

附件2

《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱
法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》

标准编制组

二〇二二年六月

项目名称：水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

项目统一编号：2020-22

项目承担单位：江西省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、

湖北省生态环境监测中心站

编制组主要成员：彭刚华、李晓燕、张振欣、高 明、张慧敏、

曹炳伟、唐晓菲、贺小敏、方鹏飞、游狄杰

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准修订的必要性分析.....	2
2.1	氨氮的理化性质及其对环境的影响.....	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	3
2.3	现行环境监测标准方法存在的问题.....	10
3	国内外相关分析方法研究.....	10
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	10
3.2	国内相关分析方法研究	11
3.3	文献资料研究	14
4	标准修订的基本原则和技术路线.....	15
4.1	标准修订的基本原则	15
4.2	标准修订的技术路线	16
5	方法研究报告.....	16
5.1	方法研究的目标	17
5.2	方法原理	17
5.3	干扰和消除	18
5.4	试剂和材料	21
5.5	仪器和设备	29
5.6	样品	31
5.7	分析步骤	32
5.8	结果计算	34
5.9	方法特性指标	35
5.10	质量保证和质量控制	38
6	方法比对.....	40
6.1	方法比对方案	40
6.2	方法比对过程及结论	41
7	方法验证.....	43
7.1	方法验证方案	43
7.2	方法验证过程与结论	46
8	与开题报告的差异说明.....	47
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	48
10	标准实施建议.....	48
11	参考文献.....	49
	附件一：方法验证报告.....	51

《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法（征求意见稿）》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2020 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2020〕320 号），《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法（修订 HJ/T 195-2005）》列为 2020 年度国家生态环境标准项目之一，项目统一编号为 2020-22。由江西省生态环境监测中心承担该标准的修订工作，安徽省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站作为协作单位参加该标准的修订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2020 年 6 月标准修订任务下达后，江西省生态环境监测中心立即成立标准编制组，标准编制组成员包括多年从事氨氮分析工作的同志和具有丰富的标准制修订工作经验的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2020年6月~2020年11月，标准编制组根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，并对使用气相分子吸收光谱仪的20余家实验室进行调研，确立标准修订的指导思想，制定标准修订的技术路线，并形成了初步的实验方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证，确定标准修订技术路线和修订原则

2021年1月，生态环境部生态环境监测司组织召开了线上标准开题论证会，标准编制组提交了项目的开题论证报告和标准文本草案，并对标准修订目标和技术方案进行了报告。开题论证专家组经质询、讨论，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。同时提出了如下修改意见：①补充有机胺类的干扰和消除方法试验；②样品保存尽可能与其他方法标准保持一致；③用不同类型的污水进行方法验证。

会后，标准编制组根据开题论证专家组意见，组织两次会议讨论，完善了有机胺类的干扰和消除方法试验，以及验证方案。增加三乙胺、聚丙烯酰胺、磺胺的干扰和消除实验，方法验证方案包括三种典型污水实际样品实验。

1.2.4 开展研究工作，组织方法验证

2021 年 2 月~2021 年 4 月，在前期调研分析的基础上，标准编制组根据标准的技术路

线以及开题论证报告的专家意见，进一步开展分析条件实验研究，对仪器分析条件、试剂的配制、样品的保存、干扰与消除等方面进行了深入的研究，明确需要进行修订的内容，进一步完善分析方法标准；根据前期研究的成果，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）开展了方法比对实验，并编写了方法验证方案。

2021年4月~2021年7月，标准编制组按照方法比对方案和方法验证方案，发放统一样品，组织7个有资质的实验室开展了方法验证工作，组织2个协作单位开展方法比对工作，于2021年7月收回了全部的验证报告和比对报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2021年8月~2021年9月，标准编制组形成了《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》标准征求意见稿和标准编制说明。

1.2.6 召开征求意见稿专家研讨会，进一步修改完善标准征求意见稿和编制说明

2021年9月16日，标准编制组组织征求意见稿专家研讨会，专家组对《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》征求意见稿和编制说明进行了质询、讨论，认为标准编制组提供的材料齐全、内容详实完整。同时提出了如下修改意见：①关注氯化铵干燥方式；②重新整理干扰部分，集中阐述，分类描述；③无氨水制备不易操作，建议修改；④完善氨氮的理化性质，补充文献查询情况。

会后，标准编制组根据征求意见稿专家研讨会意见，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2021年12月7日，生态环境部生态环境监测司组织召开了线上征求意见稿技术审查会，标准编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 1、标准编制单位提供的材料齐全、内容较完整；
- 2、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了较为充分的调研；
- 3、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、进一步完善标准文本中干扰和消除章节的描述；
- 2、进一步完善编制说明中实验室空白及其他质控指标确定的依据，细化次溴酸盐氧化剂的加入量、干扰和消除实验的结果说明；
- 3、按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求，对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据征求意见稿专家研讨会意见，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

2 标准修订的必要性分析

2.1 氨氮的理化性质及其对环境的影响

2.1.1 氨氮的理化性质

氨氮（Ammonia-nitrogen）是指水中以游离氨（ NH_3 ）和铵离子（ NH_4^+ ）形式存在的氮，两者的组成比取决于水中 pH 值和水温。pH 值和水温偏高，游离氨的比例较高。

氨氮是水体中的主要耗氧污染物，无氧环境中水中存在的亚硝酸盐可受微生物作用还原为氨，有氧环境中水中氨也可转变成亚硝酸盐，甚至继续转变为硝酸盐。

标准大气压下氨气在水中的溶解度是 49.567 g，铵盐易溶于水。

2.1.2 氨氮的来源

水中氨氮主要来源于：

- （1）生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物。
- （2）氮肥流失后的农用排水。
- （3）钢铁、石化、焦化、合成氨等企业向环境中排放的工业废水。
- （4）含氮的气体粉尘和烟雾、含氮汽车尾气，这些气体中氮溶于水，形成氨氮。

2.1.3 氨氮对环境的影响

（1）对水生物的危害

高含量氨氮不仅危害水体中鱼类等水生动物的健康，还会引发水体富营养化，破坏水体生态系统的平衡。对水生物起危害作用的主要是游离氨，其毒性比铵盐大几十倍，并随碱性的增强而增大。鱼类对水中氨氮比较敏感，有慢性和急性之分。慢性氨氮中毒危害为：摄食降低，生长减慢；组织损伤，降低氧在组织间的输送；鱼和虾均需要与水体进行离子交换（钠、钙等），氨氮过高会增加鳃的通透性，损害鳃的离子交换功能；使水生生物长期处于应激状态，增加动物对疾病的易感性，降低生长速度；降低生殖能力，减少怀卵量，降低卵的存活率，延迟产卵繁殖。急性氨氮中毒危害为：水生生物表现亢奋、在水中丧失平衡、抽搐，严重者甚至死亡。

（2）对人体的危害

氨氮在水体中硝化作用的产物硝酸盐和亚硝酸盐对饮用水有很大危害，长期饮用对身体极为不利。硝酸盐和亚硝酸盐浓度高的饮用水可能对人体造成两种健康危害，一是硝酸盐在胃肠道细菌作用下，可还原成亚硝酸盐，亚硝酸盐可与血红蛋白结合形成高铁血红蛋白，造成缺氧，易诱发高铁血红蛋白症。二是产生亚硝胺致癌。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

标准编制组对现行的各类环境质量和排放标准进行了查阅，主要的标准有：《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中表 1（地表水环境质量标准基本项目标准限值），氨氮限值分五类；《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中表 1（地下水质量常规指标及限值），氨氮限值分五类；《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）中一级标准最高允许排放浓度 15 mg/L，医药原料药、染料、石油化工工业等工业废水二级标准最高允许排放浓度 50 mg/L，其他排污单位二级标准最高允许排放浓度 25 mg/L；《城镇污水处理厂污染物排

放标准》(GB 18918-2002)中一级标准(A标准)最高允许排放浓度 5 mg/L 或 8 mg/L, 一级标准(B标准)最高允许排放浓度 8 mg/L 或 15 mg/L, 二级标准最高允许排放浓度 25 mg/L 或 30 mg/L; 另外, 还有《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544-2008)等工业水污染物排放标准。具体见表 1。

表 1 氨氮的环境质量标准和排放标准

序号	标准名称与标准号	浓度限值 (mg/L)					测试方法
		I类	II类	III类	IV类	V类	
1	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	I类	II类	III类	IV类	V类	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法
		0.15	0.5	1.0	1.5	2.0	
2	《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)	I类	II类	III类	IV类	V类	离子色谱法、 分光光度法
		0.02	0.10	0.50	1.50	1.50	
3	《海水水质标准》(GB 3097-1997) 无机氮(以氮计)	一类	二类	三类	四类		靛酚蓝法、 次溴酸钠氧化法
		0.20	0.30	0.40	0.50		
4	《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)	0.5					纳氏试剂分光光度法、 酚盐分光光度法、 水杨酸分光光度法
5	《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)			一级标准	二级标准		纳氏试剂分光光度法 蒸馏-中和滴定法
		医药原料药、 染料、石油化工工业等		15	50		
		其他排污单位		15	25		
6	《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)	一级标准(A标准)	一级标准(B标准)	二级标准			蒸馏-中和滴定法
		5(8)	8(15)	25(30)			
7	《肉类加工工业水污染物排放标准》(GB 13457-92)	一级标准	二级标准	三级标准			纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法
		15	20~25	/			
8	《航天推进剂水污染物排放标准》(GB 14374-93)	1993年12月1日以前立项		40			纳氏试剂分光光度法
		1993年12月1日以后立项		25			
9	《污水海洋处置工程污染控制标准》(GB 18486-2001)	25					/
10	《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596-2001)	80					纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法
11	《味精工业污染物排放标准》(GB 19431-2004)	2003年12月31日之前建设		70			纳氏试剂分光光度法 蒸馏-中和滴定法
		2004年1月1日		50			

序号	标准名称与标准号	浓度限值 (mg/L)			测试方法	
		起建设				
12	《啤酒工业污染物排放标准》 (GB 19821-2005)	15			纳氏试剂分光光度法 蒸馏-中和滴定法	
13	《医疗机构水污染物排放标准》 (GB 18466-2005)	传染病、结核病 医疗机构	15		纳氏试剂分光光度法 蒸馏-中和滴定法	
		综合医疗机构和 其他医疗机构	15			
14	《皂素工业水污染物排放标准》 (GB 20425-2006)	现有企业(2007 年1月1日至 2008年12月31)	120		蒸馏-中和滴定法	
		新建(2009年1 月1日起)	80			
15	《杂环类农药工业水污染物排放标准》 (GB 21523-2008)	排放限值	10		纳氏试剂分光光度法 蒸馏-中和滴定法	
		特别排放限值	5			
16	《制浆造纸工业水污染物排放标准》 (GB 3544-2008)		制浆 企业	制浆和造纸联 合生产企业	造纸企业	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	12	8	8	
		特别限值	5	5	5	
17	《电镀污染物排放标准》 (GB 21900-2008)	排放限值	15		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法	
		特别限值	8			
18	《羽绒工业水污染物排放标准》 (GB 21901-2008)	排放限值	12		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法	
		特别限值	5			
19	《合成革与人造革工业污染物排放标准》 (GB 21902-2008)	排放限值	8		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法	
		特别限值	3			
20	《发酵类制药工业水污染物排放标准》 (GB 21903-2008)	排放限值	35 (25)		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法	
		特别限值	5			
21	《化学合成类制药工业水污染物排放标准》 (GB 21904-2008)	排放限值	25 (20)		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法	
		特别限值	5			
22	《提取类制药工业水污染物排放标准》	排放限值	15		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法	
		特别限值	5			

