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 254-258.
- [2] 《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)
- [3] 城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002)
- [4] 《辽宁污水综合排放标准》(DB 21/1627-2008)
- [5] 《合成氨工业水污染物排放标准》(征求意见稿)
- [6] 《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)
- [7] 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)
- [8] IOS 11905-1: 1997 (E) Method using oxidative digestion with peroxodisulfate
- [9] IOS/TR 11905-2: 1997 (E) Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection
- [10] ASTM D 5176-91 Total Chemically Bound Nitrogen in Water by Pyrolysis and Chemiluminescence Detection
- [11] 郭玉凤, 韩忠霄, 崔建升, 李敏. 应用微波加热技术快速测定生活污水中总氮. 环境与健康杂志, Jul 2003, Vol.20 (4): 244-245.
- [12] 张丰如, 何江. 微波消解-紫外分光光度法测定水中总氮. 分析测试学报, 2006, Vol.25 (3): 112-114.
- [13] 谭爱平, 钟陵, 黄滨. 测定总氮的影响因素探讨. 中国环境监测, Feb 2006, Vol.22 (1): 58-60.
- [14] 邵亚凤, 过美蓉. 测定总氮时影响空白吸光值的因素. 环境污染与防治, Dec 2001, Vol.23 (6): 304.
- [15] 杨成, 吴荣坤, 朱培德, 杨秀荣. 高温氧化-化学发光检测法测定水中总氮. 分析化学研究简报, Apr 2007, Vol.35 (4): 529-531.
- [16] 古昕玲. 测定总氮影响因素的探讨. 水利水文自动化, Mar 2007 (1): 41-43.



- [17] 高素平. 离子色谱法测定地表水中的总氮. 福建分析测试, 2007, 16 (2): 36-38.
- [18] 王小丽. 过硫酸钾溶液对测定总氮的影响. 环境, 2007, 10: 92~93.
- [19] JIS K 0101 (1998) 39.2: 161~163 紫外線吸光光度法
- [20] JIS K 8253 (1996) ペルオキシニ硫酸カリウム
- [21] JIS K 8826 (2004) Sodium hydroxide for nitrogen compounds analysis

附：

# 方法验证报告

方法名称：水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾  
消解紫外分光光度法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：天津市环境监测中心、锦州市环境监测中心站、沈  
阳市环境监测中心站、辽宁省环境监测实验中心、营  
口市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站

项目负责人及职称：刘景泰 高级工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号电话：0411-84671505

报告编写李秋波

报告复核刘 晶

报告审核包艳英

报告批准刘景泰

报告日期 2010 年 8 月 5 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为天津市环境监测中心,实验室 2 为锦州市环境监测中心站,实验室 3 为沈阳市环境监测中心站,实验室 4 为辽宁省环境监测实验中心,实验室 5 为营口市环境监测中心站,实验室 6 为鞍山市环境监测中心站。

## 1.原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

附表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
天津市环境监测中心	郭玉敏	女	47	高工	仪器分析	23 年
锦州市环境监测中心站	李卓	女	36	主任/高级工程师	环境化学	13 年
沈阳市环境监测中心站	郑兴宝	男	29	副主任	化学工程与工艺	6 年
辽宁省环境监测实验中心	孙仓	男	29		细胞生物学	2.5 年
营口市环境监测中心站	宋微	女	27		环境科学	2 年
鞍山市环境监测中心站	韩子平	女	47	工程师	化工	28

附表 1.1-2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、 灵敏度等)	备注
天津市环境监测中心	压力蒸汽灭菌器	LDZX-30FB	08N701	设计压力: 0.230MPa	
	紫外可见分光光度计	UV-2100	B030720	良好	
锦州市环境监测中心站	压力蒸汽灭菌器	LDZX-30FB	08N701	设计压力: 0.230MPa	
	紫外可见分光光度计	UV-2100	B030720	良好	
沈阳市环境监测中心站	压力蒸汽灭菌器	LDZX-30FB	08N701	设计压力: 0.230MPa	良好
	紫外可见分光光度计	UV-2100	B030720	良好	
辽宁省环境监测实验中心	紫外分光光度计	UV1240	A10933900749	良好	
	高压蒸汽灭菌器	YXQG01280	0963	良好	
	微波消解仪	MARS	MD9197	良好	
营口市环境监测中心站	压力蒸汽灭菌器	LDZX-30FB	08N701	设计压力: 0.230MPa	
	紫外可见分光光度计	UV-2100	B030720	良好	
鞍山市环境监测中心站	压力蒸汽灭菌器	LDZX-30FB	08N701	设计压力: 0.230MPa	良好
	紫外可见分光光度计	UV-2100	B030720	良好	

