

# 《水质 总氮的测定 流动注射分析-分光光度法》（征求意见稿）

## 编制说明

《水质 总氮的测定 流动注射分析-分光光度法》编制组

二〇一一年一月

项 目 名 称：水质 总氮的测定 流动注射分析-分光光度法

项目统一编号：960

承 担 单 位：苏州市环境监测中心站

合 作 单 位：常熟市环境监测站

编制组主要成员：吕清、张敏、洪维民、金民、吴福全、梁柱、盛

芳雪、叶文渊、陆妙琴

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

# 目 录

|          |                              |           |
|----------|------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>项目背景</b> .....            | <b>1</b>  |
| 1.1      | 任务来源.....                    | 1         |
| 1.2      | 工作过程.....                    | 1         |
| <b>2</b> | <b>标准制修订的必要性分析</b> .....     | <b>1</b>  |
| 2.1      | 总氮的环境危害.....                 | 1         |
| 2.2      | 相关环保标准和环保工作的需要.....          | 2         |
| <b>3</b> | <b>国内外相关流动分析方法研究</b> .....   | <b>4</b>  |
| 3.1      | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....    | 4         |
| 3.2      | 国内相关分析方法研究.....              | 5         |
| <b>4</b> | <b>标准制修订的基本原则和技术路线</b> ..... | <b>6</b>  |
| 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         |
| <b>5</b> | <b>方法研究报告</b> .....          | <b>7</b>  |
| 5.1      | 方法研究的目标.....                 | 7         |
| 5.2      | 方法原理.....                    | 7         |
| 5.3      | 干扰和消除.....                   | 8         |
| 5.4      | 试剂和材料.....                   | 8         |
| 5.5      | 仪器和设备.....                   | 9         |
| 5.6      | 样品.....                      | 9         |
| 5.7      | 分析步骤.....                    | 10        |
| 5.8      | 结果计算与表示.....                 | 13        |
| 5.9      | 质量控制和质量保证.....               | 14        |
| 5.10     | 注意事项.....                    | 15        |
| <b>6</b> | <b>方法验证</b> .....            | <b>15</b> |
| 6.1      | 方法验证方案.....                  | 15        |
| 6.2      | 方法验证过程.....                  | 16        |
| <b>7</b> | <b>标准实施建议</b> .....          | <b>16</b> |
| <b>8</b> | <b>参考文献</b> .....            | <b>16</b> |
|          | 附一：方法验证报告.....               | 18        |

# 《水质 总氮的测定 流动注射分析-分光光度法》

## 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 总氮的测定 连续流动分析和流动注入分析法》的标准项目计划，项目统一编号为960，任务承担单位为苏州市环境监测中心站。

#### 1.2 工作过程

2007年7月，接到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总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 总氮的测定 连续流动分析法》和《水质 总氮的测定 流动注射分析法》。由于本方法是流动注射技术与光度检测技术联用的湿化学自动分析方法，因此本编制组建议将方法名称命名为：水质 总氮的测定 流动注射分析-分光光度法。

2009年8月~2010年12月，标准编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168）和《国家环境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《水质 总氮的测定 流动注射分析-分光光度法》的方法研究实验、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 总氮的环境危害

##### 2.1.1 总氮的基本理化性质

总氮为硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮与有机氮的总和。

水中硝酸盐是在有氧环境下，亚硝氮、氨氮等各种形态的含氮化合物中最稳定的氮化合

物，也是含氮有机物经无机化作用最终的分解产物。亚硝酸盐可经氧化而生成硝酸盐，硝酸盐在无氧环境中，也可受微生物的作用而还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐是氮循环的中间产物，不稳定。根据水环境条件，可被氧化成硝酸盐，也可被还原成氨。

氨氮以游离氨或铵盐形式存在于水中，两者的组成比取决于水的 pH 值和水温。当 pH 值较高时，游离氨的比例较高。反之，则铵盐的比例高，水温则相反。水中氨氮的来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物。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，继而转变为硝酸盐。

有机氮化合物种类繁多，广泛存在于自然界和人类社会。主要包括蛋白质、氨基酸、核酸、尿素以及大量合成的、氮为负三价的有机氮化合物，还有叠氮、联氨、偶氮、胂、腈、硝基、亚硝基类含氮化合物。

### 2.1.2 总氮的环境危害

大量生活污水、农田排水或含氮工业废水排入水体，使水中有机氮和各种无机氮化物含量增加，生物和微生物类的大量繁殖，消耗水中溶解氧，使水体质量恶化。湖泊、水库中含有超标的氮、磷类物质时，造成浮游植物繁殖旺盛，出现富营养化状态。因此，总氮是反映水体富营养化的主要指标，也是衡量水质的重要指标之一。掌握总氮排放量、分布状况以及主要来源，对控制水体富营养化、改善水质具有十分重要的意义。

## 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）标准的总氮监测要求

我国现行的相关环保标准中涉及总氮指标的有《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、以及相关行业型水污染物排放标准，总氮标准限值范围为0.20mg/L~100mg/L。部分相关环保标准规定总氮标准限值，详见表1。

表1 相关环保标准中涉及总氮指标情况

| 序号 | 标准名称                                 | 一级标准/排放标准限值 (mg/L) |
|----|--------------------------------------|--------------------|
| 1  | 《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)             | 0.20 (I类)          |
| 2  | 《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)       | 20/15              |
| 3  | 《污水海洋处理装置工程污染控制标准》(GB18486-2001)     | 40                 |
| 4  | 《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921-2002) | 15                 |
| 5  | 《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008)        | 18/15/10           |
| 6  | 《生活垃圾填埋场污染控制标准》                      | 40/20              |

|    |                                       |           |
|----|---------------------------------------|-----------|
|    | (GB16889-2008)                        |           |
| 7  | 《杂环类农药工业水污染物排放标准》<br>(GB21523-2008)   | 15        |
| 8  | 《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)             | 30/20/15  |
| 9  | 《羽绒工业水污染物排放标准》<br>(GB21901-2008)      | 20/16/10  |
| 10 | 《合成革与人造革工业污染物排放标准》<br>(GB21902-2008)  | 30/15     |
| 11 | 《发酵类制药工业水污染物排放标准》<br>(GB21903-2008)   | 100/70/15 |
| 12 | 《化学合成类制药工业水污染物排放标准》<br>(GB21904-2008) | 50/35/15  |
| 13 | 《提取类制药工业水污染物排放标准》<br>(GB21905-2008)   | 40/30/15  |
| 14 | 《中药类制药工业水污染物排放标准》<br>(GB21906-2008)   | 30/20/15  |
| 15 | 《生物工程类制药工业水污染物排放标准》<br>(GB21907-2008) | 50/30/15  |
| 16 | 《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》<br>(GB21908-2008) | 30/20/15  |
| 17 | 《制糖工业水污染物排放标准》<br>(GB21909-2008)      | 20/15/8   |

地表水和污水监测技术规范 (HJ/T91—2002)<sup>[1]</sup>把总氮列为河流、湖泊水库和集中式饮用水源地的必测项目。宾馆、饭店、游乐场所及公共服务行业、合成氨、卫生用品制造业、发酵和酿造业、生活污水、医院污水等排水单位，也把总氮列为必测项目。

标准规定的分析方法基本为《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾-消解紫外分光光度法》(GB11894—89)，2008年制定的排放标准中总氮的测定分析方法增加了《水质总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T199-2005)。虽然 GB11894-89 方法仅适用于地面水和地下水的测定，且测定上限为 4.0mg/L，对于废水的测定不太适合，但由于检测方法的单一，所有污水、工业废水排放标准中对总氮测定的方法都是 GB11894-89，所以新方法的制定非常必要。