序号	标准名称与标准号	浓度限值 (mg/L)			测试方法
	(GB 21905-2008)				蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
23	《中药类制药工业水污染物排放标准》 (GB 219036-2008)	排放限值	8		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		特别限值	5		
24	《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB 219036-2008)	排放限值	10		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		特别限值	5		
25	《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》(GB 21908-2008)	排放限值	10		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		特别限值	5		
26	《制糖工业水污染物排放标准》(GB 21909-2008)	排放限值	10		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		特别限值	5		
27	《淀粉工业水污染物排放标准》(GB 25461-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	15	35	
		特别限值	5	15	
28	《酵母工业水污染物排放标准》(GB 25462-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10	25	
		特别限值	8	10	
29	《油墨工业水污染物排放标准》(GB 25463-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10~15	25	
		特别限值	5	15	
30	《陶瓷工业污染物排放标准》(GB 25464-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	3.0	10	
		特别限值	1.0	3.0	
31	《铝工业污染物排放标准》(GB 25465-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	8.0	25	
		特别限值	5.0	8.0	
32	《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	8	25	
		特别限值	5	8	

序号	标准名称与标准号	浓度限值 (mg/L)		测试方法	
			直接排放		间接排放
33	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 (GB 25467-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	8	20	
		特别限值	5	8	
34	《镁、钛工业污染物排放标准》 (GB 25468-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	15	40	
		特别限值	5.0	8.0	
35	《硝酸工业污染物排放标准》 (GB 26131-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	15	25	
		特别限值	8	10	
36	《硫酸工业污染物排放标准》 (GB 26132-2010)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	8	20	
		特别限值	5	8	
37	《磷肥工业水污染物排放标准》 (GB 15580-2011)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10~15	30	
		特别限值	5~10	15	
38	《稀土工业污染物排放标准》 (GB 26451-2011)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	15	50	
		特别限值	10	25	
39	《钒工业污染物排放标准》 (GB 26452-2011)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10	40	
		特别限值	8	10	
40	《弹药装药行业水污染物排放标准》 (GB 14470.3-2011)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	15	40	
		特别限值	10	15	
41	《汽车维修业水污染物排放标准》 (GB 26877-2011)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10	25	
		特别限值	5	10	
42	《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》 (GB 27631-2011)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10	30	
		特别限值	5	10	
43	《橡胶制品工业污染物排放标准》		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法
		排放限值	5~10	30	

序号	标准名称与标准号	浓度限值 (mg/L)			测试方法
		特别限值	直接排放	间接排放	
	(GB 27632-2011)	特别限值	5	10	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
44	《铁矿采选工业污染物排放标准》 (GB 28661-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	15	30	水杨酸分光光度法
		特别限值	8	15	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
45	《钢铁工业水污染物排放标准》 (GB 13456-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	5	15	水杨酸分光光度法
		特别限值	5	8	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
46	《铁合金工业污染物排放标准》 (GB 28666-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	8	15	水杨酸分光光度法
		特别限值	5	8	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
47	《炼焦化学工业污染物排放标准》 (GB 16171-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	10	25	水杨酸分光光度法
		特别限值	5.0	10	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
48	《纺织染整工业水污染物排放标准》 (GB 4287-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	10 (15)	20 (30)	水杨酸分光光度法
		特别限值	8	10	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
49	《缫丝工业水污染物排放标准》 (GB 28936-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	15	40	水杨酸分光光度法
		特别限值	5	15	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
50	《毛纺工业水污染物排放标准》 (GB 28937-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	10	25	水杨酸分光光度法
		特别限值	8	10	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
51	《麻纺工业水污染物排放标准》 (GB 28938-2012)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	10	25	水杨酸分光光度法
		特别限值	5	10	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
52	《柠檬酸工业水污染物排放标准》 (GB 19430-2013)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	10	30	水杨酸分光光度法
		特别限值	8	10	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
53	《合成氨工业水污染物排放标准》 (GB 13458-2013)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法
		排放限值	25	50	水杨酸分光光度法
		特别限值	15	25	蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法

序号	标准名称与标准号	浓度限值 (mg/L)			测试方法
			直接排放	间接排放	
54	《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(GB 30486-2013)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	15~25	70	
		特别限值	15	25	
55	《电池工业污染物排放标准》(GB 30484-2013)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10	30	
		特别限值	8	10	
56	《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	8.0	/	
		特别限值	5.0	/	
57	《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	8.0	/	
		特别限值	5.0	/	
58	《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	10	40	
		特别限值	5	10	
59	《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574-2015)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法
		排放限值	8	/	
		特别限值	5	/	
60	《船舶水污染物排放控制标准》(GB 3552-2018)		15		纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法 连续流动-水杨酸分光光度法 连续注射-水杨酸分光光度法
61	《电子工业水污染物排放标准》(GB 39731-2020)		直接排放	间接排放	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏-中和滴定法 气相分子吸收光谱法 连续流动-水杨酸分光光度法 连续注射-水杨酸分光光度法
		排放限值	25	45	

目前 3 个环境质量标准、1 个生活饮用水卫生标准和 57 个排放标准中，氨氮分析主要采用的分析方法有 10 种，分别是气相分子吸收光谱法、纳氏试剂分光光度法、水杨酸分光

光度法、蒸馏-中和滴定法、连续流动-水杨酸分光光度法、连续注射-水杨酸分光光度法、次溴酸钠氧化法、酚盐分光光度法、靛酚蓝法、离子色谱法，其中酚盐分光光度法、靛酚蓝法、离子色谱法使用较少。2005年后所有排放标准均引用了气相分子吸收光谱法。

《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）I类水质的氨氮浓度不得高于 0.02 mg/L；《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中I类水质的氨氮浓度不得高于 0.15 mg/L，其他排放标准限值在 0.5 mg/L~120 mg/L 之间。

2.3 现行环境监测标准方法存在的问题

原标准《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》从 2005 年发布实施后，在我国环境监测行业发挥了重要作用。然而，在实际应用中显现出问题如下：

（1）样品保存

原标准中要求水样必须在 24 h 内进行测定，与分光光度法分析水质中氨氮的样品保存时间不一致，样品保存时间太短，因此对样品运输时限要求较高，难以适应实际工作需要。

（2）现行标准方法与仪器技术的发展不匹配

操作繁琐问题。原标准中存在大量前处理过程，如反应和净化等过程均需手工完成，不仅操作繁琐，而且分析时间较长。现阶段气相分子吸收光谱仪自动化程度高，原标准已不适用目前的日常检测、质量控制和管理需求。

试剂配比问题。原标准中氧化剂的量太少，氧化能力不足，抗干扰能力差。

标准溶液问题。原标准中配制曲线用的标准溶液为亚硝酸盐氮，没有考虑氨氮转化为亚硝酸盐的氧化效率。

光源问题。原标准中的特征波长是基于标准建立之初设备光源定稿的，当时设备光源采用了原子光谱光源（锌空心阴极灯），而未采用分子光谱常见的连续光源，原子光谱线为锐线，不具备连续性，因此最佳吸收波长存在进一步优化空间。

（3）适用范围

原标准干扰物质不全且未量化，对实际分析中存在较大干扰的挥发性有机物等未提及，消除干扰的方法相对简单，对适用范围的验证不够全面。

根据《地表水环境功能区类别代码（试行）》（HJ 522-2009）中表 1 所述，地表水环境功能区包括饮用水水源保护区，“饮用水”已经包括在了新的适用范围当中，原标准适用范围单列的“饮用水”无需赘述。

（4）质量保证和质量控制问题

原标准中只说明了精密度和准确度，对实验室空白、校准曲线相关系数、质控措施等均未阐述。因此，《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 195-2005）修订迫在眉睫。

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

国外用于分析氨氮的方法主要包括：连续流动分析法、流动注射分析法、蒸馏和滴定法、电位法和靛酚蓝法等，未查询到国际上有气相分子吸收光谱法分析氨氮相关标准方法。

(1) ISO 11732-2005: Water quality-Determination of ammonium nitrogen-Method by flow analysis(CFA and FLA)and spectrometric detection[S]采用连续流动分析法(CFA)和流动注射分析法(FIA)分析氨氮^[1]。

(2) ISO 5664-1984: Water quality-Determination of ammonium-Distillation and titration method[S]采用蒸馏和滴定法分析氨氮^[2]。

(3) ISO 6778-2012: Water quality-Determination of ammonium-Potentiometricmethod[S]采用电位法分析氨氮^[3]。

(4) EPA 350.1: Determination of ammonium nitrogen by semi-automated colorimetry[S]采用靛酚蓝法分析氨氮^[4]。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内标准分析方法的特点、应用情况

国内测定氨氮的标准比较见表 2。

表 2 国内测定氨氮的标准比较表

序号	标准名称与标准号	适用范围	检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)	样品保存	优点	缺点
1	《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2005)	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水、工业废水	0.020	0.080~100	将采集好的样品贮存于聚乙烯瓶或玻璃瓶中,加硫酸至 pH<2, 2℃~5℃保存, 24 h 内测定	测定快, 测定范围宽, 所用试剂较少, 检出限低, 适用范围广	对复杂基体需要前处理
2	《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 12-2017)	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水、工业污水	0.020	0.080~80	水样采集后及时测定, 否则应加硫酸至 pH<2 (酸化时, 防止吸收空气中的氨而玷污), 在 2℃~5℃保存 24 h 内测定, 测定前应调节 pH 值为 6~8	自动化程度高, 进样方便, 测定快, 测定范围宽, 所用试剂较少, 检出限低, 适用范围广, 适合大批量样品的快速分析	对复杂基体需要前处理
3	《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)	地表水、地下水、生活污水、工业废水	0.025	0.10~2.0	将采集好的样品贮存于聚乙烯瓶或玻璃瓶中, 加硫酸至 pH<2, 5℃以下可保存 7 d	设备简单和价格便宜。对于样品量少且基体干净的水样, 测定操作简单且快速	水样测定的干扰较多, 且重复性、准确度较差, 人工操作, 费时费力
4	《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536-2009)	地下水、地表水、生活污水、工业废水	10 mm 比色皿: 0.01; 30 mm 比色皿: 0.004	0.016~1.0		设备简单和价格便宜。检出限低, 满足地下水检测	前处理复杂, 操作繁琐费时, 不适合大批量样品的分析
5	《水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》(HJ 537-2009)	生活污水、废水	0.05	1~100		设备简单且价格便宜, 干扰大幅减小, 准确高	前处理复杂, 操作繁琐费时, 滴定终点不易判断; 检出限高

序号	标准名称与标准号	适用范围	检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)	样品保存	优点	缺点
6	《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665-2013)	地表水、地下水、生活污水、工业废水	30 mm 光程: 0.01	0.04~1.0	将采集好的样品贮存于聚乙烯瓶或玻璃瓶中, 加硫酸至 pH<2, 5 °C 以下可保存 7 d	自动化程度较高, 测定时间较短, 适合大批量样品的分析	所用试剂较多, 仪器管路复杂、易堵塞, 对水样的浊度要求较高。仪器售价和后期维护费用较高
			10 mm 光程: 0.04	0.16~10			
7	《水质 氨氮的测定 连续注射-水杨酸分光光度法》(HJ 666-2013)	地表水、地下水、生活污水、工业废水	10 mm 光程: 0.01	0.04~5.00			
8	《海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析》(GB 17378.4-2007) (36.2) 次溴酸盐氧化法	大洋和近岸海水及河口水	0.0008	0~0.100	将采集好的样品贮存于塑料瓶或玻璃瓶中, 可保存 3 h, -20 °C 冷冻可保存 7 d	氧化率高、快速、简单、灵敏	对操作要求高, 氧化时间长

由表 2 比较结果可以看出,气相分子吸收光谱法与其他方法相比,具有测定快,测定范围宽,所用试剂较少,检出限低,适用范围广,适合大批量样品的快速分析等明显优势。

3.2.2 国内相关分析方法前景

国内水中氨氮分析测定技术较常用的方法主要包括:分光光度法、气相分子吸收光谱法、蒸馏-中和滴定法。

其中,分光光度法是分析水中氨氮的经典方法,在日常工作中广泛应用,但前处理操作过程繁琐且耗时长,受到干扰因素较多,不适用于样品量多情况下的分析。蒸馏-中和滴定法滴定终点不易判断,且检出限高。

《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 12-2017)^[5]对气相分子吸收光谱法测定水中氨氮进行介绍,该方法自动化程度高,进样方便,测定快,测定范围宽,所用试剂较少,检出限低,适用范围广,适合大批量样品的快速分析,是今后分析水中氨氮的趋势所在。