附表 1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
天津市环境监测中心	过硫酸钾	优耐德引发剂(上海)有限公司 分析纯	/	
	氢氧化钠	北京化工厂 优级纯	/	
	盐酸	天津市科密欧化学试剂开发中心 高纯试剂(MOS)	/	
锦州市环境监测中心站	过硫酸钾	优耐德引发剂(上海)有限公司 分析纯	/	
	氢氧化钠	北京化工厂 优级纯	/	
	盐酸	天津市科密欧化学试剂开发中心 高纯试剂(MOS)	/	
沈阳市环境监测中心站	过硫酸钾	优耐德引发剂(上海)有限公司 分析纯	/	
	氢氧化钠	北京化工厂 优级纯	/	
	盐酸	天津市科密欧化学试剂开发中心 高纯试剂(MOS)	/	
辽宁省环境监测实验中心	过硫酸钾	优耐德引发剂公司		
	氢氧化钠	北京化工厂		
营口市环境监测中心站	过硫酸钾	优耐德引发剂(上海)有限公司 分析纯	/	
	氢氧化钠	北京化工厂 优级纯	/	
	盐酸	天津市科密欧化学试剂开发中心 高纯试剂(MOS)	/	
鞍山市环境监测中心站	过硫酸钾	优耐德引发剂(上海)有限公司 分析纯	/	
	氢氧化钠	北京化工厂 优级纯	/	
	盐酸	天津市科密欧化学试剂开发中心 高纯试剂(MOS)	/	

## 1.2 方法检出限、测定下限数据

附表 1.2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2010-04-20

平行样品编号		空白
测定结果 (mg/L)	1	0.251
	2	0.233
	3	0.260
	4	0.260
	5	0.251
	6	0.233
	7	0.224
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.245
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0144
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.045
测定下限 (mg/L)		0.180

附表 1.2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：锦州市环境监测中心站

测试日期：2010-04-23

平行样品编号		空白
测定结果 (mg/L)	1	0.306
	2	0.297
	3	0.324
	4	0.306
	5	0.288
	6	0.288
	7	0.324
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.305
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0151
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.047
测定下限 (mg/L)		0.188

附表 1.2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2010-04-21

平行样品编号		空白
测定结果 (mg/L)	1	0.359
	2	0.330
	3	0.368
	4	0.339
	5	0.359
	6	0.359
	7	0.339
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.350
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0142
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.045
测定下限 (mg/L)		0.180

附表 1.2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2010-06-18

平行样品编号		空白
测定结果	1	0.081

(mg/L)	2	0.081
	3	0.058
	4	0.034
	5	0.081
	6	0.069
	7	0.081
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.069
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0180
检出限 (mg/L)		0.057
测定下限 (mg/L)		0.228

附表 1.2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：营口市环境监测中心站

测试日期：2010-05-10

平行样品编号		空白
测定结果 (mg/L)	1	0.232
	2	0.223
	3	0.241
	4	0.205
	5	0.232
	6	0.214
	7	0.241
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.227
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0136
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.043
测定下限 (mg/L)		0.129

附表 1.2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2010-05-17

平行样品编号		空白
测定结果 (mg/L)	1	0.228
	2	0.210
	3	0.184
	4	0.202
	5	0.202
	6	0.210
	7	0.228
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.209