### 2.2.2 环境保护重点工作涉及的总氮监测要求

由环保总局、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。通知规定，在城镇污

水处理厂除测定基本监测项目外，加测 BOD<sub>5</sub> 和总氮。

### 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

##### 3.1.1 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<sup>[2]</sup>。

国外相关标准分析方法有 EPA 方法 351.1~351.2，ISO 29441 Water quality - Determination of total nitrogen after UV digestion - Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (DRAFT)，荷兰标准 NEN6643 《紫外消解测定氮化合物 连续流动分光光度法》及 NEN-EN-ISO11905-1 《水质 氮的测定》，BS EN 12260-2003 《水质 氮的测定 根据氧化氮的氧化测定结合氮》、DIN EN 12260-2003 《水质 氮含量的测定 随着氧化氮的形成测定结合氮》、JIS K0400-45-10-2000 《水质 氮的测定 用戴氏合金还原后的催化消化》等，这些自动分析方法具有全面性、科学性、分析范围广、操作简单等特点，具有一定的先进性。由于流动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市场占有率，国外对该方法的研究有 50 多年历史，因此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。目前进口的一些流动分析仪分析方法，大多依据这些标准。

##### 3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

流动注射分析技术（FIA）由丹麦学者 Ruzicka 和 Hansen 教授于 1975 年在“流动注射分析”论文中首次命名，是在连续流动分析技术（CFA）的基础上发展起来的一种新的溶液连续流动分析技术。FIA 是应用非空气间隔断流体系，用注射阀向载液中注入样品或试剂液，在反应不完全（非稳态）情况下即进行测试的一种方法。

目前，CFA 和 FIA 在国外的分析化学、分析仪器领域是一个热门课题。作为一种在线化学自动化分析技术，其较高的自动化程度、较快的分析速度、较低的运行费用和极好的重现性都是一般分析方法难以比拟的，尤其是样品的在线预处理技术更显示出 CFA 和 FIA 旺盛的生命力，充分显示了其在自动化分析领域里广阔地应用前景。在环境监测领域中应用 CFA 和 FIA 技术，不仅可以简化分析步骤、降低分析成本、提高分析结果地精确度和可靠性，而且可以逐步实现环境监测自动化，对提升环境监管能力有着重要意义。

CFA和FIA技术作为一种有着诸多优点的自动化技术，可以与各检测器联用广泛应用于环境监测，其中FIA-光度法及CFA-光度法的应用最为普遍，占有CFA和FIA联用技术之首。本标准方法所用流动分析仪的检测器即为光度检测器。

经过近 50 多年的发展，这两项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。90 年代开始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日益广泛。

商品化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消解、加压功能，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，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。目前发展到高分辨率数模转换时代，大大提高了分析精度。目前国外 FIA 分析技术发展可以分为四代：流动注射（1代）、顺序注射（2代）、微柱注射（3代）和阀上实验室（4代）。流动分析仪的数据处理系统已经能够进行远程网络控制，数据处理系统远程升级，硬件诊断，自动无人值守功能。

### 3.1.3 与本方法标准的关系

本方法标准参考 NEN6643、EPA351.1、351.2、ISO 29441 等国际标准。

## 3.2 国内相关分析方法研究

### 3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

目前，总氮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、离子色谱法或气相分子吸收法进行测定。国标方法有：

《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（GB11894-89），适用于分析地面水和地下水，方法的检出限为0.05mg/L，测定上限为4.0 mg/L。

《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T199-2005），适用于地表水、水库、湖泊、江河水中总氮的测定。检出限0.050mg/L，测定下限0.200mg/L，测定上限100mg/L。

有关流动分析方法研究，20世纪90年代中期国内相关杂志开始有流动分析技术的应用报道。

2006年，李建民等<sup>[3]</sup>报道了流动注射分析仪及总氮的流动注射分析法简介，该方法每小时可以测量40个样品，检测上限是2.0mg/L，最低检出限0.007mg/L。马海丽<sup>[4]</sup>采用流动注射碱性过硫酸盐紫外氧化方法在线测定水中的总氮，线性范围为0.2~2.0mg/L，检出限为



0.0056mg/L, 加标回收率为95.4%~102%。2007年, 王慧丽<sup>[6]</sup>报道了磺胺/NEDD流动分析法测定水中总氮, 方法测定上限10.0mg/L, 回收率为96%~103%, 相对标准偏差小于1.2%。付艳慧等<sup>[7]</sup>报道了流动注射法测定地表水中的总氮, 该方法适用于大批量清洁水中总氮的测定, 方法检出限为0.0056mg/L, 测定上限2mg/L。苏苓等<sup>[7]</sup>研究了用微波消解/流动在线测定水中的总氮, 利用微波在线消解水样, 将流动注射分析技术与分光光度法相结合, 建立了一种在线测定水中总氮的快速分析方法, 检出限为0.04mg/L。莫庆眉等<sup>[8]</sup>研究了硫酸浓度对流动注射仪测定总氮的影响, 经过实验得出保存总氮样品时, 加硫酸使样品pH值小于2即可。2008年, 谭赞华等<sup>[9]</sup>研究了在线镉柱还原-流动注射分析法测定水中总氮, 其线性范围为0.1~20mg/L, 相关系数 $r \geq 0.999$ , 检出限为0.012mg/L, 相对标准偏差为0.87%, 实际水样的加标回收率为96%-105%。2009年, 邹琳等<sup>[10]</sup>, 采用流动注射分析仪测定水中的总氮, 在0.00-10.0mg/L的范围内, 获得良好的线性方程, 相对误差 $< 5\%$ , 相对标准差为1%~3%, 方法的最低检出限分别为2.27 $\mu\text{g/L}$ , 低于国标方法检出限, 回收率为97.2%~108%。同年, 尤小娟等<sup>[11]</sup>, 用流动注射分析仪测定地表水中的总氮, 每小时可以测定40个样品方法检出限5.6 $\mu\text{g/L}$ , 与国标方法比对, 两种方法相对偏差在0.3%~4.3%之间, 小于5%。

### 3.2.2 与本方法标准的关系

国内尚没有相关分析方法的国家标准或行业标准。

## 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 HJ/T 168《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的要求, 以国内外标准文献为基础而编制。

方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)等相关环保标准和环保工作的要求。

方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求, 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。