3.2.3 国内外相关分析方法与本标准的关系

本次修订拟参考标准《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 12-2017)^[5],增加以氙灯为光源的气相分子吸收光谱法,完善质量控制与质量保证部分内容,并根据《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)^[6]、《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536-2009)^[7]等资料和文献对分析条件、干扰明确及消除等方面进行优化。

3.3 文献资料研究

3.3.1 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮的发展脉络

1976年,英国学者 Cresser 和 Isaacson 首次提出气相分子吸收光谱的概念,并进行了初步应用。1981年, Prem N 等将样品中氨氮在较强的碱性溶液中转变为气相的氨,再通过石英吸收池,在原子吸收光度计上测定吸光度,但该装置较为复杂,气液分离装置和石英吸收池等都要加热到一定的高温,并且干扰较严重^[8-9]。Truesdale 和高凤鸣等人将样品中氨氮定量地氧化成亚硝酸盐氮,使其与磺胺-盐酸萘乙二胺反应发色,用分光光度法测定。该方法仪器简单、灵敏度高,但所用试剂毒性较大,且分析速度较慢^[10-11]。臧平安等在此基础上,用次溴酸钠将氨氮氧化成亚硝酸盐后,使用气相分子吸收光谱法测定亚硝酸盐氮的量来测定氨氮,检出限为 0.001 mg/L,加标回收率为 95.6%~100%,与分光光度法相比,该方法对分析人员和环境损害较小,抗干扰能力强,分析速度快^[12-15]。

3.3.2 试剂配比优化的研究

随着仪器的发展,气相分子吸收光谱已经在越来越多的领域得到应用,对其研究也逐步深入。刘盼西等对气相分子吸收光谱法测定氨氮进行了优化研究,对氧化反应、标准使用液、实验用水等条件,通过系列的对比验证实验得出可实施的操作流程及试剂配比方案,有效得提高了氨氮氧化剂氧化能力和实际水样的测试准确性^[16-18]。

3.3.3 适用范围的研究

刘琳娟等研究了水中氨氮的气相分子吸收光谱法,检出限和准确度能满足海水、地表水、生活污水和工业废水中氨氮样品的分析测试要求^[19-23]。陈世宏等利用气相分子吸收光谱法建立了空气、土壤中氨氮的分析方法,扩展了该方法的应用^[24-25]。

3.3.4 干扰与消除的研究

覃晓茜等进行气相分子吸收光谱法测氨氮的干扰研究,结果表明,还原性物质如 Fe^{2+} 、氨氮、尿素等对测定有干扰。研究者提出了一些消除干扰的措施,如稀释法、蒸馏法和氧化剂法,并测试了实际水样,与纳氏试剂分光光度法进行了对比^[26-29]。

3.3.5 增加光源的研究

齐文启^[30]等人研究了气相分子吸收光谱仪光源优化方案,用氙灯代替原来的空心阴极灯。由于氙灯是连续光源,1个灯发出的连续光源涵盖了测试所需的全部波长范围,既免除了更换光源的麻烦,又降低了仪器使用成本。

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

本标准修订参考国内外标准及文献中的方法技术,兼顾国内监测机构现有的能力和实际情况,确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性,并符合《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规(2020)4号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求。标准修订的基本原则如下。

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求

目前我国现行《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) I类水质的氨氮浓度不能高于 0.02 mg/L;《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中 I类水质的氨氮浓度不能高于 0.15 mg/L,其他排放标准限值在 0.5 mg/L~120 mg/L 之间。本标准的方法检出限和测定下限应满足以上标准的限值要求。

4.1.2 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求

采用有证标准物质/标准样品、实际样品分别对本标准方法进行分析验证;选取 7 个通过检验检测机构资质认定、具备验证实验条件的实验室对本标准进行验证,覆盖全国代表性地理区域或典型环境条件,并覆盖全国环境监测机构的各类水平。确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项指标准确可靠,精密性、正确度等方法特性指标满足要求。

4.1.3 方法具有普遍适用性,易于推广使用

经调研,气相分子吸收光谱仪目前我国各类环境监测实验室已经得到广泛应用。本标准结合气相分子吸收光谱技术的发展阶段和国内生态环境监测机构能力现状,确保修订的测

定方法简单易行，能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要，并满足实验室仪器设备和技术能力的要求，具有普遍适用性。

4.2 标准修订的技术路线

通过查阅国内外相关标准及文献资料，制定条件优化方案，确保本标准采样、前处理和测定过程所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便，能够满足国内实验室的条件要求。

标准编制组还将进一步确定方法检出限、测定下限、精密度、正确度等技术特性指标，以及确定质量保证和质量控制内容，并组织7个验证实验室进行方法验证，最终确定先进性、适用性、可操作性和实用性强的方法，并按照工作流程叙述，力求条理清晰、文字简洁。

标准修订技术路线见图1。

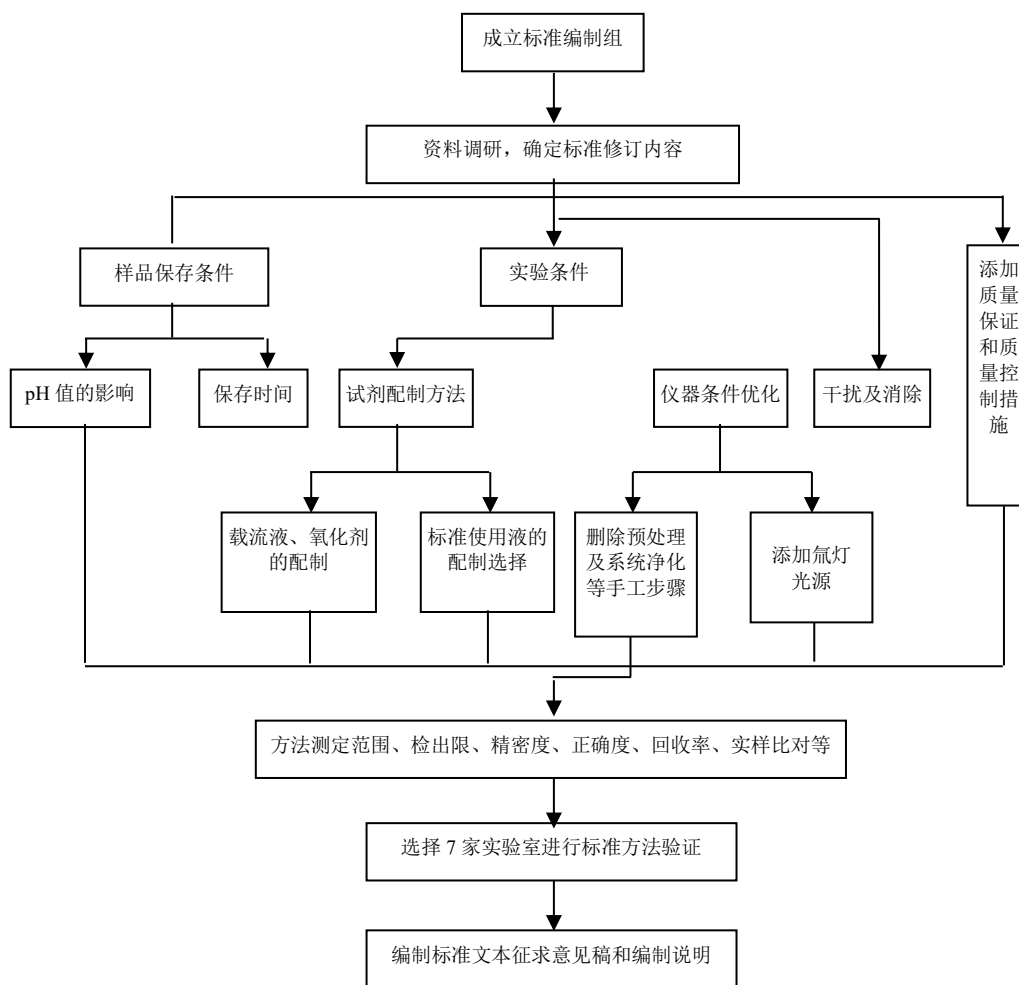


图1 标准修订技术路线图

5 方法研究报告

本次标准修订做出以下增删：

- (1) 增加了氨氮的定义、试样制备、质量保证和质量控制、废物处置以及注意事项等

条款。原标准中只说明了精密度和准确度，对实验室空白、校准曲线相关系数、质控措施等均未阐述，本标准研究增加了“质量保证和质量控制”内容。

(2) 删除了气液分离装置、无氨水的制备，以适应目前仪器设备现状，在实际操作中更易于操作。

(3) 修改了方法适用范围、规范性引用文件、试剂配制、样品保存时间、校准曲线标准物质以及结果计算与表示。

本标准删除原标准适用范围中的“饮用水”。原标准中氧化剂的量太少，氧化能力不足，抗干扰能力差，本标准研究优化氧化剂和载流液的配比。

原标准中要求水样必须在 24 h 内进行测定，与分光光度法分析水质中氨氮的样品保存时间不一致，样品保存时间太短，因此对样品运输时限要求较高，实际工作中难以满足标准要求，本标准对样品保存时间进行研究和修改，方便实验人员操作。

原标准中配制曲线用的标准溶液为亚硝酸盐氮，没有考虑氨氮转化为亚硝酸盐的氧化效率，本标准研究将氨氮作为标准物质配制校准曲线。

(4) 完善干扰和消除、光源类型、载气类型、校准曲线类型等内容。

原标准干扰物质不全且未量化，对实际分析中存在较大干扰的挥发性有机物等未提及，消除干扰的方法相对简单，对适用范围的验证均不够全面，本标准系统研究完善干扰和消除相关内容。

原标准中的特征波长是基于标准建立之初设备光源定稿的，当时设备光源采用了原子光谱光源（锌空心阴极灯），而未采用分子光谱常见的连续光源，原子光谱线为锐线，不具备连续性，因此最佳吸收波长存在进一步优化空间，标准编制组开展光源的研究，本标准研究增加氙灯光源。

本标准对载气进行了研究，增加了氮气作为载气。原标准未考虑仪器自动进样，本标准研究考虑仪器在发展的过程中进样自动化程度高，增加自动稀释校准曲线。

(5) 细化仪器参考条件。

5.1 方法研究的目标

(1) 制定具有可操作性、准确性、先进性、普遍适用性的气相分子吸收光谱法，测定地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水中氨氮。

(2) 根据《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）、《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）和污染物排放标准对氨氮的限值要求，以及本实验室和 7 个方法验证单位测定结果综合确定方法检出限，确保本标准方法检出限能满足上述排放（质量）标准的要求，同时规范操作步骤以保证方法的精密度和正确度。

5.2 方法原理

水样中的氨及铵盐由次溴酸盐氧化剂氧化成等量亚硝酸盐氮，再由盐酸乙醇催化转变成二氧化氮气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在 213.9 nm 等波长处测得的吸光度与氨氮的浓度符合朗伯-比耳定律。

5.3 干扰和消除

原标准中，提到的干扰主要有 NO_2^- 、 SO_3^- 、 S^{2-} 、 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CN^- 和被次溴酸盐氧化成亚硝酸盐的有机胺。在调研过程中，实验室反映能在分析波长处有吸收的挥发性有机物也会对测定结果产生影响。原标准未研究挥发性有机物对实验的影响，对提及的干扰物质和消除方法研究也不全面。

在日常工作中，实际样品成分复杂，干扰因素常造成水样氨氮测定结果不准确，预蒸馏前处理方法耗时长，制约了气相分子吸收光谱法的应用。标准编制组对干扰和消除进行研究，在 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液中分别加入干扰物，当氨氮的测定值小于 1.9 mg/L 或大于 2.1 mg/L，即相对误差大于 $\pm 5\%$ 时，认为该浓度的干扰物对测定产生干扰；当氨氮的测定值在 1.9 mg/L ~ 2.1 mg/L，且按照原标准中准确度要求，加标回收率在 93.0%~105% 之间时，认为干扰的消除措施有效。