标准偏差 $S$ (mg/L)	0.0155
t 值	3.143
检出限 (mg/L)	0.049
测定下限 (mg/L)	0.196

### 1.3 方法的校准曲线及测定上限测试数据

附表 1.3-1 方法的校准曲线测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2010-04-20

序号	校准溶液浓度									
	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
1	含量 ( $\mu\text{g}$ )	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.045	0.063	0.084	0.106	0.146	0.372	0.588	0.810
	减空白后吸光值	0.000	0.017	0.035	0.056	0.078	0.118	0.344	0.560	0.782
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0112x + 0.0029$								
	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
2	含量 ( $\mu\text{g}$ )	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.029	0.042	0.068	0.084	0.116	0.145	0.378	0.609	0.818
	减空白后吸光值	0.000	0.013	0.039	0.055	0.087	0.116	0.349	0.580	0.789
	校准曲线	$r = 0.9998$ $y = 0.0113x + 0.0034$								
	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
3	含量 ( $\mu\text{g}$ )	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.042	0.066	0.086	0.111	0.138	0.360	0.577	0.795
	减空白后吸光值	0.000	0.014	0.038	0.058	0.083	0.110	0.332	0.549	0.767
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0109x + 0.0038$								
	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
4	含量 ( $\mu\text{g}$ )	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.039	0.066	0.086	0.116	0.137	0.356	0.579	0.800
	减空白后吸光值	0.000	0.011	0.038	0.058	0.088	0.109	0.328	0.551	0.772
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0110x + 0.0027$								
	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
5	含量 ( $\mu\text{g}$ )	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.030	0.043	0.066	0.087	0.115	0.135	0.346	0.574	0.763
	减空白后吸光值	0.000	0.013	0.036	0.057	0.085	0.105	0.316	0.544	0.733
	校准曲线	$r = 0.9997$ $y = 0.0105x + 0.0039$								
	测定上限 (mg/L)	7.00								

附表 1.3-2 方法的校准曲线测试数据表

验证单位：锦州市环境监测中心站

测试日期：2010-04-23

序号		校准溶液浓度								
1	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.040	0.056	0.076	0.093	0.117	0.150	0.354	0.572	0.808
	减空白后吸光值	0.000	0.016	0.036	0.053	0.077	0.110	0.314	0.532	0.768
	校准曲线	$r = 0.9997$ $y = 0.0108x + 0.0003$								
2	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.038	0.050	0.073	0.094	0.126	0.146	0.362	0.607	0.790
	减空白后吸光值	0.000	0.012	0.035	0.056	0.088	0.108	0.324	0.569	0.752
	校准曲线	$r = 0.9993$ $y = 0.0109x + 0.0031$								
3	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.037	0.051	0.071	0.100	0.117	0.151	0.366	0.571	0.795
	减空白后吸光值	0.000	0.014	0.034	0.063	0.080	0.114	0.329	0.534	0.758
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0107x + 0.0042$								
4	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.039	0.054	0.078	0.093	0.126	0.159	0.365	0.608	0.822
	减空白后吸光值	0.000	0.015	0.039	0.054	0.087	0.120	0.326	0.569	0.783
	校准曲线	$r = 0.9997$ $y = 0.0112x + 0.0032$								
5	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.041	0.058	0.074	0.091	0.131	0.164	0.397	0.617	0.826
	减空白后吸光值	0.000	0.017	0.033	0.050	0.090	0.123	0.356	0.576	0.785
	校准曲线	$r = 0.9995$ $y = 0.0113x + 0.0047$								
测定上限 (mg/L)		7.00								