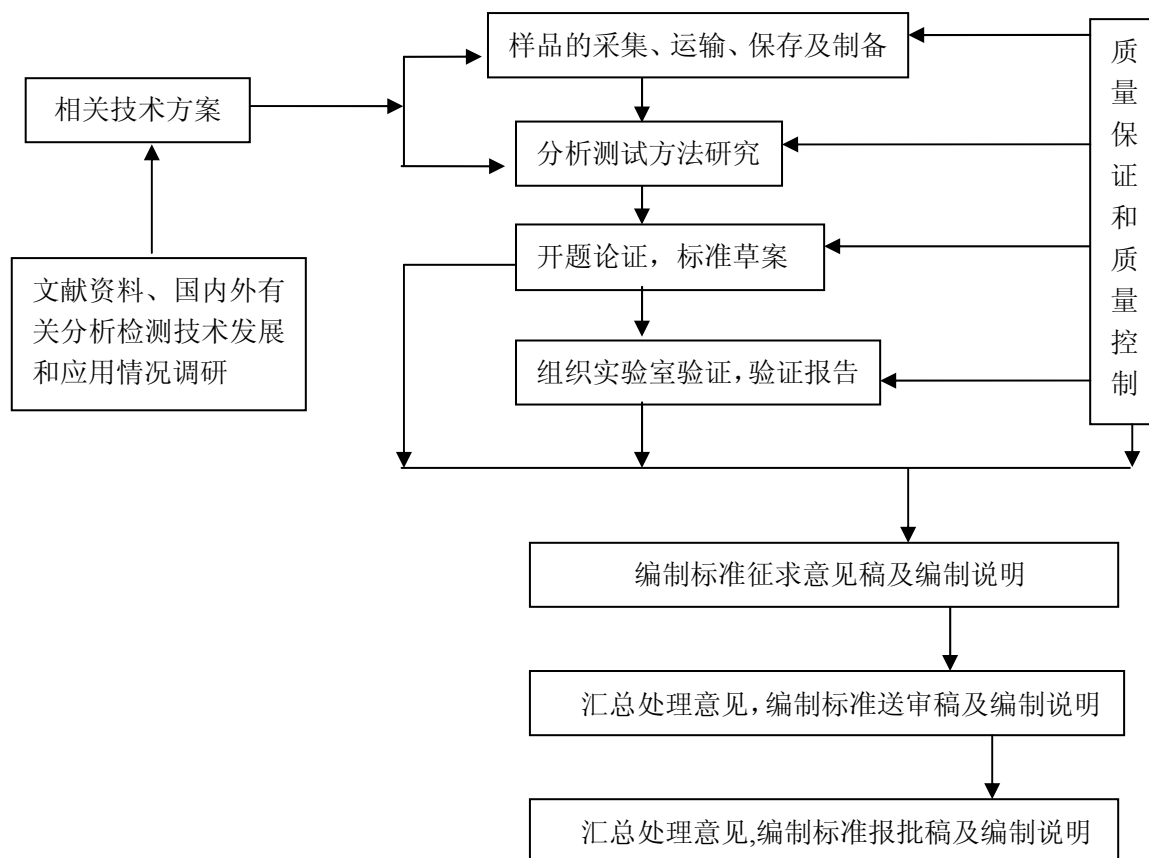


图 1 标准制定技术路线图

## 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总氮的测定。

(2) 通过本标准的制订，使监测方法的检出限、精密度、准确度等满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)等相关环保控制标准和重点环保工作中对总氮的测定要求。

制定后的标准，方法的检出限为 0.03mg/L，测定下限为 0.12mg/L，能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

### 5.2 方法原理

本标准方法是利用流动注射分析仪完成水中总氮含量测试的分析方法。

#### 5.2.1 流动注射分析仪工作原理

在封闭的管路中，由注射阀控制向连续流动的载液流断续地注入一定体积的试样，试样和试剂在分析模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，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

利用在线过硫酸钾/紫外消解方法，水样经 95~105℃ 高温，其中含氮化合物氧化为硝酸根，并经镉柱还原为亚硝酸根，在酸性条件下，亚硝酸根与磺胺产生重氮化反应，生成的重氮离子与萘乙二胺盐酸盐结合产生红色染料，在 540nm 处比色测定。

## 5.3 干扰和消除

5.3.1 水样中含有  $\text{Cr}^{6+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  时，可加入 1~2ml 5% 盐酸羟胺溶液以消除其干扰。

5.3.2 如果待测样品中含有游离余氯，则水样用无水亚硫酸钠溶液除氯后测定。

5.3.3 水样的 pH 小于 2，会干扰测定，使结果偏低，水样测定前需将 pH 值调至中性。

5.3.4 样品中含有少量固体或悬浮物（颗粒直径大于 100  $\mu\text{m}$ ）时，如果这些颗粒物没有完全进入紫外消解单元，总氮分析结果会偏低。可以通过在取样前充分摇匀样品，或通过均质机减小颗粒物的大小，以获得具有代表性的试样来减少这种误差。

## 5.4 试剂和材料

本方法重要试剂过硫酸钾国产的一般含氮化合物达 0.002%~0.005%，但近二年国产试剂的含氮量大多达不到检测要求，有的含氮量高达 0.01%，使试剂空白很高，且空白值重现性差，无法满足检测要求。因此，当过硫酸钾含氮化合物高于 0.005% 时，须经提纯后使用，按开题论证会专家意见，在 HJ□□□《水质 总氮的测定 连续流动分析法》（制订中）标准方法中编制了有关提纯过硫酸盐方法的资料性附录 A。本方法中过硫酸钾提纯可参照该标准附录 A。

造成空白高的试剂还有国产氯化铵，氯化铵用于配制缓冲溶液，试验表明，氯化铵的质量对总氮测定影响很大。氯化铵试剂若含有氮污染，在系统走基线，将镉柱切换为在线状态时，基线会明显提高，此时应立即更换该氯化铵试剂。

此外，实验中发现，氢氧化钠的质量会影响总氮分析，有时氢氧化钠加水溶解会有黄色漂浮物出现，此类试剂空白会较高，不能满足测定要求。上述试剂每更换不同批次时，需多做几个试剂空白，以检查试剂的适用性。

测定总氮时也必须用无氨水配制各种试剂，且各种酸类及酸溶液必须及时盖紧，防止氨气进入。

镉柱起还原作用，其质量的好坏对分析影响较大，因此，在 HJ□□□《水质 总氮的测定 连续流动分析法》（制订中）标准方法资料性附录 B 编制了镉粒的活化和填充，在质量控

制和质量保证一节编制了进行镉柱还原能力检验的内容。本方法中可参照该标准附录 B 进行镉粒的活化和填充，参照该标准相关章节进行镉柱还原能力的检验。

## 5.5 仪器和设备

5.5.1 采用流动注射分析仪（配置总氮化学反应模块）。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。根据需要，可配置自动稀释器

(1) 自动进样器：由取样针和样品盘构成。

(2) 化学分析单元又称分析模块、通道，主要部件有：

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 有多个通道，可同时将试剂和试样从进样器输送到阀。泵管根据不同溶液选用聚氯乙烯或氟橡胶材质。

注入阀 阀体上装有采样环，通过采样环的长度控制采样体积。

反应管路 包括 0.5mm 至 0.8mm 内径的传输管，连接头和具有化学惰性的 T 型接头等。

预处理盒 高温加热区、数字式加热控制器和含 UV-254 灯。

(3) 光度检测器 带有 10mm 光程的流通池、540nm 的滤光片。

(4) 数据处理单元 光电信号转换器、计算机和打印机。

5.5.2 流动分析仪的蠕动泵转速、泵管管径、加热温度等可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

(1) GB11894-89 中对水中总氮的定义指：可溶性和悬浮颗粒中的含氮量。当水中悬浮颗粒物较多时，根据实验悬浮物浓度大于 40~100mg/L 时，会对分析测定有影响。

影响之一是重力沉淀现象。据有关资料，当颗粒物粒径大于 10 $\mu$ m 时，即会发生重力沉淀，当颗粒物没有完全进入紫外消解单元，总氮分析结果会偏低，取样前应充分摇匀样品。

影响之二是悬浮颗粒物的粒径过大，易堵塞仪器管路，使仪器不能正常工作。经长期使用发现当水样中悬浮颗粒物的粒径大于仪器管路最小内径的 $\frac{1}{2}$ 时就容易堵塞，仪器管路最小内径一般有 0.5mm，因此样品中悬浮物的粒径不应超过 0.25mm。粒径过大还会影响消解率，由于在线消解采用的是紫外消解，消解效率一般在 95%左右，消解效果略小于手工高压消解，因此可通过均质机减小颗粒物的大小，以获得具有代表性的试样来减少这种误差。

(2) 水样 pH 值对测定的影响：此方法对水样的最佳 pH 范围是 2<pH<12，当 pH<2 时对测定产生负干扰，当 pH>12 时对测定产生正干扰。因此，经加酸固定的水样在分析前需

调 pH 至中性。

(3) 由于分析系统若有气泡会干扰测定，因此除标准溶液外，全部溶液（包括用于配制标准溶液的水）须除气，除气方法是：

1、用氮气吹洗，使用140KPa的氮气通过氮除气管除气1min。2、超声脱气，为避免除泡管有可能造成试剂之间的交叉污染而影响测定结果，可采用超声波除气，将配制好的试剂一并放入超声波清洗器中，集中除泡30 min。