在干扰和消除实验研究中，标准编制组首选稀释样品和仪器操作系统中配置的氨氮除亚氮功能消除干扰。气相分子吸收光谱法自动化程序较高，针对氨氮含量相对较高的水样，在保证灵敏度的前提下，可稀释样品使干扰物的浓度降到干扰量以下，不同倍数稀释测得的氨氮浓度不变则说明干扰消除。这两种方式是最简单有效的干扰消除方法。

实际水样成分复杂，以上两种方法无法消除干扰时，根据气相分子吸收光谱法测定氨氮的原理、干扰物质的化学性质，参考原标准研究加入盐酸和乙醇载流液后加热消除亚硝酸盐干扰，研究预蒸馏消除还原性物质和有机胺干扰；参考 HJ 535-2009^[6] 编制说明研究酸性条件下加热煮沸消除挥发性有机还原性物质和挥发性有机物干扰；参考文献^[29] 研究加入酸性重铬酸钾溶液消除亚硝酸盐和无机还原性物质干扰。

标准编制组对干扰物质进行完善，对产生干扰量和消除方法进行系统研究。研究结果表明：

气相分子吸收光谱法测定水质中氨氮的主要干扰因素为被次溴酸盐氧化的还原性物质、在分析波长处有吸收的挥发性有机物、亚硝酸盐以及部分能被次溴酸盐氧化成亚硝酸盐的有机胺类。

还原性物质可能对测定产生负干扰。 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CN^- 、 Fe^{2+} 等无机还原性物质根据干扰物的量加入适量酸性重铬酸钾溶液可消除干扰，也可通过预蒸馏消除干扰。丙烯酰胺、磺胺等难挥发的有机还原性物质，可通过预蒸馏消除干扰。甲醛、丙酮等沸点较低、水溶性大、具有挥发性的有机还原性物质，在酸性条件下加热煮沸 5 min~10 min 可消除干扰。

低浓度亚硝酸盐不需要前处理，仪器操作系统中配置的氨氮除亚氮功能可消除亚硝酸盐产生的干扰。亚硝酸盐达到一定浓度可能对测定产生正干扰，可通过在酸性条件下加入无水乙醇，80 °C 以上加热 3 min~5 min 消除干扰。

石油烃、三乙胺等挥发性有机物可能对测定产生正干扰。在酸性条件下加热煮沸 5 min~10 min 可消除干扰。

N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、聚丙烯酰胺等有机胺可能对测定产生正干扰，预蒸馏可消除干扰。

产生干扰的物质质量，不同仪器设备不同条件值不一样。可通过加标回收率判断干扰及消

除效果。稀释是最简单有效的消除干扰方法。

5.3.1 还原性物质对氨氮测定的影响研究

次溴酸盐的氧化能力较强,能和水中的其他还原性物质反应,当还原性物质质量达到一定程度时,就会消耗过多的次溴酸盐而导致氨氮的转化反应不完全,使测定结果偏低。还原性物质分为无机还原性物质和有机还原性物质,无机还原性物质主要为 SO_3^- 、 S^{2-} 、 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CN^- 、 Fe^{2+} 等,有机还原性物质主要为醛酮类(甲醛、丙酮)、酰胺类(丙烯酰胺、尿素)、磺胺等。

在 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液中分别加入亚硫酸钠、硫化氢、碘化钾、硫代硫酸钠、硫氰化钾、氰化钠、硫酸亚铁、甲醛、丙酮、丙烯酰胺、磺胺。还原性物质产生干扰的量见表 3。

标准编制组对还原性干扰物开展研究,实验发现,预蒸馏方法能消除大部分干扰,特别是对沸点较高的物质,能起到很好地分离效果。 SO_3^- 、 S^{2-} 、 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CN^- 、 Fe^{2+} 等无机还原性物质,以及丙烯酰胺、磺胺等难挥发有机还原性物质,可通过预蒸馏消除干扰。预蒸馏将 50 ml 硼酸溶液(20 g/L)移入接收瓶内,确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250 ml 样品,移入烧瓶中,加几滴溴百里酚蓝指示剂(0.5 g/L),用氢氧化钠溶液(40 g/L)或盐酸溶液($c \approx 1 \text{ mol/L}$,用盐酸和水按 1:11 的体积比混合)调整 pH 值至 6.0(指示剂呈黄色)~7.4(指示剂呈蓝色)之间,加入 0.25 g 轻质氧化镁及数粒玻璃珠,立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏,使馏出液速率约为 10 ml/min,待馏出液达 200 ml 时,停止蒸馏,加水定容至 250 ml。

对于一些含挥发性物质浓度较大的水样,如石化废水(含挥发性有机物、硫、酚、氰化物等在酸性条件下易挥发物质),甲醛、丙酮沸点较低、水溶性大、具有挥发性,用预蒸馏的方法很难分离,移取 100 ml 混匀后样品,在酸性条件下($\text{pH} \leq 2$)加热煮沸 5 min~10 min,冷却后用无氨水补足至原体积后测试可消除干扰。

针对 SO_3^- 、 S^{2-} 、 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CN^- 、 Fe^{2+} 等无机还原性物质干扰,可根据干扰物的量加入适量酸性重铬酸钾溶液消除干扰。重铬酸钾也可由其他氧化能力弱于次溴酸盐、能氧化干扰性还原物质、但不会氧化氨氮的氧化剂替代。因为氧化还原反应较复杂,加入酸性重铬酸钾的量需根据实际样品中还原性物质的种类和含量确定,所以该消除干扰的方法虽然简单,具体操作时却有一定的局限性。酸性重铬酸钾溶液的配制方法为:称取 3 g 重铬酸钾,加入 30 ml 水,再加入 10 ml 硫酸。

由表 5~表 7 可以看出,还原性物质的加标回收率由干扰消除前 50.3%~122%,提高到干扰消除后的 98.5%~104%,且相对误差在±5%以内,干扰消除效果明显。

5.3.2 亚硝酸盐对氨氮测定的影响研究

根据气相分子吸收光谱法测定氨氮的原理,氨及铵盐先被氧化成亚硝酸盐后再转化成二氧化氮被测定,因此,亚硝酸盐对氨氮的测定存在正干扰。

在 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液中加入亚硝酸钠,实验发现,当亚硝酸盐浓度小于一定浓度时,仪器操作系统中配置的氨氮除亚氮功能可消除亚硝酸盐氮产生的干扰,测定相对误差在±5%以内。随着亚硝酸盐浓度的增大,水样测定结果的相对误差明显增加,氨氮除亚氮

功能模式无法满足干扰的消除要求。亚硝酸盐产生干扰的量见表 4。

标准编制组尝试通过加入酸性重铬酸钾溶液消除干扰，谱图显示干扰消除不明显，第一段仍然饱和，说明亚硝酸盐不易被氧化。标准编制组通过移取 100 ml 混匀后样品，在酸性条件下加入 10 ml 无水乙醇，80 °C 以上加热 3 min~5 min，冷却后用无氨水补足至原体积后上机测试，测试加标回收率为 105%，测试相对误差为 4%，消除干扰效果良好。亚硝酸盐干扰消除情况见表 6。

5.3.3 挥发性有机物对氨氮测定的影响研究

部分挥发性有机物在分析波长（213.9 nm 附近）处有吸收，如挥发性的石油烃类，小分子的易挥发有机胺（三甲胺、三乙胺）等，使测定结果偏高。这种干扰常存在石化、制药等企业。

在 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液中分别加入石油烃、三乙胺，挥发性有机物产生干扰的量见表 4。

移取 100 ml 混匀后样品，在酸性条件下（pH≤2）加热煮沸 5 min~10 min，冷却后用无氨水补足至原体积后测试，可消除挥发性有机物干扰。挥发性有机物干扰消除情况见表 6。采取干扰消除措施后加标回收率分别为 101%和 100%，相对误差在±5%以内，干扰消除效果良好。

5.3.4 有机胺对氨氮测定的影响研究

部分能被次溴酸盐氧化成亚硝酸盐的有机胺类，如 *N,N*-二甲基甲酰胺（DMF）和聚丙烯酰胺等，会使测定结果偏高。

在 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液中分别加入 DMF、聚丙烯酰胺，有机胺产生干扰的量见表 4。DMF、聚丙烯酰胺难挥发，采取预蒸馏处理水样后加标回收率分别为 102%和 101%，相对误差在±5%以内，干扰消除效果良好。有机胺干扰消除情况见表 7。

5.3.5 其他消除方法

气相分子吸收光谱法的最大优点是可以直接进水样，稀释是最简单有效的消除干扰方法。针对氨氮含量相对较高的水样，在保证灵敏度的前提下，可稀释样品使干扰物的浓度降到干扰量以下，使测定结果不受干扰影响。不同倍数稀释测得的氨氮浓度不变，则说明干扰消除。

表 3 产生负干扰物质的干扰量

干扰物 (mg/L)	SO ₃ ²⁻	S ²⁻	I ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SCN ⁻	CN ⁻	Fe ²⁺	甲醛	丙酮	丙烯酰胺	磺胺
北裕 GMA 376 (锌空心阴极灯光源)	5	0.7	20	8	3	2	60	10	15	8	—
安杰 AJ 3700 (氙灯光源)	40	2	160	42	20	10	260	30	40	40	12

表 4 产生正干扰物质的干扰量

干扰物 (mg/L)	亚硝酸盐	石油烃	三乙胺	DMF	聚丙烯酰胺
北裕 GMA 376 (锌空心阴极灯光源)	10	2	—	800	—
安杰 AJ 3700 (氙灯光源)	20	10	10	2000	20

表 5 加入酸性重铬酸钾溶液干扰消除实验结果

干扰物	SO ₃ ²⁻ -	S ²⁻	I ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻ -	SCN ⁻	CN ⁻	Fe ²⁺ +
干扰加入量 (mg/L)	40	2	160	42	20	10	260
酸性重铬酸钾溶液加入量 (ml)	0.25	0.25	1	0.25	1.5	0.5	0.05
干扰消除前加标回收率 (%)	90.5	74.7	82.3	50.3	60.3	72.5	61
干扰消除后加标回收率 (%)	103	99.3	103	104	104	99.8	102

表 6 酸性条件下加热干扰消除实验结果

干扰物	亚硝酸盐	甲醛	丙酮	石油烃	三乙胺
干扰加入量 (mg/L)	40	30	50	10	10
干扰消除前加标回收率 (%)	120	80.6	57.5	120	109
干扰消除后加标回收率 (%)	106	100	101	101	100

表 7 预蒸馏干扰消除实验结果

干扰物	丙烯酰胺	DMF	聚丙烯酰胺	磺胺
干扰加入量 (mg/L)	40	2000	20	12
干扰消除前加标回收率 (%)	80.8	122	109	89.0
干扰消除后加标回收率 (%)	98.5	102	101	99.5

5.4 试剂和材料

本标准使用试剂除另有说明，均为符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水均为无氨水。

5.4.1 实验用水的制备

无氨水：实验室纯水器直接制备，或直接购买市售纯水，需检验确认满足实验空白要求。

原标准：实验用水为无氨水或电导率 $\leq 0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水。将一般去离子水用硫酸调至 $\text{pH} < 2$ 进行蒸馏，弃去最初100 ml馏出液，收集后面的馏出液，密封保存在聚乙烯容器中。

HJ 535：无氨水在无氨环境中用下述方法之一制备。离子交换法，蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升流出液加10 g同样的树脂，以利于保存；蒸馏法，在1000 ml的蒸馏水中，加0.1 ml硫酸（ $\rho = 1.84 \text{ g}/\text{ml}$ ），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前50 ml馏出液，然后将约800 ml馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升馏出液加10 g强酸性阳离子交换树脂（氢型）；纯水器法用市售纯水器直接制备。

由于目前实验室常用的实验用水为去离子水和纯水，故标准编制组使用气相分子吸收光谱仪分别对去离子水和纯水进行了扫描，扫描结果显示2种水吸光值在0.0000~0.0300之间，说明使用这2种水进行样品分析时，均不会影响样品的测定。因此，本标准使用实验室纯水器制备，或购买市售纯水作为实验用水，并要求实验用水需检验确认满足实验空白要求。