附表 1.3-3 方法的校准曲线测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2010-04-21

序号		校准溶液浓度								
1	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8



	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.030	0.043	0.057	0.070	0.090	0.114	0.335	0.541	0.753
	减空白后吸光值	0.000	0.013	0.027	0.040	0.060	0.084	0.305	0.511	0.723
	校准曲线	$r = 0.9996$ $y = 0.0104x - 0.0073$								
2	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.042	0.059	0.075	0.099	0.113	0.355	0.562	0.774
	减空白后吸光值	0.000	0.014	0.031	0.047	0.071	0.085	0.327	0.534	0.746
校准曲线	$r = 0.9995$ $y = 0.0107x - 0.0039$									
3	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.029	0.045	0.063	0.085	0.112	0.128	0.364	0.585	0.777
	减空白后吸光值	0.000	0.016	0.034	0.056	0.083	0.099	0.335	0.556	0.748
校准曲线	$r = 0.9995$ $y = 0.0108x + 0.0028$									
4	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.043	0.061	0.090	0.115	0.136	0.384	0.594	0.800
	减空白后吸光值	0.000	0.015	0.033	0.062	0.087	0.108	0.356	0.566	0.772
校准曲线	$r = 0.9995$ $y = 0.0111x + 0.0048$									
5	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.027	0.039	0.057	0.087	0.112	0.124	0.374	0.586	0.795
	减空白后吸光值	0.000	0.012	0.030	0.060	0.085	0.097	0.347	0.559	0.768
校准曲线	$r = 0.9995$ $y = 0.0111x + 0.0012$									
测定上限 (mg/L)		7.00								

附表 1.3-4 方法的校准曲线测试数据表

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试日期: 2010-06-18

序号	校准溶液浓度									
1	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.013	0.022	0.041	0.061	0.074	0.097	0.271	0.442	0.611
	减空白后吸光值	0	0.009	0.028	0.048	0.061	0.084	0.258	0.429	0.598
校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0085x + 0.0015$									
2	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8

	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.013	0.020	0.038	0.050	0.072	0.108	0.277	0.442	0.607
	减空白后吸光值	0	0.007	0.025	0.037	0.059	0.095	0.264	0.429	0.594
	校准曲线	$r = 0.9997$ $y = 0.0085x + 0.0008$								
3	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.014	0.022	0.041	0.060	0.075	0.103	0.273	0.446	0.608
	减空白后吸光值	0	0.008	0.027	0.046	0.061	0.089	0.259	0.432	0.594
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0085x + 0.0019$								
4	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.011	0.020	0.040	0.059	0.074	0.100	0.275	0.441	0.610
	减空白后吸光值	0	0.009	0.029	0.048	0.063	0.089	0.264	0.430	0.599
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0085x + 0.0030$								
5	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.009	0.020	0.038	0.061	0.078	0.105	0.271	0.450	0.605
	减空白后吸光值	0	0.011	0.029	0.052	0.069	0.096	0.262	0.441	0.596
	校准曲线	$r = 0.9996$ $y = 0.0085x + 0.0061$								
测定上限 (mg/L)		7.00								

附表 1.3-5 方法的校准曲线测试数据表

验证单位：营口市环境监测中心站

测试日期：2010-05-10

序号	校准溶液浓度									
1	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.047	0.058	0.086	0.112	0.154	0.387	0.601	0.817
	减空白后吸光值	0.000	0.019	0.030	0.058	0.084	0.126	0.359	0.573	0.789
	校准曲线	$r = 0.9996$ $y = 0.0113x + 0.0052$								
2	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.030	0.045	0.059	0.088	0.116	0.153	0.375	0.568	0.808
	减空白后吸光值	0.000	0.015	0.029	0.058	0.086	0.123	0.345	0.538	0.778
	校准曲线	$r = 0.9995$ $y = 0.0110x + 0.0044$								
3	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8

	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.032	0.050	0.062	0.089	0.114	0.151	0.393	0.602	0.806
	减空白后吸光值	0.000	0.018	0.030	0.057	0.082	0.119	0.361	0.570	0.774
	校准曲线	$r = 0.9994$ $y = 0.0112x + 0.0049$								
4	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.029	0.044	0.062	0.086	0.115	0.148	0.390	0.599	0.811
	减空白后吸光值	0.000	0.015	0.033	0.057	0.082	0.119	0.361	0.570	0.782
	校准曲线	$r = 0.9996$ $y = 0.0113x + 0.0042$								
5	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.041	0.065	0.084	0.112	0.149	0.371	0.592	0.789
	减空白后吸光值	0.000	0.013	0.037	0.056	0.084	0.121	0.343	0.564	0.761
	校准曲线	$r = 0.9996$ $y = 0.0110x + 0.0056$								
测定上限 (mg/L)		7.00								