## 5.7 分析步骤

本标准按照 HJ/T168 的要求确定分析步骤，一般包括仪器调试、校准、测定和空白试验。

### 5.7.1 仪器的调试

安装分析系统，按仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器的调试。按仪器规定的顺序开机后，所有试剂管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。等基线走稳后（约 15 分钟），系统开始泵入试剂，等基线再次走稳后，开始校准和水样测试。

### 5.7.2 校准

#### (1) 标准系列的制备

在一组 100mL 容量瓶中，分别移取适量的总氮标准溶液，用水稀释至标线并混匀，制备 8 个浓度点的标准系列。总氮质量浓度分别为：0.00 mg/L、0.20mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、4.00mg/L、6.00mg/L、8.00mg/L、10.0mg/L。

#### (2) 初始校准曲线的绘制

取约 10ml 标准系列溶液，分别置于样品杯中，由进样器按程序依次取样，得到不同浓度总氮的信号值（峰面积）。以测定信号值（峰面积）Y 为纵坐标，对应的总氮质量浓度 X（以 N 计）为横坐标，绘制校准曲线。见表 2。

表 2 总氮空白值测定及校准曲线的绘制

| 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 | 0.20 | 0.40 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 8.00 | 10.00 |
|     | 峰面积 (V.S) | 1.46                                                                                                                            | 1.44 | 1.48 | 2.42 | 3.26 | 5.85 | 10.3 | 18.9 | 35.4 | 42.8  |
|     | 标准曲线      | $\gamma = 0.9999 \quad \text{conc} = 0.000534 * \text{Area}^2 + 0.217 \text{Area} - 0.312 \quad (y = -0.039x^2 + 4.53x + 1.44)$ |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 第二天 | 含量 (mg/L) | 0.00                                                                                                                            | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 8.00 | 10.00 |
|     | 峰面积 (V.S) | 1.47                                                                                                                            | 1.48 | 1.45 | 2.46 | 3.43 | 5.76 | 9.81 | 18.4 | 34.7 | 42.0  |
|     | 标准曲线      | $\gamma = 0.9998 \quad \text{conc} = 0.000399 * \text{Area}^2 + 0.229 \text{Area} - 0.343 \quad (y = -0.027x^2 + 4.33x + 1.51)$ |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 第三  | 含量 (mg/L) | 0.00                                                                                                                            | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 8.00 | 10.00 |

|     |               |                                                                                                                               |                   |                    |                    |                    |       |       |       |        |        |
|-----|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 天   | 峰面积 (V.S)     | 1.61                                                                                                                          | 1.60              | 1.48               | 2.56               | 3.58               | 6.24  | 10.8  | 19.6  | 37.4   | 45.2   |
|     | 标准曲线          | $\gamma = 9998 \quad \text{conc} = 0.000355 * \text{Area}^2 + 0.212 \text{Area} - 0.333 \quad (y = -0.030x^2 + 4.68x + 1.58)$ |                   |                    |                    |                    |       |       |       |        |        |
| 第四天 | 含量 (mg/L)     | 0.00                                                                                                                          | 0.00              | 0.00               | 0.20               | 0.40               | 1.00  | 2.00  | 4.00  | 8.00   | 10.00  |
|     | 峰面积 (V.S)     | 1.44                                                                                                                          | 1.46              | 1.42               | 2.36               | 3.22               | 6.04  | 10.4  | 19.5  | 36.4   | 44.8   |
|     | 标准曲线          | $\gamma = 9999 \quad \text{conc} = 0.000317 * \text{Area}^2 + 0.216 \text{Area} - 0.306 \quad (y = -0.026x^2 + 4.59x + 1.42)$ |                   |                    |                    |                    |       |       |       |        |        |
| 第五天 | 含量 (mg/L)     | 0.00                                                                                                                          | 0.00              | 0.00               | 0.20               | 0.40               | 1.00  | 2.00  | 4.00  | 8.00   | 10.00  |
|     | 峰面积 (V.S)     | 1.48                                                                                                                          | 1.45              | 1.42               | 2.60               | 3.53               | 6.12  | 10.6  | 19.6  | 36.9   | 44.6   |
|     | 标准曲线          | $\gamma = 9999 \quad \text{conc} = 0.000440 * \text{Area}^2 + 0.211 \text{Area} - 0.320 \quad (y = -0.036x^2 + 4.68x + 1.53)$ |                   |                    |                    |                    |       |       |       |        |        |
|     |               | 第一天<br>(2009.4.8)                                                                                                             | 第二天<br>(2009.4.9) | 第三天<br>(2009.4.10) | 第四天<br>(2009.4.11) | 第五天<br>(2009.4.12) |       |       |       |        |        |
|     | 空白测定结果 (mg/L) | 0.006                                                                                                                         | 0.002             | -0.006             | -0.003             | 0.009              | 0.007 | 0.006 | 0.010 | -0.007 | -0.013 |

### 5.7.3 测定和空白试验

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，而采用带 2 个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 试样进行测定，记录测定信号值（峰面积）。同样，用约 10ml 实验用水代替试样，按照试样测定的步骤进行空白样品测定。

### 5.7.4 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，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 3

表 3 总氮检出限测定

| 平行号 | 试样 (0.100mg/L) |
|-----|----------------|
| 1   | 0.140          |
| 2   | 0.130          |
| 3   | 0.133          |
| 4   | 0.137          |
| 5   | 0.137          |
| 6   | 0.131          |
| 7   | 0.126          |

|                      |        |
|----------------------|--------|
| 平均值 $\bar{x}$ (mg/L) | 0.133  |
| 标准偏差 $S$ (mg/L)      | 0.0049 |
| $t$ 值                | 3.143  |
| 检出限 (mg/L)           | 0.015  |
| 测定下限 (mg/L)          | 0.060  |

### 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。

方法编制单位实验室内精密度测定见表 4。

表 4 精密度测定

| 平行号                  |   | 试样               |                  |                  |
|----------------------|---|------------------|------------------|------------------|
|                      |   | 浓度 1 (0.100mg/L) | 浓度 2 (0.200mg/L) | 浓度 3 (0.250mg/L) |
| 测定结果<br>(mg/L)       | 1 | 0.130            | 0.221            | 0.258            |
|                      | 2 | 0.133            | 0.221            | 0.261            |
|                      | 3 | 0.137            | 0.211            | 0.260            |
|                      | 4 | 0.137            | 0.207            | 0.267            |
|                      | 5 | 0.131            | 0.200            | 0.262            |
|                      | 6 | 0.126            | 0.221            | 0.269            |
| 平均值 $\bar{x}$ (mg/L) |   | 0.132            | 0.214            | 0.263            |
| 标准偏差 $S$ (单位)        |   | 0.0043           | 0.0089           | 0.0043           |
| 相对标准偏差 (%)           |   | 3.26             | 4.16             | 1.63             |

方法编制单位实验室内准确度测定见表 5、表 6。

表 5 国家有证标准物质的测定

| 平行号                    |   | 标准物质                     |                          |                            |
|------------------------|---|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
|                        |   | 标准物质 1                   | 标准物质 2                   | 标准物质 3                     |
| 测定结果<br>(mg/L)         | 1 | 1.17                     | 2.99                     | 0.467                      |
|                        | 2 | 1.16                     | 2.99                     | 0.487                      |
|                        | 3 | 1.15                     | 2.96                     | 0.480                      |
|                        | 4 | 1.15                     | 3.00                     | 0.479                      |
|                        | 5 | 1.13                     | 2.98                     | 0.477                      |
|                        | 6 | 1.14                     | 2.97                     | 0.494                      |
| 平均值 $\bar{x}$ (mg/L)   |   | 1.15                     | 2.98                     | 0.481                      |
| 标准物质浓度 $\mu$<br>(mg/L) |   | 1.22±0.09<br>(编号 203218) | 2.99±0.16<br>(编号 203219) | 0.505±0.062<br>(编号 203220) |
| 相对误差 $RE\%$            |   | -5.74                    | -0.33                    | -4.75                      |