5.4.2 氧化剂、载流液的优化选择

载流液：分别量取300 ml盐酸和250 ml无水乙醇，用水定容至1 L。充分摇匀或超声，静置2 h以上。

溴酸盐混合液：称取2.81 g溴酸钾及30 g溴化钾，溶解于500 ml水中，摇匀，贮存于棕色玻璃瓶。

氧化剂：吸取3.0 ml溴酸盐混合液于棕色磨口试剂瓶中，加入100 ml水充分摇匀，加入6.0 ml盐酸溶液（ $c \approx 6 \text{ mol}/\text{L}$ ，用盐酸和水按1:1的体积比混合，以下同），于暗处静置5 min~10 min，加入50 ml氢氧化钠溶液（ $\rho(\text{NaOH}) = 400 \text{ g}/\text{L}$ ），充分摇匀，待小气泡逸尽再使用。该试剂临用现配，配制时，所用试剂、水和室内温度应在 $18 \text{ }^\circ\text{C} \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

原标准中，溴酸盐混合液：称取1.25 g溴酸钾及10 g溴化钾，溶解于500 ml水中摇匀，贮存于玻璃瓶中，此溶液为贮备液，常年稳定。次溴酸盐氧化剂：吸取2.0 ml溴酸盐混合液于棕色磨口试剂瓶中，加入100 ml水及6.0 ml盐酸（6 mol/L），立即密塞，充分摇匀，于暗处放置5 min，加入100 ml氢氧化钠（40%），充分摇匀，待小气泡逸尽再使用。该试剂临用时配制，配制时，所用试剂、水和室内温度应不低于 $18 \text{ }^\circ\text{C}$ 。未对载流液做出表述。

原标准中氧化剂的量太少。随着样品类型越来越复杂，传统的氨氮氧化配比受到氧化能力弱、氧化时间长、抗干扰能力差等因素的制约。增加溴酸钾与溴化钾的用量，使生成的有效氧化物质（次溴酸盐）增加，可以提高氧化剂的氧化效率，但随着溴酸钾与溴化钾的用量提升，样品实验室空白的吸光度值也随之升高，使得测定值偏大。

标准编制组对氧化剂、载流液的配比做了优化研究，过程如下：

气相分子吸收光谱法分析水质中氨氮，化学反应过程见图2。由图2可知，气相分子吸收光谱法测氨氮化学反应主要是氧化过程和催化过程。氧化过程的主要试剂为氧化剂，涉及试剂为溴酸盐混合液（溴酸钾、溴化钾配制）、盐酸溶液（ $c \approx 6 \text{ mol}/\text{L}$ ）、氢氧化钠；催化过程的主要试剂为载流液，涉及试剂为盐酸、无水乙醇。

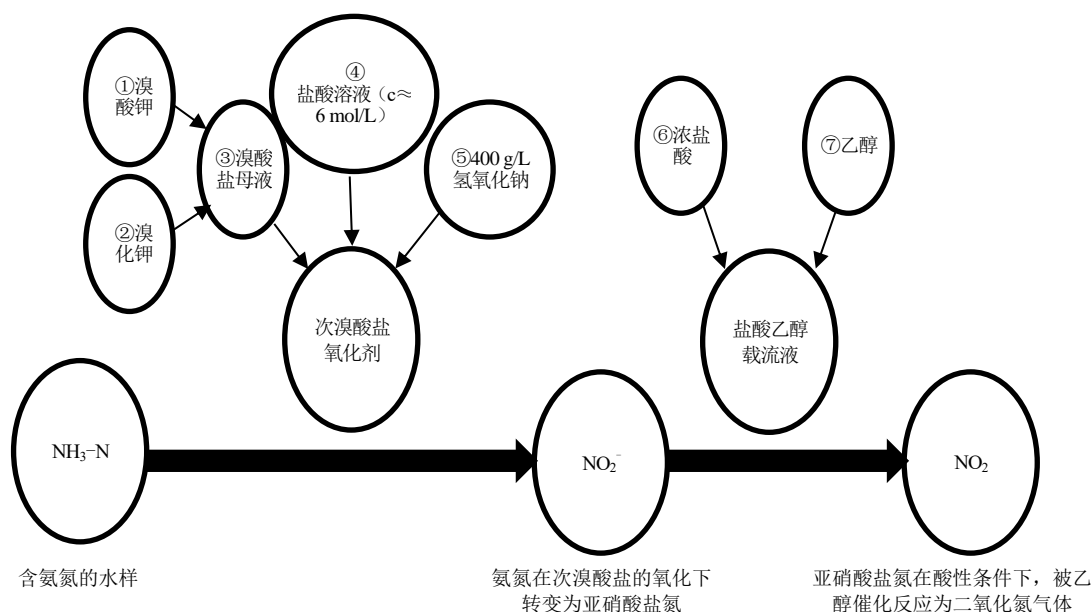


图 2 气相分子吸收光谱法测水质中氨氮的化学反应过程

5.4.2.1 理论计算

原标准中，溴酸盐混合液是用 1.25 g 溴酸钾和 10 g 溴化钾配制而成，该用量的氧化能力较弱。

标准编制组参考原标准、《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（T/CHES 12-2017）、《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）中氧化剂配比，以及仪器厂家提供的氧化剂配比，并从理论上计算，确定实验试剂配比选值。

标准编制组以 GMA 376 型号仪器为例进行理论计算：

$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ ，N 由-3 价最终变成+3 价； $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{BrO}^- \xrightarrow{\text{NH}_4^+} \text{Br}^-$ ，溴酸钾中的 Br 由+5 价最终变成-1。

由此得出，1 mol 溴酸钾对应 1 mol 的氨氮，并得出以下算式：

$$\rho = \frac{m(\text{溴酸钾})}{M(\text{溴酸钾})} \times \frac{3}{500} \div 159 \times \frac{V(\text{氧化剂})}{V(\text{氨氮})} \times 14 \times 10^6 = 4.0 \text{ mg/L}$$

式中： ρ ——样品中氨氮的质量浓度(以 N 计)，mg/L；

$m(\text{溴酸钾})$ ——2.81 g；

$M(\text{溴酸钾})$ ——167 g/mol；

3——溴酸盐混合液体积为 3 ml；

500——溴酸钾和溴化钾定容到 500 ml；

159——氧化剂体积和，即 100 ml 水，3 ml 溴酸盐混合液，6 ml 盐酸溶液($c \approx 6 \text{ mol/L}$)，50 ml 氢氧化钠；

$V(\text{氧化剂})$ ——9 ml，GMA 376 型号仪器每个样品消耗氧化剂量；

V(氨氮)——20 ml, GMA 376 型号仪器每个样品进样量。

由理论计算结果可知：在 GMA 376 现有仪器条件、目前样品泵和氧化剂泵的转速下，2.81 g 溴酸钾（按从 500 ml 中取 3 ml 溴酸盐混合液来计算）理论可以氧化 4.0 mg/L 氨氮。但由于以下 2 个原因，在实际实验中，应使溴化钾过量，保证反应中能获得足够的溴。

(1) 泵流速影响。气相分子吸收光谱法测定氨氮的反应是试样、氧化剂、载流液不停流动的在线反应过程，进样泵和氧化剂泵流速的不同，造成氧化剂的用量不同。

(2) 干扰因素影响。理论计算是不考虑干扰和试剂纯度的，实际情况更复杂，可能无法达到理论计算对应量。因此，结合原标准校准曲线最高点为 2.0 mg/L 氨氮，设计实验时以 2.81 g 溴酸钾为基础。

标准编制组参考各类型标准、方法试剂配比（表 8 和表 9），初步设计下面试剂配比为溴酸盐混合液：2.81 g 溴酸钾、30 g 溴化钾；氧化剂：3 ml 溴酸盐混合液，6 ml 盐酸溶液（ $c \approx 6 \text{ mol/L}$ ），50 ml 氢氧化钠（ $\rho(\text{NaOH})=400 \text{ g/L}$ ），100 ml 水；载流液：25% 盐酸和 30% 乙醇。

以此试剂配比为基准进行拓展，开展单因素实验和正交实验。

表 8 各类型标准、方法中溴酸盐混合液的试剂配比

标准名称与标准号	适用范围	溴酸钾 (g)	溴化钾 (g)	水 (ml)
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2005)	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	2.5	20	1000
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 12-2017)	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	2.80	20.0	500
《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》(GB 17378.4-2007)	大洋、近岸、河口水体氨氮检测	2.8	20	1000
GMA 376 仪器说明书	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	2.81	30	500
AJ3700 仪器说明书	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	2.81	20	500

表 9 各类型标准、方法中次溴酸钠氧化剂的试剂配比

标准名称与标准号	溴酸盐混合液 (ml)	水 (ml)	6 mol/L 盐酸溶液 (ml)	400 g/L 氢氧化钠溶液 (ml)
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2005)	2	100	6	100
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 12-2017)	3.0	100	6.0	100
《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》(GB 17378.4-2007)	2	98	6	100
GMA376 仪器说明书	3	100	6	50

标准名称与标准号	溴酸盐混合液 (ml)	水 (ml)	6 mol/L 盐酸溶液 (ml)	400 g/L 氢氧化 钠溶液 (ml)
AJ3700 仪器说明书	3	100	6	100

5.4.2.2 单因素实验

每次只改变其中一种试剂用量，做梯度实验，得出实验结果。

(1) 氧化剂配比选择

按照 a) 改变溴酸钾与溴化钾配比；b) 变次溴酸盐母液用量；c) 改变盐酸溶液 ($c \approx 6 \text{ mol/L}$) 量；d) 改变 400 g/L 氢氧化钠量等 4 种情况开展实验，分别测试 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液。结果如图 3 所示。

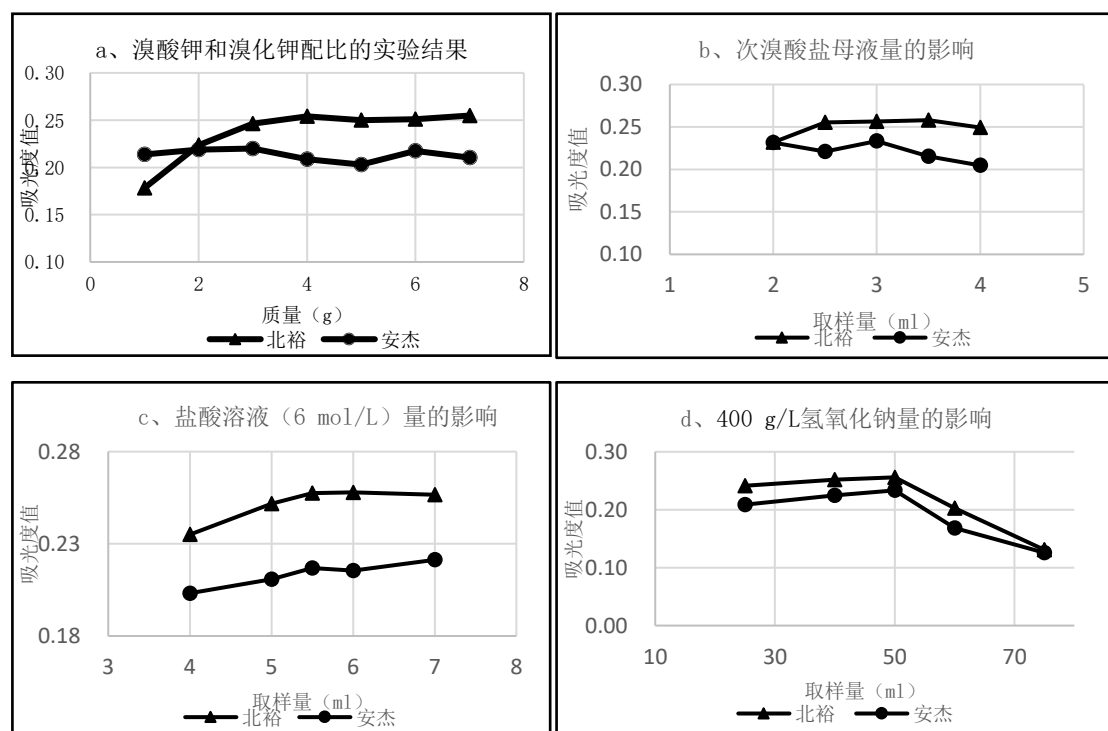


图 3 氧化剂配比的单因素实验结果

实验结果表明，溴酸盐混合液最佳配比范围为：溴酸钾 2.75 g~3.25 g、溴化钾 25 g~35 g 定容到 500 ml；氧化剂最佳配比范围为：溴酸盐混合液 2.5 ml~3.5 ml、盐酸溶液 ($c \approx 6 \text{ mol/L}$) 5 ml~7 ml、400 g/L 氢氧化钠 45 ml~55 ml，定容到 100 ml。此时样品分析的准确度能得到保证。