附表 1.3-6 方法的校准曲线测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2010-05-17

序号	校准溶液浓度									
1	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.028	0.046	0.063	0.093	0.121	0.148	0.368	0.610	0.834
	减空白后吸光值	0.000	0.018	0.035	0.065	0.093	0.120	0.340	0.582	0.806
	校准曲线	$r = 0.9998$ $y = 0.0115x + 0.0048$								
2	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.030	0.046	0.057	0.086	0.113	0.154	0.388	0.591	0.816
	减空白后吸光值	0.000	0.016	0.027	0.056	0.083	0.124	0.358	0.561	0.786
	校准曲线	$r = 0.9996$ $y = 0.0112x + 0.0036$								
3	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.031	0.051	0.63	0.089	0.110	0.147	0.378	0.594	0.816
	减空白后吸光值	0.000	0.020	0.032	0.058	0.079	0.116	0.347	0.563	0.785
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0112x + 0.0030$								
4	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8

	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.026	0.043	0.059	0.086	0.111	0.151	0.384	0.610	0.824
	减空白后吸光值	0.000	0.017	0.033	0.060	0.085	0.125	0.358	0.584	0.798
	校准曲线	$r = 0.9997$ $y = 0.0115x + 0.0048$								
5	编号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
	含量 (µg)	0	1	3	5	7	10	30	50	70
	吸光值	0.029	0.047	0.057	0.089	0.114	0.154	0.387	0.605	0.812
	减空白后吸光值	0.000	0.018	0.028	0.060	0.085	0.125	0.358	0.576	0.783
	校准曲线	$r = 0.9995$ $y = 0.0113x + 0.0054$								
测定上限 (mg/L)		7.00								

#### 1.4 方法的精密度

附表 1.4-1 方法精密度测试数据表

验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2010-04-20

平行号		试样			
		0.20	标准样品 (203221)	标准样品 (203223)	实际样品
测定结果 (mg/L)	1	0.19	1.55	5.10	6.40
	2	0.15	1.47	5.08	6.66
	3	0.16	1.58	4.96	6.44
	4	0.23	1.61	5.00	6.35
	5	0.18	1.57	4.88	6.58
	6	0.19	1.57	4.84	6.44
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.18	1.56	4.98	6.48
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0248	0.0475	0.1046	0.1174
相对标准偏差 RSD (%)		13.8	3.04	2.10	1.81
有证标准物质保证值 (mg/L)		/	1.52±0.10	4.78±0.34	/

附表 1.4-2 方法精密度测试数据表

验证单位: 锦州市环境监测中心站

测试日期: 2010-04-23

平行号		试样			
		0.20	标准样品 (203221)	标准样品 (203223)	实际样品

测定结果 (mg/L)	1	0.20	1.48	4.96	1.98
	2	0.24	1.58	4.86	2.14
	3	0.24	1.55	4.78	2.02
	4	0.21	1.60	4.59	1.89
	5	0.19	1.57	4.69	1.85
	6	0.24	1.43	5.03	2.03
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.22	1.54	4.82	1.99
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0228	0.0660	0.1653	0.1045
相对标准偏差 RSD (%)		10.4	4.29	3.43	5.25
有证标准物质保证值 (mg/L)		/	1.52±0.10	4.78±0.34	/

附表 1.4-3 方法精密度测试数据表

验证单位: 沈阳市环境监测中心站

测试日期: 2010-04-21

平行号		试样			
		0.20	标准样品 (203221)	标准样品 (203223)	实际样品
测定结果 (mg/L)	1	0.18	1.61	4.95	10.3
	2	0.23	1.61	4.94	9.87
	3	0.21	1.59	4.88	10.9
	4	0.20	1.59	4.87	9.96
	5	0.19	1.59	4.94	9.92
	6	0.21	1.60	4.86	10.0
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.20	1.60	4.91	10.2
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0175	0.0098	0.0408	0.3936
相对标准偏差 RSD (%)		8.75	0.61	0.83	3.86
有证标准物质保证值 (mg/L)		/	1.52±0.10	4.78±0.34	/