表 6 总氮实际样品测定

| 平行号            |   | 实际样品      |      |           |      |          |      |
|----------------|---|-----------|------|-----------|------|----------|------|
|                |   | 样品 1 工业废水 |      | 样品 2 生活污水 |      | 样品 3 地表水 |      |
|                |   | 样品        | 加标样品 | 样品        | 加标样品 | 样品       | 加标样品 |
| 测定结果<br>(mg/L) | 1 | 3.00      | 7.16 | 3.53      | 7.53 | 2.08     | 4.27 |
|                | 2 | 2.95      | 7.17 | 3.53      | 7.43 | 2.04     | 4.28 |
|                | 3 | 2.87      | 7.04 | 3.50      | 7.40 | 2.14     | 4.25 |
|                | 4 | 2.94      | 7.18 | 3.62      | 7.35 | 2.05     | 4.24 |
|                | 5 | 3.03      | 7.40 | 3.59      | 7.73 | 2.10     | 4.12 |
|                | 6 | 2.83      | 7.21 | 3.74      | 7.66 | 2.05     | 4.25 |

|                                 |       |      |      |      |       |      |
|---------------------------------|-------|------|------|------|-------|------|
| 平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ ,mg/L | 2.94  | 7.19 | 3.58 | 7.52 | 2.08  | 4.24 |
| 加标量 mg/L                        | 4.00  |      | 4.00 |      | 2.00  |      |
| 加标回收率 $P\%$                     | 106.2 |      | 98.5 |      | 108.0 |      |

### 5.7.6 方法比对

选择地表水、生活污水、工业废水等不同类型的水样，采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法和流动注射分析法进行测试，测试结果见表 7。剔除悬浮固体较多的造纸废水和化工废水两组比对样，经 t 检验，流动注射分析法与碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法水样的总氮测定结果无明显差异。（ $t_{0.05(11)}=2.20$ ,  $t=1.94 < t_{0.05(11)}$ ）。比对实验证明，样品悬浮固体多少，对测定结果影响较大。

表 7 与国标方法比对测试数据

| 样品           | 流动注射法<br>mg/L | 碱性过硫酸钾消解紫外<br>分光光度法 mg/L | 相对误差 (%) |
|--------------|---------------|--------------------------|----------|
| 造纸废水（悬浮固体较多） | 12.8          | 16.3                     | -21.5    |
| 造纸废水（悬浮固体少）  | 5.08          | 5.32                     | -4.5     |
| 印染废水（悬浮固体较多） | 10.5          | 12.2                     | -13.9    |
| 印染废水（悬浮固体少）  | 6.84          | 7.12                     | -3.9     |
| 化工废水（悬浮固体较多） | 16.7          | 20.1                     | -16.9    |
| 化工废水（悬浮固体少）  | 9.74          | 9.16                     | 6.3      |
| 酒厂废水（悬浮固体较多） | 30.5          | 34.7                     | -12.1    |
| 酒厂废水（悬浮固体少）  | 12.6          | 12.9                     | -2.3     |
| 生活废水（悬浮固体较多） | 19.5          | 22.1                     | -11.8    |
| 生活废水（悬浮固体少）  | 6.52          | 6.79                     | -4.0     |
| 地表水（悬浮固体较多）  | 3.48          | 3.83                     | -9.1     |
| 地表水（悬浮固体少）   | 1.45          | 1.52                     | -4.6     |

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消解。

### 5.8 结果计算与表示

本标准方法采用校准曲线法来定量水样中的总氮的浓度。由于流动分析仪测量信号值和水样中的总氮（以 N 计，mg/L）浓度一一对应关系可以是一次线性关系，也可以是二次线性关系。因此本标准未将校准曲线公式固定表达，仅提出若水样中的总氮浓度在曲线范围内，根据总氮的测定信号值（峰面积）在校准曲线上直接计算出试样浓度，若水样中的总氮浓度超出曲线范围，则稀释的水样总氮浓度的计算按照公式  $\rho = \rho_1 \times f$  进行计算。其中， $\rho$  为样品中总氮的浓度， $\rho_1$  为校准曲线计算出的总氮浓度， $f$  为稀释比。

计算结果表示为，当样品含量小于 1.00mg/L 时，结果保留到小数点后第三位；大于或等于 1.00mg/L，结果保留三位有效数字。



## 5.9 质量控制和质量保证

### 5.9.1 空白试验

每批样品应至少做一个空白样,用无氨水代替水样,按与样品完全相同的方法进行测试,要求空白值不得超过方法检出限。若超出,则说明实验室环境、试剂、容器等被污染,应查明原因,采取纠正措施后,方可继续分析样品。

### 5.9.2 漂移检查

采用校准曲线的一个浓度点(一般采用中间浓度点),每分析 10 个样品做一次漂移检查,其测定值与标准值的相对偏差应小于 5%,否则,则应重置校准曲线,再进行样品分析。

### 5.9.3 相关性检验、精密度控制、准确度控制

#### (1) 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

#### (2) 精密度控制

每批样品分析应做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。

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。

#### (3) 准确度控制

采用有证标准物质或质控样品作为准确度控制手段。每批样品应至少带有一个已知浓度的质控样品,实验室自行配制的质控样品测试结果应控制在其标准值的90%~110%,有证标准物质测试结果应控制在其保证值的95%~105%。实验室自行配制的质控样品测定结果应注意与有证标准物质测定结果进行比对。

每批样品应至少做10%的加标回收分析,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。

### 5.9.4 紫外消解效率检验(必要时进行)

应该定时测量非硝酸盐标准溶液(尿素、氨基乙酸或尼古丁酸等)以验证方法的消解效率。当消解条件变差时其回收率会下降。用氨基乙酸的回收率检查为例,检查紫外消解是否工作正常。

先用校准标准溶液校准系统,然后平行分析测定氮含量相同、 $\rho(N) = 5.0\text{mg/L}$ 的氨基

乙酸溶液与硝酸钾溶液Ⅲ。测定的回收率应大于 95%。回收率计算公式： $\frac{m}{n} * 100\%$ 。

其中，m 表示氨基乙酸溶液的测定结果；n 表示硝酸钾溶液Ⅲ的测定结果。

#### 5.9.5 镉柱还原能力检验（必要时进行）

测试中关闭紫外灯，并用水代替消解试剂。按照与样品测定相同方式，分别测量氮含量相同的、 $\rho(N)=10.0\text{mg/L}$  的亚硝酸钾溶液和硝酸钾溶液Ⅱ。如果两个测定结果相差 10% 以上，则需更换镉柱。

### 5.10 注意事项

5.10.1 消解溶液和四硼酸钠缓冲溶液在配制过程中，可温热溶液（45℃左右）以加快试剂溶解。若过硫酸盐的总氮含量大于0.005%时，须进行提纯后使用，提纯方法见《水质 总氮的测定 连续流动分析法》（HJ□□□）的附录A。

5.10.2 氯化铵试剂若含有氮污染，在系统走基线，将镉柱切换为在线状态时，基线会明显提高，应立即更换该氯化铵试剂。

5.10.3 为减少分析流路的气泡，标准液除外的全部溶液都必须用氦气或超声波除气。可采用 140KPa 的氦气在溶液中鼓泡 1 分钟，或用超声波仪脱气 0.5 小时。

5.10.4 为减小基线的噪声，试剂应保持澄清，必要时试剂应过滤。

5.10.5 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。

5.10.6 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，分析过程中室温应保持稳定最好保持 20℃ 以上。消解溶液在 20℃ 以下环境温度时，溶质会析出，其晶体若被吸入易堵塞管路，其溶液在试剂管上也易结晶。