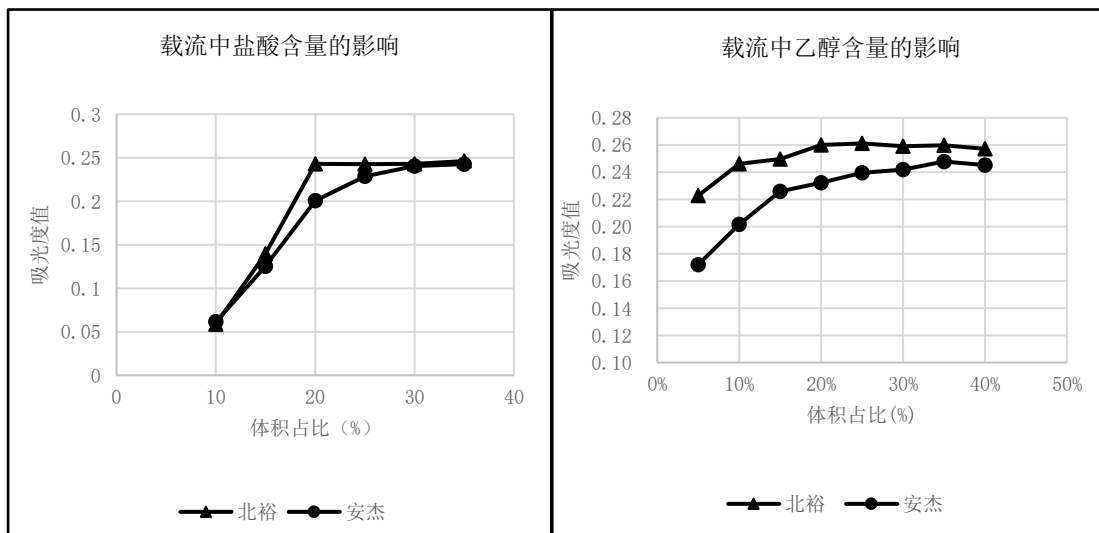
(2) 载流液的配比选择

气相分子吸收光谱法中，盐酸乙醇载流的作用有 2 点：一是消除亚硝酸盐氮的干扰，二是把由氨氮氧化成的亚硝酸盐氮，转变成二氧化氮气体。其中盐酸参与反应，乙醇为催化剂。

a) 载流中，其他条件不变，保持盐酸占比 25%，改变乙醇的占比 5%~50% (5% 递加)，分别测试 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液。

b)载流中,其他条件不变,保持乙醇占比30%,改变盐酸的占比10%~35%(5%递加),分别测试2.0 mg/L的氨氮标准溶液。

结果如图4所示。



a) 载流液中盐酸含量的实验结果

b) 载流液中乙醇含量的实验结果

图4 载流液配比的单因素实验结果

实验结果表明,盐酸占比20%以下,测试氨氮标准溶液准确度差,相对误差大于5%;当盐酸占比30%以上,测试氨氮标准溶液相对误差在±5%以内,且吸光值差别不大;乙醇占比15%以下,测试氨氮标准溶液准确度差,相对误差超过±5%;当乙醇占比20%以上,测试氨氮标准溶液相对误差在±5%以内,且吸光值差别不大。

5.4.2.3 正交试验

在单因素实验的基础上,标准编制组设计了一组7因素,3水平的正交实验L18(3×7),分别测试2.0 mg/L的氨氮标准溶液。其中7因素为:溴酸钾、溴化钾、溴酸盐混合液的用量、盐酸、乙醇、400 g/L氢氧化钠,盐酸溶液($c \approx 6 \text{ mol/L}$);3水平:选取单因素实验中,筛选的每种因素较合理的3个值。正交实验计划见表10,结果如图5所示。

表10 正交实验计划表

因素 水平值	溴酸钾 (g)	溴化钾 (g)	盐酸 (ml)	乙醇 (ml)	溴酸盐混 合液(ml)	盐酸溶液($c \approx 6 \text{ mol/L}$) (ml)	400 g/L 氢氧化 钠(ml)
实验1	2.75	25	2.5	5.0	45	20	20
实验2	2.75	30	3.0	6.0	50	25	25
实验3	2.75	35	3.5	7.0	55	30	30
实验4	2.81	25	3.0	7.0	55	20	25
实验5	2.81	30	3.5	5.0	45	25	30

因素 水平值	溴酸钾 (g)	溴化钾 (g)	盐酸 (ml)	乙醇 (ml)	溴酸盐混 合液 (ml)	盐酸溶液 ($c \approx 6 \text{ mol/L}$) (ml)	400 g/L 氢氧化 钠 (ml)
实验 6	2.81	35	2.5	6.0	50	30	20
实验 7	3.25	25	3.5	6.0	55	25	20
实验 8	3.25	30	2.5	7.0	45	30	25
实验 9	3.25	35	3.0	5.0	50	20	30
实验 10	2.75	25	3.0	6.0	45	30	30
实验 11	2.75	30	3.5	7.0	50	20	20
实验 12	2.75	35	2.5	5.0	55	25	25
实验 13	2.81	25	2.5	7.0	55	25	30
实验 14	2.81	30	3.0	6.0	50	30	25
实验 15	2.81	35	3.5	5.0	45	20	20
实验 16	3.25	25	3.5	5.0	50	30	25
实验 17	3.25	30	2.5	6.0	55	20	30
实验 18	3.25	35	3.0	7.0	45	25	20

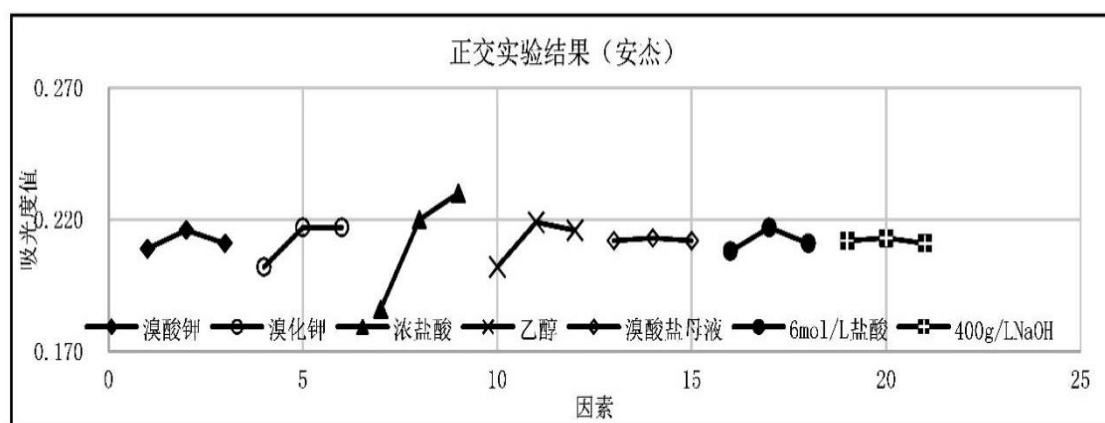
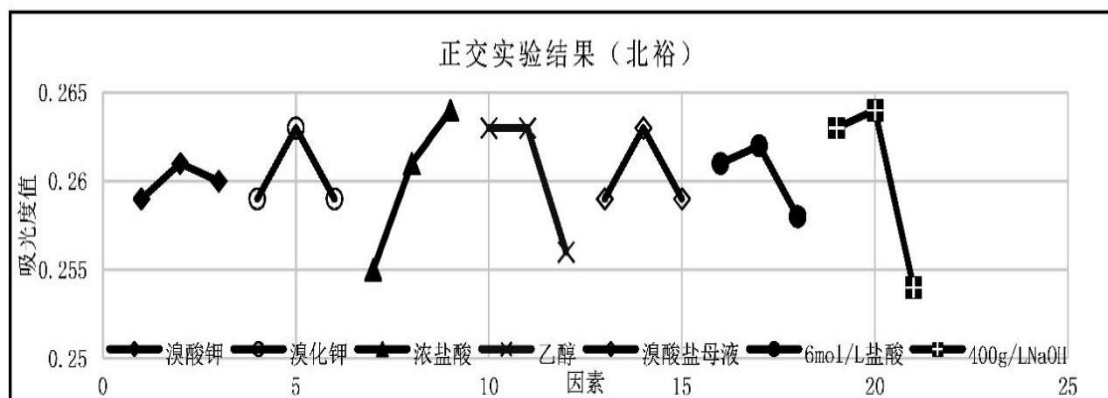


图 5 正交实验结果

正交实验结果表明最佳试剂配制方法如下:

- (1) 溴酸盐混合液最佳配制方法为 2.81 g 溴酸钾和 30 g 溴化钾, 溶解于 500 ml 水中,

摇匀，贮存于玻璃瓶。

(2) 氧化剂的最佳配制方法为吸取 3.0 ml 溴酸盐混合液于棕色磨口试剂瓶中，加入 100 ml 水，充分摇匀，加入 6.0 ml 盐酸溶液 ($c \approx 6 \text{ mol/L}$)，于暗处静置 5 min~10 min，加入 50 ml 氢氧化钠溶液，充分摇匀，待小气泡逸尽再使用。该试剂临用现配，配制时，所用试剂、水和室内温度应在 18 °C~30 °C。

(3) 载流液最佳配制方法为 30% 盐酸和 25% 乙醇，充分摇匀或超声，静置 2 h 以上。

5.4.3 校准曲线标准物质

氨氮标准贮备溶液： $\rho(\text{N})=1000 \text{ mg/L}$ 。称取 3.819 g 氯化铵，溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，稀释至标线，可在 2 °C~5 °C 保存 30 d。或直接购买市售有证标准物质。

氨氮标准中间液： $\rho(\text{N})=40 \text{ mg/L}$ 。移取 10.00 ml 氨氮标准贮备液，置于 250 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。该试剂临用现配。

氨氮标准使用液 1： $\rho(\text{N})=10.0 \text{ mg/L}$ 。移取 25.00 ml 氨氮标准中间液，置于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。该试剂临用现配。

氨氮标准使用液 2： $\rho(\text{N})=2.0 \text{ mg/L}$ 。移取 5.00 ml 氨氮标准中间液，置于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。该试剂临用现配。

原标准中校准曲线使用的标准物质是亚硝酸钠。亚硝酸盐氮标准贮备液 (0.500 mg/ml)：称取在 105 °C~110 °C 干燥 4 h 的光谱纯亚硝酸钠 2.463 g 溶解于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀。亚硝酸盐氮标准使用液 (20.00 µg/ml)：吸取亚硝酸盐氮标准贮备液，用水逐级稀释而成。

与水质中氨氮样品分析相比，亚硝酸钠作为校准曲线的标准物质，不涉及氧化过程，没有代表性，因此标准修订将校准曲线使用的标准物质由亚硝酸钠改为氨氮。实验结果表明，校准曲线改用氨氮标准物质可行，且测定有证标准样品正确度较高。

标准编制组用氨氮标准物质做校准曲线，分别测定 0.458 mg/L、1.10 mg/L 和 9.13 mg/L 3 种浓度有证标准样品，结果见表 11 和表 12。