附表 1.4-4 方法精密度测试数据表

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试日期: 2010-06-18

平行号		试样			
		0.20	标准样品 (203221)	标准样品 (203223)	实际样品
测定结果 (mg/L)	1	0.19	1.61	4.87	3.59
	2	0.19	1.58	4.77	3.61
	3	0.20	1.57	4.79	3.66

	4	0.19	1.57	4.91	3.54
	5	0.20	1.54	4.77	3.60
	6	0.21	1.52	4.75	3.56
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.20	1.56	4.81	3.59
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0082	0.0315	0.0645	0.0418
相对标准偏差 RSD (%)		4.1	2.0	1.3	1.2
有证标准物质保证值 (mg/L)		/	1.52±0.10	4.78±0.34	/

附表 1.4-5 方法精密度测试数据表

验证单位：营口市环境监测中心站

测试日期：2010-05-10

平行号		试样			
		0.20	标准样品 (203221)	标准样品 (203223)	实际样品
测定结果 (mg/L)	1	0.25	1.46	4.71	2.48
	2	0.24	1.44	4.75	2.51
	3	0.26	1.44	4.86	2.53
	4	0.20	1.59	4.76	2.53
	5	0.20	1.42	4.75	2.47
	6	0.23	1.50	4.79	2.56
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.23	1.48	4.77	2.51
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0253	0.0625	0.0510	0.0339
相对标准偏差 RSD (%)		11.0	4.22	1.07	1.35
有证标准物质保证值 (mg/L)		/	1.52±0.10	4.78±0.34	/

附表 1.4-6 方法精密度测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2010-05-17

平行号		试样			
		0.20	标准样品 (203221)	标准样品 (203223)	实际样品
测定结果 (mg/L)	1	0.19	1.53	4.80	18.2
	2	0.21	1.43	4.83	17.6
	3	0.18	1.60	4.55	17.2
	4	0.21	1.56	4.78	18.1
	5	0.20	1.57	4.79	18.1
	6	0.18	1.52	4.72	18.1

平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.20	1.54	4.75	17.9
标准偏差 $S$ (mg/L)	0.0138	0.0589	0.1021	0.3971
相对标准偏差 RSD (%)	6.90	3.82	2.15	2.22
有证标准物质保证值 (mg/L)	/	1.52±0.10	4.78±0.34	/

## 1.5 方法的准确度

附表 1.5-1 方法准确度测试数据表

方法验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2010-04-20

平行号		标准样品	
		c-II (203221)	c-III (203223)
测定结果 (mg/L)	1	1.55	5.10
	2	1.47	5.08
	3	1.58	4.96
	4	1.61	5.00
	5	1.57	4.88
	6	1.57	4.84
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.56	4.98
相对误差 RE (%)		2.6	4.2
有证标准物质保证值 (mg/L)		1.52±0.10	4.78±0.34

附表 1.5-2 方法准确度测试数据表

验证单位: 锦州市环境监测中心站

测试日期: 2010-04-23

平行号		标准样品	
		c-II (203221)	c-III (203223)
测定结果 (mg/L)	1	1.48	4.96
	2	1.58	4.86
	3	1.55	4.78
	4	1.60	4.59
	5	1.57	4.69
	6	1.43	5.03
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.54	4.82
相对误差 RE (%)		1.3	0.8
有证标准物质保证值 (mg/L)		1.52±0.10	4.78±0.34

附表 1.5-3 方法准确度测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2010-04-21

平行号		标准样品	
		c-II (203221)	c-III (203223)
测定结果 (mg/L)	1	1.61	4.95
	2	1.61	4.94
	3	1.59	4.88
	4	1.59	4.87
	5	1.59	4.94
	6	1.60	4.86
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.60	4.91
相对误差 RE (%)		5.3	2.7
有证标准物质保证值 (mg/L)		1.52±0.10	4.78±0.34

附表 1.5-4 方法准确度测试数据表

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2010-06-18

平行号		标准样品	
		c-II (203221)	c-III (203223)
测定结果 (mg/L)	1	1.61	4.87
	2	1.58	4.77
	3	1.57	4.79
	4	1.57	4.91
	5	1.54	4.77
	6	1.52	4.75
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.56	4.81
相对误差 RE (%)		2.6	0.63
有证标准物质保证值 (mg/L)		1.52±0.10	4.78±0.34