5.10.7 正常情况下，镉柱的颜色应该是黑色或深灰色，当镉柱颜色变银灰色或发现有白色沉淀物时，需按 5.9.5 进行镉柱还原能力检验。

## 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、有丰富实践经验的具有实验室资质的单位进行验证工作。

参与方法验证的实验室有北京市环境保护监测中心、南通市环境监测中心站、江苏省海洋水产研究所、苏州市自来水公司水质检测中心、镇江市环境监测中心站组成，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 的规定，组织有资质的实验室进行验证。

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 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（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 的要求完成方法验证报告。

(3) 《方法验证报告》见附件。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 标准实施建议

本标准规定的流动注射分析分光光度法（流动注射与分光光度法连用），更适用于大批量样品的总氮分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，可选择性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总氮的水质分析又多了一种选择，对于总氮的流动注射分析分光光度法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[J],现代科学仪器,1999,（1-2）：24。

- (3) 李建民等, 流动注射分析仪及总氮的流动注射分析法简介[J], 人民珠江, 2006, (6): 66-67。
- (4) 马海丽等, 流动注射法在线测定水中的总氮[J], 化学分析计量, 2006, 15 (1): 41-42。
- (5) 王慧丽, 磺胺 / NEDD流动分析法测定水中总氮[J], 中国测试技术, 2007, 33(3): 131-132。
- (6) 付艳慧等, 流动注射法测定地表水中的总氮[J], 江苏环境科技, 2007, 20 (S2): 83-84。
- (7) 苏苓等, 微波消解 / 流动注射光度法在线测定水中的总氮, 中国给水排水, 2007, 23 (4): 76-78。
- (8) 莫庆眉等, 硫酸浓度对流动注射仪测定总氮的影响, 化工技术与开发, 2007, 36 (9): 32-34。
- (9) 谭赞华等, 在线镉柱还原 流动注射分析法测定水中总氮[J], 环境, 2008, S1: 88。
- (10) 邹琳等, 高压消解 / 流动注射光度法同时测定水中总氮与总磷[J], 中国给水排水, 2009, 25 (22): 93-97。
- (11) 尤小娟等, 流动注射方法 (FIA) 在线测定总氮[J], 环境研究与监测, 2009, 22 (2): 37-38。
- (12) NEN6643 Water-Determination of nitrogen content after UV destruction by continuous flow analysis (CFA) and spectrophotometric detection。
- (13) ISO 29441 Water quality - Determination of total nitrogen after UV digestion - Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (DRAFT)。
- (14) GB11894-89 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[s]。
- (15) 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。
- (16) HJ/T199-2005 水质总氮的测定 气相分子吸收光谱法。
- (17) 美国环保局, 水和废水检测的标准方法, EPA 600/R-93-100, 1993年3月出版, 方法353.2。
- (18) 美国环保局, 水和废水检测的标准方法, EPA 600/R-93-100, 1993年3月出版, 方法351.1。
- (19) 美国环保局, 水和废水检测的标准方法, EPA 600/R-93-100, 1993年3月出版, 方法351.2。
- (20) QuikChem 方法 10-107-04-3-P 流动注射方法测定水中总氮。
- (21) QuikChem 方法 10-107-04-3-C 流动注射方法测定水中总氮。

附一：

# 方法验证报告

方法名称：水质 总氮的测定 流动注射分析-分光光度法

项目主编单位：苏州市环境监测中心站

验证单位：北京市环境保护监测中心、南通市环境监测中心站、江苏省海洋水产研究所、苏州市自来水公司水质检测中心和镇江市环境监测中心站

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）张敏（工程师）

报告日期：2010 年 2 月 18 日

# 1 原始测试数据

## 1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

| 验证实验室          | 实验室号 | 姓名  | 职称    | 验证方法名称             |
|----------------|------|-----|-------|--------------------|
| 北京市环境保护监测中心    | 1    | 华蕾  | 高级工程师 | 水质总氮的测定流动注射分析分光光度法 |
|                |      | 栾晓佳 | 助理工程师 |                    |
| 南通市环境监测中心站     | 2    | 李莉  | 工程师   |                    |
|                |      | 应新梅 | 助理工程师 |                    |
| 江苏省海洋水产研究所     | 3    | 万夕和 | 副研究员  |                    |
|                |      | 钟非  | 助理研究员 |                    |
| 苏州市自来水公司水质检测中心 | 4    | 徐益  | 工程师   |                    |
|                |      | 赵辰  | 助理工程师 |                    |
| 镇江市环境监测中心站     | 5    | 黄晶  | 助理工程师 |                    |

附表 2 使用仪器情况登记表

| 验证实验室          | 仪器名称     | 规格型号   | 性能状况 |
|----------------|----------|--------|------|
| 北京市环境保护监测中心    | 全自动离子分析仪 | QC8500 | 正常   |
| 南通市环境监测中心站     | 全自动离子分析仪 | QC8000 | 正常   |
| 江苏省海洋水产研究所     | 流动注射分析仪  | QC8500 | 正常   |
| 苏州市自来水公司水质检测中心 | 流动注射分析仪  | QC8500 | 正常   |
| 镇江市环境监测中心站     | 流动注射分析仪  | QC8000 | 正常   |

## 1.2 方法检出限、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（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    | 0.110 | 0.094 | 0.107 | 0.117 | 0.123 | 0.108 | 0.117 | 0.111       | 0.009  | 0.028 | 0.112 |
| 2    | 0.099 | 0.100 | 0.101 | 0.100 | 0.100 | 0.102 | 0.101 | 0.100       | 0.0010 | 0.003 | 0.012 |
| 3    | 0.105 | 0.106 | 0.104 | 0.103 | 0.101 | 0.104 | 0.103 | 0.104       | 0.0016 | 0.005 | 0.020 |
| 4    | 0.094 | 0.104 | 0.102 | 0.109 | 0.112 | 0.107 | 0.109 | 0.105       | 0.0059 | 0.019 | 0.076 |
| 5    | 0.098 | 0.104 | 0.103 | 0.102 | 0.089 | 0.086 | 0.093 | 0.096       | 0.007  | 0.022 | 0.088 |

## 1.3 方法精密度测试数据

5家验证单位在不同标准溶液浓度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（0.100mg/L 原始数据）

单位：mg/L

| 实验室号 | 测定值   |       |       |       |       |       |       | $\bar{x}_i$ | $S_i$ | $RSD_i$ (%) |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------------|
|      | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ | $x_5$ | $x_6$ | $x_7$ |             |       |             |
| 1    | 0.110 | 0.094 | 0.107 | 0.117 | 0.123 | 0.108 | 0.110 | 0.010       | 9.09  |             |
| 2    | 0.099 | 0.100 | 0.101 | 0.100 | 0.100 | 0.102 | 0.100 | 0.001       | 1.00  |             |
| 3    | 0.105 | 0.106 | 0.104 | 0.103 | 0.101 | 0.104 | 0.104 | 0.002       | 1.63  |             |
| 4    | 0.104 | 0.102 | 0.109 | 0.112 | 0.107 | 0.094 | 0.105 | 0.006       | 5.97  |             |
| 5    | 0.098 | 0.104 | 0.103 | 0.102 | 0.089 | 0.093 | 0.098 | 0.006       | 6.12  |             |

附表 5 精密度测试数据汇总表 (0.200mg/L 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    | 0.203 | 0.207 | 0.196 | 0.211 | 0.187 | 0.180 | 0.197       | 0.012 | 6.09        |
| 2    | 0.199 | 0.196 | 0.199 | 0.198 | 0.198 | 0.199 | 0.198       | 0.001 | 0.61        |
| 3    | 0.197 | 0.201 | 0.200 | 0.205 | 0.203 | 0.199 | 0.201       | 0.003 | 1.44        |
| 4    | 0.203 | 0.198 | 0.202 | 0.215 | 0.210 | 0.208 | 0.206       | 0.006 | 2.99        |
| 5    | 0.203 | 0.188 | 0.187 | 0.174 | 0.174 | 0.176 | 0.184       | 0.011 | 5.98        |