表 11 氨氮校准曲线

序号	仪器 1 (锌空心阴极灯光源)		仪器 2 (氘灯光源)	
	浓度 (mg/L)	吸光度	浓度 (mg/L)	吸光度
1	实验室空白	0.0042	实验室空白	0.0117
2	0.10	0.0111	0.10	0.0093
3	0.20	0.0240	0.20	0.0221
4	0.40	0.0510	0.40	0.0491
5	0.80	0.1007	0.80	0.0957
6	1.60	0.1965	1.60	0.192
7	2.00	0.2417	2.00	0.2402
曲线方程	$y=0.1214x+0.0009$		$y=0.1210x-0.0014$	
相关系数	$r=0.9997$		$r=0.9998$	

表 12 氨氮有证标准样品结果表

	仪器 1 (锌空心阴极灯光源)			仪器 2 (氘灯光源)		
	0.458 mg/L 有证标准 样品	1.10 mg/L 有证标准 样品	9.13 mg/L 有证标准 样品	0.458 mg/L 有证标准 样品	1.10 mg/L 有证标准 样品	9.13 mg/L 有证标准 样品
测得结果 (mg/L)	0.467	1.09	9.26	0.440	1.06	8.93
真值 (mg/L)	0.458	1.10	9.13	0.458	1.10	9.13
相对误差 (%)	2.0	-0.91	1.4	-3.9	-3.6	-2.2

5.4.4 载气的选择

氮气 (纯度 >99.9%) 或空气 (由空气发生器制备时, 出口连接空气净化器, 避免环境空气中挥发性有机物和水的干扰; 使用空气泵作为空气载气来源, 需选用无油空气泵)。

原标准中以空气作为载气。经过调研, 目前很多实验室将氮气作为载气, 且氮气惰性比空气好, 故本次修订拟增加氮气作为载气。

标准编制组开展了载气选择实验。两台气相分子吸收光谱仪切换使用氮气和空气作为载气, 分析 1.10 mg/L 氨氮有证标准样品, 实验结果表明, 2 种载气条件下校准曲线均可以得到很好的线性, 测定有证标准样品使用氮气或空气作为载气差别不大, 均能满足实验需要, 2 种载气均可选择。实验结果见表 13。

表 13 载气选择结果表

	仪器 1 (锌空心阴极灯光源)		仪器 2 (氘灯光源)	
	空气	氮气	空气	氮气
曲线方程	$y=0.1288x-0.0013$	$y=0.1214x+0.0009$	$y=0.1125x+0.0010$	$y=0.1189x+0.0007$
相关系数	$r=0.9999$	$r=0.9997$	$r=0.9999$	$r=0.9999$
测定结果	1.13	1.10	1.09	1.08
相对误差 (%)	2.7	0.0	-0.9	-1.8

5.5 仪器和设备

5.5.1 光源的选择

气相分子吸收光谱仪: 配备氘灯或锌空心阴极灯、自动进样器、自动稀释器等。

原标准: 气相分子吸收光谱仪, 锌 (Zn) 空心阴极灯。

原标准中仅采用锌空心阴极灯作为光源, 测定 213.9 nm 波长处的吸收。如果需要测定其他的物质则需更换空心阴极灯。氘灯是一种连续紫外光源, 可发出 190 nm~400 nm 的连续光谱带。在气相分子吸收光谱仪中进行氨氮等物质的测定时, 可不进行灯的更换。目前已经有多款使用氘灯光谱的气相分子光谱仪, T/CHES 12-2017 标准采用了氘灯光源的气相分

子吸收光谱仪测定氨氮。二氧化氮气体的特征吸收光谱如图 6 所示。

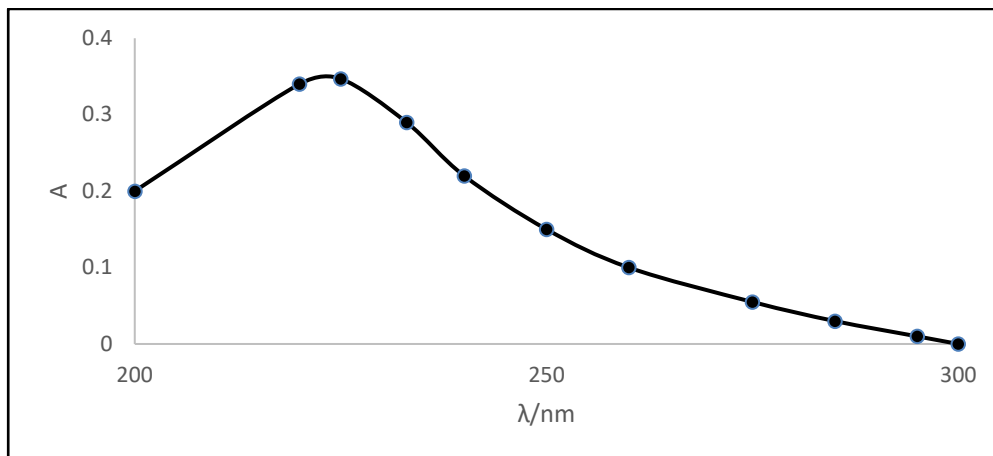


图 6 二氧化氮的特征吸收光谱图

为考察氙灯光源的适用性，标准编制组设计了空白加标水样（浓度为 0.1 mg/L、2 mg/L、20 mg/L）和实际样品（石化厂、制药厂、焦化厂）实验，将 2 种光源的气相分子吸收光谱法进行了比对，实验结果表明 2 种光源具有良好的可比性，2 种光源的仪器均可选择。实验结果见表 14。

表 14 不同光源空白加标水样和实际样品实验结果

序号	仪器 1（锌空心阴极灯光源）						仪器 2（氙灯光源）					
	实验室空白			石化厂	制药厂	焦化厂	实验室空白			石化厂	制药厂	焦化厂
测定浓度 (mg/L)	0	0	0	17.6	12.7	116	0	0	0	19.6	12.6	125
加标浓度 (mg/L)	0.1	2.0	20	20	20	50	0.1	2.0	20	20	20	50
加标后平均浓度(mg/L)	0.09	1.97	19.1	35.4	31.2	161	0.102	1.98	19.8	39.5	32.8	177
相对标准偏差 (%)	8.0	2.5	1.1	2.5	3.1	3.8	2.3	0.52	0.51	1.3	1.2	3.2
加标回收率 (%)	91.2	98.8	95.3	89.0	92.5	89.6	102	99.0	99.2	99.5	101	104

从表14可以看出，氙灯光源加标回收率99.0%~104%，相对标准偏差为0.51%~3.2%；空心阴极灯光源加标回收率为89.0%~98.8%，相对标准偏差为1.1%~8.0%。

5.5.2 设备的优化

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃容器。

气相分子吸收光谱仪：配备氙灯或锌空心阴极灯、自动进样器、自动稀释器等。

一般实验室常用仪器和设备。

原标准：钢铁量瓶：50 ml，具塞。微量可调移液器：50 μ l~250 μ l。可调定量加液器：300 ml 无色玻璃瓶，加液量 0 ml~5 ml。气液分离装置：清洗瓶及样品反应瓶为容积 50 ml 标准磨口玻璃瓶，干燥管装入无水高氯酸镁，用 PVC 软管将各部分连接于仪器。

经调研，随着科技发展和仪器变更，目前“气液分离装置”、手工进样的气相分子吸收光谱仪已被替代，“钢铁量瓶、微量可调移液器、可调定量加液器”亦被替代，因此本次标准修订删除原标准气液分离装置、钢铁量瓶、微量可调移液器、可调定量加液器等内容。

5.6 样品

按照 GB 17378.3^[40]、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3^[31-34]的相关规定采集样品。

将采集好的水样贮存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，用硫酸调节水样至 $\text{pH} \leq 2$ ， $2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，或直接 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻，可保存 7 d。

原标准中保存方法：水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶中，并应充满样品瓶。采集好的水样应立即测定，否则应加硫酸至 $\text{pH} < 2$ （酸化时，防止吸收空气中的氨而沾污），在 $2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存，24 h 内测定。

HJ 535、HJ 536、HJ 537、HJ 665、HJ 666^[6-7,35-37]，对采集方法的描述均为：将采集好的样品贮存于聚乙烯瓶或玻璃瓶中，立即测定，否则应加硫酸至 $\text{pH} < 2$ ， $2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存，7 d 内测定。T/CHES 12^[5]中规定水样采集后及时测定，否则应加硫酸至 $\text{pH} < 2$ （酸化时，防止吸收空气中的氨而沾污），在 $2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存 24 h 内测定，测定前应调节 pH 值为 6~8。

GB 17378.4^[38]中规定海水将采集好的样品贮存于塑料瓶或玻璃瓶中，可保存 3 h， $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻可保存 7 d。

标准编制组对水样保存条件开展实验进行研究。

(1) pH 值的选择

将 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液，调节 pH 值，进行正确度分析，实验结果表明：水样的 pH 值 1.50~11.8 范围内对测试结果影响不大。但因为氨氮在碱性条件以游离氨的形式存在，所以保存时调节水样至 $\text{pH} \leq 2$ 。实验结果见图 7。

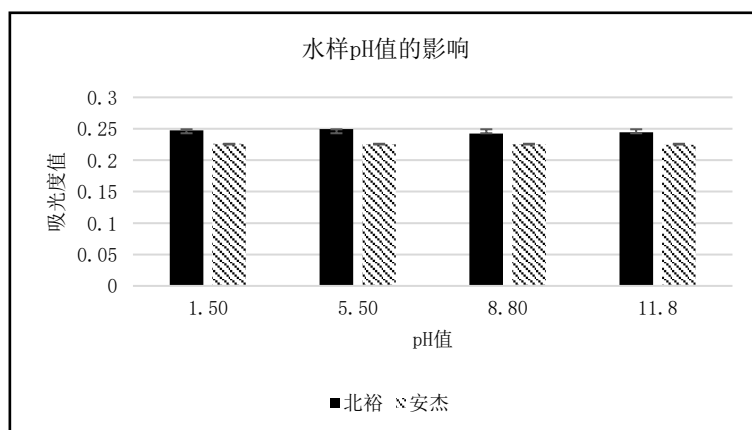


图 7 水样不同 pH 值测试结果

(2) 水样保存时间的选择

分别采集地表水、地下水、生活污水和工业废水实际样品，存放于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中，立即加硫酸至 $\text{pH} \leq 2$ ，在 $2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存。实验室分别在 1 d~7 d 进行分析，以考察不同保存时间，不同贮存材质中氨氮的测试结果变化情况，实验结果表明：在 $\text{pH} \leq 2$ ， $2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，存放于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中、1 d~7 d 氨氮样品的测试结果无显著性差异。实验结果见图 8 和图 9。