附表 1.5-5 方法准确度测试数据表

验证单位：营口市环境监测中心站

测试日期：2010-05-10

平行号		标准样品	
		c-II (203221)	c-III (203223)
测定结果 (mg/L)	1	1.46	4.71
	2	1.44	4.75
	3	1.44	4.86
	4	1.59	4.76



	5	1.42	4.75
	6	1.50	4.79
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.48	4.77
相对误差 RE (%)		-2.6	0.2
有证标准物质保证值 (mg/L)		1.52±0.10	4.78±0.34

附表 1.5-6 方法准确度测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2010-05-17

平行号		标准样品	
		c-II (203221)	c-III (203223)
测定结果 (mg/L)	1	1.53	4.80
	2	1.43	4.83
	3	1.60	4.55
	4	1.56	4.78
	5	1.57	4.79
	6	1.52	4.72
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.54	4.75
相对误差 RE (%)		1.3	-0.6
有证标准物质保证值 (mg/L)		1.52±0.10	4.78±0.34

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限和测定上限汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限、测定上限汇总表

实验室号	试样		
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	测定上限 (mg/L)
1	0.045	0.180	7.00
2	0.047	0.188	7.00
3	0.045	0.180	7.00
4	0.045	0.180	7.00
5	0.043	0.129	7.00
6	0.049	0.196	7.00

结论：6家实验室验证结果表明，本方法检出限范围为：0.043 mg/L~0.049 mg/L，取其中最高值，将检出限定为：0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L，测定上限为 7.00mg/L。

## 2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 精密度测试数据汇总表

单位: mg/L

实验室号	0.20			1.52			4.78		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.18	0.0248	13.8	1.56	0.0475	3.0	4.98	0.1046	2.1
2	0.22	0.0228	10.4	1.54	0.0660	4.3	4.82	0.1653	3.4
3	0.20	0.0175	8.8	1.60	0.0098	2.0	4.91	0.0408	1.3
4	0.20	0.0082	4.1	1.56	0.0315	2.0	4.81	0.0645	1.3
5	0.23	0.0253	11.0	1.48	0.0625	4.2	4.77	0.0510	1.1
6	0.20	0.0138	6.9	1.54	0.0589	3.8	4.75	0.1021	2.2
$\bar{x}$	0.21			1.54			4.84		
$S'$	0.02			0.04			0.09		
$RSD'$ (%)	8.4			2.7			1.8		
重复性限 $r$	0.06			0.14			0.27		
再现性限 $R$	0.07			0.17			0.35		

结论: 6 家实验室对浓度为 0.20、1.52 和 4.78mg/L 的统一样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 4.1%~13.8%, 2.0%~4.3%, 1.1%~3.4%; 实验室间相对标准偏差分别为 8.4%, 2.7%, 1.8%, 重复性限分别为 0.06 mg/L, 0.14 mg/L, 0.27 mg/L, 再现性限分别为 0.07 mg/L, 0.17 mg/L, 0.35 mg/L。

## 2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-3 有证标准样品测试数据汇总表

单位: mg/L

实验室号	1.52±0.10		4.78±0.34	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$RE_i$ (%)
1	1.56	2.6	4.98	4.2
2	1.54	1.3	4.82	0.8
3	1.60	5.3	4.91	2.7
4	1.56	2.6	4.81	0.6

5	1.48	-2.6	4.77	0.2
6	1.51	1.3	4.75	-0.6
$\overline{RE}$ (%)	1.8		1.3	
$S_{RE}$ (%)	2.6		1.8	

结论: 6家实验室对浓度为 1.52±0.10 mg/L 和 4.78±0.34 mg/L 的统一有证标准物质进行测定, 相对误差分别为-2.6~5.3%, -0.6~4.2%; 相对误差最终值为-3.2%~7.0%,-2.3%~4.9%。

### 3 方法验证结论

6家实验室验证结果表明, 本标准的检出限为 0.05 mg/L、测定下限为 0.20 mg/L、测定上限为 7.00 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性, 方法各项特性指标达到预期要求。