附表 6 精密度测试数据汇总表 (0.250mg/L 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    | 0.249 | 0.249 | 0.261 | 0.262 | 0.249 | 0.246 | 0.253       | 0.007 | 2.77        |
| 2    | 0.252 | 0.250 | 0.253 | 0.254 | 0.250 | 0.251 | 0.252       | 0.002 | 0.63        |
| 3    | 0.251 | 0.252 | 0.250 | 0.254 | 0.249 | 0.252 | 0.251       | 0.002 | 0.72        |
| 4    | 0.248 | 0.263 | 0.258 | 0.264 | 0.256 | 0.255 | 0.257       | 0.006 | 2.27        |
| 5    | 0.258 | 0.247 | 0.252 | 0.225 | 0.223 | 0.221 | 0.238       | 0.016 | 6.72        |

## 1.4 方法准确度测试数据

5家验证单位对3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、附表9。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(加标量为样品含量的0.5~2倍,但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值)。每份平行测定6次。测试数据分别见附表10、附表11、附表12。

附表 7 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

| 实验室号 | 测定值   |       |       |       |       |       |             |          |                                     |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|----------|-------------------------------------|
|      | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ | $x_5$ | $x_6$ | $\bar{x}_i$ | $RE_i$ % | 有证标准物质 $\mu \pm$ 范围                 |
| 1    | 0.505 | 0.488 | 0.512 | 0.509 | 0.477 | 0.470 | 0.494       | -2.18    | 0.505 $\pm$ 0.062<br>(编号<br>203220) |
| 2    | 0.546 | 0.544 | 0.542 | 0.551 | 0.549 | 0.553 | 0.547       | 8.32     |                                     |
| 3    | 0.507 | 0.510 | 0.504 | 0.507 | 0.503 | 0.509 | 0.507       | 0.39     |                                     |
| 4    | 0.512 | 0.527 | 0.524 | 0.504 | 0.509 | 0.489 | 0.511       | 1.19     |                                     |
| 5    | 0.543 | 0.532 | 0.451 | 0.453 | 0.456 | 0.454 | 0.482       | -4.55    |                                     |

附表 8 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

| 实验室号 | 测定值   |       |       |       |       |       |             |          |                        |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|----------|------------------------|
|      | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ | $x_5$ | $x_6$ | $\bar{x}_i$ | $RE_i$ % | 有证标准物质 $\mu \pm$ 范围    |
| 1    | 1.25  | 1.22  | 1.21  | 1.21  | 1.22  | 1.21  | 1.22        | 0.00     | 1.22 $\pm$ 0.09<br>(编号 |
| 2    | 1.20  | 1.20  | 0.22  | 1.22  | 1.22  | 1.18  | 1.21        | -0.82    |                        |

|   |      |      |      |      |      |      |      |       |         |
|---|------|------|------|------|------|------|------|-------|---------|
| 3 | 1.24 | 1.21 | 1.24 | 1.22 | 1.25 | 1.21 | 1.23 | 0.82  | 203218) |
| 4 | 1.21 | 1.21 | 1.21 | 1.19 | 1.23 | 1.21 | 1.21 | -0.82 |         |
| 5 | 1.15 | 1.22 | 1.30 | 1.21 | 1.23 | 1.22 | 1.22 | 0.00  |         |

附表 9 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<br>(编号 200538) |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|----------|------------------------------------|
|      | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ | $x_5$ | $x_6$ | $\bar{x}_i$ | $RE_i\%$ |                                    |
| 1    | 2.91  | 2.89  | 2.88  | 2.91  | 2.90  | 2.90  | 2.90        | -3.01    | 2.99 ± 0.16<br>(编号 200538)         |
| 2    | 3.02  | 3.00  | 2.96  | 3.02  | 2.98  | 3.08  | 3.01        | 0.67     |                                    |
| 3    | 3.00  | 3.00  | 2.99  | 3.01  | 2.98  | 3.02  | 3.00        | 0.33     |                                    |
| 4    | 2.99  | 3.06  | 3.01  | 3.00  | 3.02  | 2.98  | 3.01        | 0.67     |                                    |
| 5    | 2.84  | 2.90  | 2.90  | 2.92  | 2.98  | 2.94  | 2.91        | -2.68    |                                    |

附表 10 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     | $\bar{x}_i$ | $\bar{y}_i$ | $\mu$ | $P_i\%$ |
| 1    | 样品   | 1.29  | 1.28  | 1.29  | 1.28  | 1.26  | 1.28  | 1.28        | /           | 2.00  | 107.5   |
|      | 加标样品 | 3.45  | 3.42  | 3.45  | 3.42  | 3.41  | 3.42  | /           | 3.43        |       |         |
| 2    | 样品   | 0.252 | 0.250 | 0.253 | 0.254 | 0.250 | 0.251 | 0.252       | /           | 0.250 | 102.8   |
|      | 加标样品 | 0.508 | 0.509 | 0.513 | 0.509 | 0.511 | 0.503 | /           | 0.509       |       |         |
| 3    | 样品   | 0.276 | 0.271 | 0.270 | 0.277 | 0.275 | 0.278 | 0.275       | /           | 0.200 | 100.5   |
|      | 加标样品 | 0.475 | 0.481 | 0.475 | 0.472 | 0.473 | 0.479 | /           | 0.476       |       |         |
| 4    | 样品   | 0.449 | 0.456 | 0.455 | 0.452 | 0.464 | 0.461 | 0.456       | /           | 1.22* | 102.8   |
|      | 加标样品 | 1.68  | 1.70  | 1.72  | 1.71  | 1.70  | 1.73  | /           | 1.71        |       |         |
| 5    | 样品   | 0.706 | 0.709 | 0.710 | 0.686 | 0.691 | 0.689 | 0.698       | /           | 0.40  | 98.0    |
|      | 加标样品 | 1.12  | 1.13  | 1.13  | 1.06  | 1.06  | 1.05  | /           | 1.09        |       |         |

注: \*4 号实验室加标样品均采用有证标样进行加标。

附表 11 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     | $\bar{x}_i$ | $\bar{y}_i$ | $\mu$ | $P_i\%$ |
| 1    | 样品   | 3.43  | 3.46  | 3.44  | 3.47  | 3.41  | 3.46  | 3.44        | /           | 3.00  | 102.7   |
|      | 加标样品 | 6.59  | 6.55  | 6.49  | 6.46  | 6.49  | 6.55  | /           | 6.52        |       |         |
| 2    | 样品   | 0.519 | 0.522 | 0.535 | 0.531 | 0.542 | 0.540 | 0.532       | /           | 0.700 | 98.3    |
|      | 加标样品 | 1.24  | 1.22  | 1.20  | 1.20  | 1.23  | 1.24  | /           | 1.22        |       |         |
| 3    | 样品   | 0.575 | 0.576 | 0.578 | 0.574 | 0.580 | 0.578 | 0.577       | /           | 0.60  | 100.5   |
|      | 加标样品 | 1.17  | 1.18  | 1.17  | 1.19  | 1.18  | 1.18  | /           | 1.18        |       |         |
| 4    | 样品   | 0.544 | 0.564 | 0.558 | 0.537 | 0.558 | 0.559 | 0.553       | /           | 1.01* | 94.8    |
|      | 加标样品 | 1.49  | 0.53  | 0.55  | 0.50  | 1.51  | 1.49  | /           | 1.51        |       |         |
| 5    | 样品   | 0.999 | 1.00  | 1.01  | 0.959 | 0.963 | 0.958 | 0.982       | /           | 0.40  | 92.0    |
|      | 加标样品 | 1.37  | 1.36  | 1.36  | 1.32  | 1.33  | 1.34  | /           | 1.35        |       |         |

注: \*4 号实验室加标样品均采用有证标样进行加标。



附表 12 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     | $\bar{x}_i$ | $\bar{y}_i$ | $\mu$      | $P_i\%$ |
| 1    | 样品   | 5.32  | 5.37  | 5.41  | 5.28  | 5.34  | 5.33  | 5.34        | /           | 2.50       | 91.2    |
|      | 加标样品 | 7.59  | 7.67  | 7.64  | 7.58  | 7.67  | 7.57  | /           | 7.62        |            |         |
| 2    | 样品   | 1.17  | 1.25  | 1.25  | 1.27  | 1.24  | 1.15  | 1.22        | /           | 1.00       | 91.0    |
|      | 加标样品 | 2.12  | 2.15  | 2.12  | 2.14  | 2.12  | 2.11  | /           | 2.13        |            |         |
| 3    | 样品   | 1.01  | 1.02  | 1.03  | 1.00  | 1.05  | 1.04  | 1.03        | /           | 1.00       | 101.0   |
|      | 加标样品 | 2.03  | 2.04  | 2.03  | 2.02  | 2.04  | 2.05  | /           | 2.04        |            |         |
| 4    | 样品   | 0.662 | 0.683 | 0.661 | 0.671 | 0.670 | 0.682 | 0.672       | /           | 1.495<br>* | 98.2    |
|      | 加标样品 | 2.09  | 2.17  | 2.17  | 2.13  | 2.13  | 2.18  | /           | 2.14        |            |         |
| 5    | 样品   | 1.60  | 1.59  | 1.63  | 1.61  | 1.61  | 1.61  | 1.61        | /           | 0.40       | 90.0    |
|      | 加标样品 | 1.94  | 1.95  | 2.01  | 1.96  | 1.98  | 1.99  | /           | 1.97        |            |         |

注: 4 号实验室加标样品均采用有证标样进行加标。

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检测限、测定下限汇总

附表 13 方法检出限、测定下限汇总表

| 实验室号 | 试样 mg/L |       |
|------|---------|-------|
|      | 检出限     | 测定下限  |
| 1    | 0.028   | 0.112 |
| 2    | 0.003   | 0.012 |
| 3    | 0.005   | 0.020 |
| 4    | 0.019   | 0.076 |
| 5    | 0.022   | 0.088 |

结论: 5 家实验室验证结果表明, 本标准的检出限为 0.03 mg/L, 测定下限为 0.12 mg/L。

### 2.2 方法精密度数据汇总

附表 14 精密度测试数据汇总表

| 实验室号      | 浓度 1 (0.100mg/L) 1 |       |         | 浓度 2 (0.200mg/L) |       |         | 浓度 3 (0.250mg/L) |       |         |
|-----------|--------------------|-------|---------|------------------|-------|---------|------------------|-------|---------|
|           | $\bar{x}_i$        | $S_i$ | $RSD_i$ | $\bar{x}_i$      | $S_i$ | $RSD_i$ | $\bar{x}_i$      | $S_i$ | $RSD_i$ |
| 1         | 0.110              | 0.010 | 9.09    | 0.197            | 0.012 | 6.09    | 0.253            | 0.007 | 2.77    |
| 2         | 0.100              | 0.001 | 1.00    | 0.198            | 0.001 | 0.61    | 0.252            | 0.002 | 0.63    |
| 3         | 0.104              | 0.002 | 1.63    | 0.201            | 0.003 | 1.44    | 0.251            | 0.002 | 0.72    |
| 4         | 0.105              | 0.006 | 5.97    | 0.206            | 0.006 | 2.99    | 0.257            | 0.006 | 2.27    |
| 5         | 0.098              | 0.006 | 6.12    | 0.184            | 0.011 | 5.98    | 0.238            | 0.016 | 6.72    |
| $\bar{x}$ | 0.103              |       |         | 0.197            |       |         | 0.250            |       |         |
| $S'$      | 0.0047             |       |         | 0.0082           |       |         | 0.0072           |       |         |
| $RSD'$    | 4.52               |       |         | 4.14             |       |         | 2.87             |       |         |
| 重复性限 $r$  | 0.017              |       |         | 0.022            |       |         | 0.023            |       |         |
| 再现性限 $R$  | 0.020              |       |         | 0.011            |       |         | 0.010            |       |         |

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。

## 2.3 方法准确度数据汇总

附表 15 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           |          | 标准物质 3           |          |
|---------------------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
|                     | $\bar{x}_i$ mg/L | $RE_i$ % | $\bar{x}_i$ mg/L | $RE_i$ % | $\bar{x}_i$ mg/L | $RE_i$ % |
| 1                   | 0.494            | -2.18    | 1.22             | 0.00     | 2.90             | -3.01    |
| 2                   | 0.547            | 8.32     | 1.21             | -0.82    | 3.01             | 0.67     |
| 3                   | 0.507            | 0.39     | 1.23             | 0.82     | 3.00             | 0.33     |
| 4                   | 0.511            | 1.19     | 1.21             | -0.82    | 3.01             | 0.67     |
| 5                   | 0.482            | -4.55    | 1.22             | 0.00     | 2.91             | -2.68    |
| $\overline{RE}\%$   | 0.63             |          | -0.16            |          | -0.80            |          |
| $S_{\overline{RE}}$ | 4.85             |          | 0.69             |          | 1.87             |          |

结论：5 家实验室验证结果表明：0.505±0.062mg/L 最终误差 0.63%±9.7%，1.22±0.09mg/L 最终误差-0.16%±1.38%，2.99±0.16mg/L 最终误差-0.80%±3.74%。

附表 16 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                  | 108     | 103     | 91.2    |
| 2                  | 103     | 98.3    | 91.0    |
| 3                  | 101     | 101     | 101     |
| 4                  | 103     | 94.8    | 98.2    |
| 5                  | 98.0    | 92.0    | 90.0    |
| $\overline{P}\%$   | 102     | 97.7    | 94.3    |
| $S_{\overline{P}}$ | 3.51    | 4.30    | 4.98    |

结论：5 家实验室验证结果表明，加标回收率分别为：98.0%~108%、92.0%~103%、90.0%~101%；加标回收率最终值：102%±3.5%、97.7%±4.3%、94.3%±5.0%。加标回收率的结果能够满足测定要求。

## 3 方法验证结论

方法编制单位及 5 家实验室验证结果表明，方法的检出限为 0.030mg/L，测定下限为 0.12mg/L。5 家实验室对总氮质量浓度为 5 家实验室对总氮含量 0.10mg/L、0.20mg/L、0.25mg/L 的统一样品进行了测定：实验室内的相对标准偏差为 1.0%~9.1%，0.61%~6.1% 和 0.63%~6.7%；实验室间的相对标准偏差为 4.5%，4.1%，2.9%；重复性限为：0.017 mg/L，0.022 mg/L，0.023mg/L；再现性限为：0.020mg/L，0.011mg/L，0.010mg/L。方法具有较好的重复性和再现性。

5 家实验室对总氮含量浓度为 0.505±0.062mg/L、1.22mg/L±0.09mg/L、2.99mg/L±0.016

mg/L 的有证标准物质进行测定：相对误差分别为：-4.6%~8.3%，-0.82%~0.82%，-3.0%~0.67%；相对误差最终值：0.63%±9.7%，-0.16%±1.38%，-0.80%±3.74%。

5 家实验室对 3 种实际样品进行加标回收测定，加标回收率分别为：98.0%~108%，92.0%~103%，90.0%~101%；加标回收率最终值：102%±3.5%，97.7%±4.3%，94.3%±5.0%。

方法准确性能够满足测定要求。