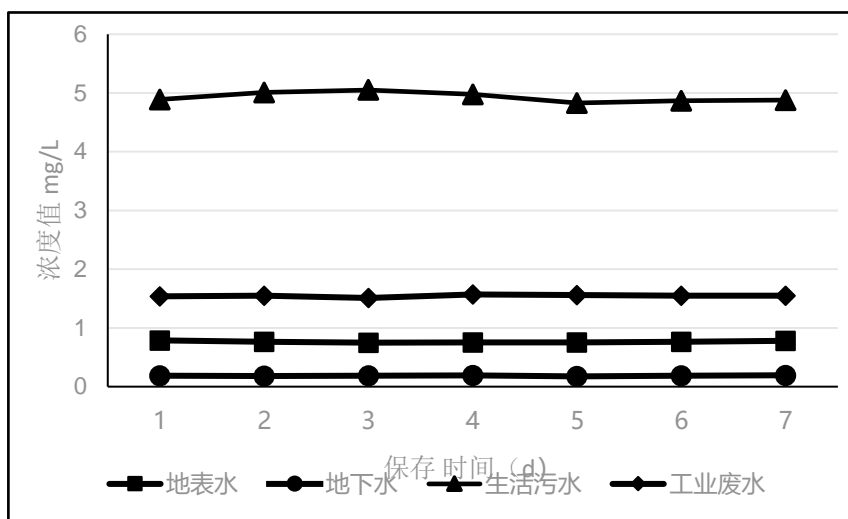


图 8 硬质玻璃保存实验研究

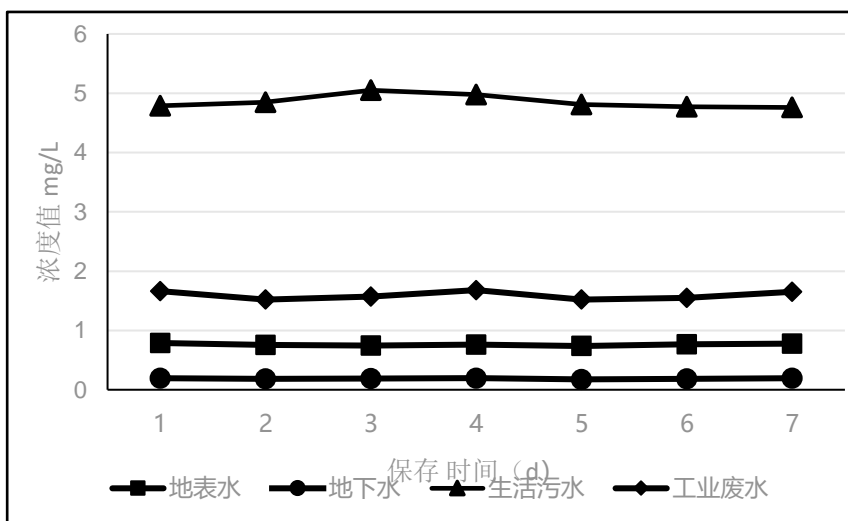


图 9 聚乙烯瓶保存实验研究

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件的优化

因不同的仪器型号有不同的参数设置，本标准针对空心阴极灯光源和氙灯光源推荐了仪器参考条件，可根据实际情况进行最优化设置，按照仪器说明书连接气相分子吸收光谱仪

的管路和线路，开启仪器预热，按表 15（或参考仪器说明书）设置仪器参考条件。将实验用水接入气相分子吸收光谱仪的稀释液接口，载流液接入载流液接口，氧化剂接入氧化剂接口，待吸光度基线稳定（1 min 内基线漂移不超过±0.0005）后开始测定。

表 15 仪器参考条件

光源	氘灯光源	空心阴极灯光源
载气	空气/氮气	
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min	
气源输出压力	0.3 MPa~0.4 MPa	
测量方式	峰高/峰面积	
工作波长	214.7 nm	213.9 nm
狭缝	2.0 nm	1.0 nm
加热温度	60 °C~90 °C	

原标准中，参考工作条件空心阴极灯电流：3 mA~5 mA；载气（空气）流量：0.5 L/min；工作波长：213.9 nm；光能量保持在 100%~170% 范围内；测量方式：峰高或峰面积。

仪器工作波长、灯电流、负高压厂家设定不可更改，无法开展相关优化实验。

仪器载气流量可更改，标准编制组开展载气流量的影响实验，结果表明，载气流量建议选择 在 0.1 L/min~0.2 L/min，均能满足要求。影响研究过程如下：

参考仪器厂家设置，以氘灯光源、空气载气的仪器设备调节载气流量，测定浓度为 2.0 mg/L 的氨氮标准溶液，通过流量对应吸光度值大小和该图谱的平台效果确定最佳载气流量。正常的峰型应呈阶梯状，峰形平滑、无突变、顺滑，起点在零点附近，峰形结束端趋近于水平线。

实验以锌空心阴极灯光源、氮气载气的仪器设备做校准曲线，流量在 0.1 L/min~0.2 L/min 时，校准曲线的线性均满足要求。

5.7.2 校准曲线的建立

（1）手动配制校准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、1.00 ml、4.00 ml、8.00 ml、16.0 ml、20.0 ml 氨氮标准使用液 1 于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。此校准曲线系列质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L，可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准曲线系列的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立校准曲线。

（2）自动稀释校准曲线的建立

使用氨氮标准使用液 2，放置于自动进样器的进样盘上。按 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L 的顺序设置好曲线系列，可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件启动测试，仪器自动稀释得到校准曲线系列不同浓度溶液，并分别测定其吸光度。以校准曲线系列的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立校准曲线。

原标准中，校准曲线的绘制：使用亚硝酸盐氮标准使用液直接绘制氨氮的标准曲线。用

微量移液器逐个移取 0 μl、50 μl、100 μl、150 μl、200 μl、250 μl 标准使用液置于样品反应瓶中，加水至 2 ml，用定量加液器、加入 3 ml 盐酸，再加入 0.5 ml 无水乙醇，将反应瓶盖与样品反应瓶密闭，通入载气，依次测定各标准溶液吸光度，以吸光度与相对应的氨氮的量（μg）绘制校准曲线。

原标准中校准曲线使用的标准物质是亚硝酸钠，本标准将校准曲线使用的标准物质改为氨氮标准溶液。标准编制组对校准曲线的拐点开展研究，实验结果表明，两台气相分子吸收光谱仪出现校准曲线拐点分别是在氨氮 4.5 mg/L（锌空心阴极灯光源）和 10 mg/L（氙灯光源）时，考虑到各实验室地域差异、条件差异，以及使用的试剂情况差异，保留原标准中校准曲线最高做到 2.00 mg/L，根据设备情况经验证后各实验室可适当扩大校准曲线浓度最高点。实验过程如下：

取氨氮标准溶液，以试剂最佳配比，即载流液：30% 盐酸和 25% 乙醇；溴酸盐混合液：2.81 g 溴酸钾和 30 g 溴化钾；氧化剂：3 ml 溴酸盐，6 ml 盐酸溶液（ $c \approx 6 \text{ mol/L}$ ），50 ml 氢氧化钠，100 ml 实验用水做校准曲线，北裕 GMA 376（锌空心阴极灯光源）、安杰 AJ 3700（氙灯光源）的校准曲线拐点如图 10 所示。

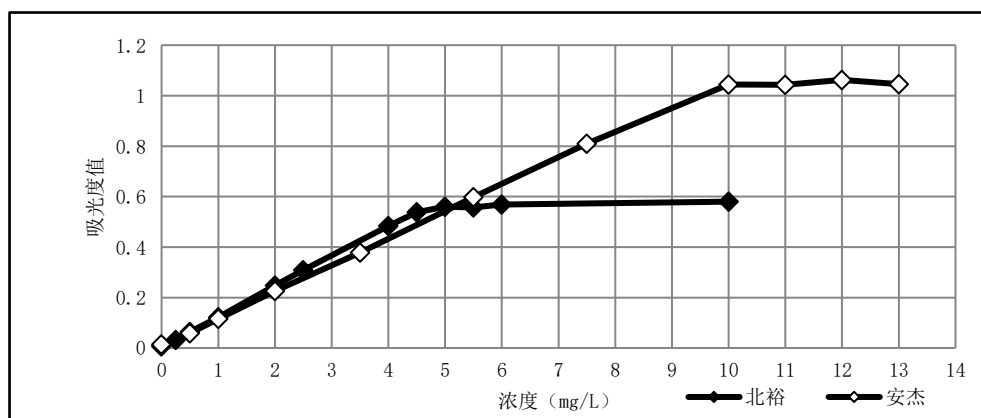


图 10 校准曲线拐点图

5.8 结果计算

样品中氨氮（以N计）的质量浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中氨氮的质量浓度（以N计），mg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——实验室空白的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率，L/mg；

D ——试样稀释倍数。

当测定结果<1.00 mg/L时，测定结果小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果≥1.00 mg/L时，保留3位有效数字。

5.9 方法特性指标

5.9.1 方法检出限

实验室根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，按照摸索出的样品分析全部步骤，做了相应目标化合物的检出限。由于空白试验中一般检测不出氨氮，因此采用测试估计检出限 3~5 倍浓度空白加标样品的方式进行检出限的计算。连续测定 0.05 mg/L 的氨氮溶液 7 次，根据公式 $MDL=S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 计算检出限，其中： $t_{(n-1, 0.99)}=3.143$ 、 $n=7$ 。

检出限和测定下限数据见表 16。且平均值与检出限的比值为 3.1，说明检出限实验的加标浓度合适。

表 16 检出限实验结果表

	加标浓度 (mg/L)	测定浓度 (mg/L)
1	0.05	0.052
2	0.05	0.050
3	0.05	0.045
4	0.05	0.045
5	0.05	0.044
6	0.05	0.040
7	0.05	0.043
平均值	/	0.046
标准偏差	/	0.004
检出限	/	0.015
测定下限	/	0.060
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。		

本实验室采用的 AJ-3700 和 GMA 376 型气相分子吸收光谱仪的仪器检出限为 0.02 mg/L， 综上，确定方法检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L。

5.9.2 校准控制指标

实验室内校准控制指标如表 17。

表 17 实验室内校准控制指标

实验室空白吸光度	校准曲线相关系数	校准曲线中间浓度点测定偏差 (%)
0.0101~0.0117	0.9997	6.7

5.9.2 精密度

标准编制组对氨氮有证标准物质/标准样品 0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L (1.67 mg/L ±0.10 mg/L 标样取 5 ml 配制) 和 1.67 mg/L±0.10 mg/L 分别进行了 6 次平行测定, 测定均值分别为 0.324 mg/L、0.879 mg/L 和 1.72 mg/L, 相对标准偏差分别为 1.7%、0.86%和 1.1%。6 次平行测定结果的极大值和极小值, 分别进行极差浓度统计, 计算实验室内相对偏差分别为 2.6%、1.2%和 1.2%。测定结果见 18。

对地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水分别进行了 6 次平行测定, 测定均值分别为 0.185 mg/L、0.765 mg/L、0.052 mg/L、4.87 mg/L 和 1.55 mg/L, 相对标准偏差分别为 3.9%、2.1%、12%、3.5%和 1.3%。6 次平行测定结果的极大值和极小值, 分别进行极差浓度统计, 计算实验室内相对偏差分别为 5.1%、2.5%、14%、4.3%和 1.9%。测定结果见 18。

表 18 精密度控制实验结果

	有证标准物质/标准样品			地表水	地下水	海水	生活 污水	工业 废水	
	0.318 mg/L ±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L ±0.10 mg/L						
测定浓度 (mg/L)	1	0.322	0.886	1.71	0.194	0.782	0.044	4.74	1.55
	2	0.322	0.878	1.73	0.184	0.788	0.048	4.69	1.54
	3	0.324	0.876	1.70	0.179	0.763	0.057	5.11	1.55
	4	0.323	0.869	1.74	0.188	0.749	0.047	5.05	1.51
	5	0.334	0.877	1.70	0.191	0.752	0.058	4.78	1.57
	6	0.317	0.890	1.74	0.175	0.755	0.057	4.83	1.56
均值浓度 (mg/L)	0.324	0.879	1.72	0.185	0.765	0.052	4.87	1.55	
RSD (%)	1.7	0.86	1.1	3.9	2.1	12	3.5	1.3	
相对误差 (%)	1.8	5.3	3.0	/					
极差浓度 (mg/L)	0.017	0.021	0.04	0.019	0.039	0.014	0.42	0.06	
相对偏差 (%)	2.6	1.2	1.2	5.1	2.5	14	4.3	1.9	
注: “/” 为该部分无内容或未进行计算。									

5.9.3 正确度

分别对氨氮有证标准物质/标准样品 0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L (1.67 mg/L±0.10 mg/L 标样取 5 ml 配制) 和 1.67 mg/L±0.10 mg/L 分别进行了 6 次平行测定, 测定均值分别为 0.324 mg/L、0.879 mg/L 和 1.72 mg/L, 相对误差分别为 1.8%、5.3%和 3.0%, 测定结果见表 18。

分别对加标浓度为 0.1 mg/L、0.2 mg/L 和 0.34 mg/L 的地表水实际样品进行了 6 次加标分析测定, 加标回收率分别为 121%、115%和 114%, 测定结果见表 19。

分别对加标浓度为 0.38 mg/L、0.8 mg/L 和 1.5 mg/L 的地下水实际样品进行了 6 次加标分析测定, 加标回收率分别为 121%、115%和 119%, 测定结果见表 19。

分别对加标浓度为 0.08 mg/L、0.14 mg/L 和 0.28 mg/L 的海水实际样品进行了 6 次加标分析测定，加标回收率分别为 113%、117%和 117%，测定结果见表 19。

分别对加标浓度为 2.8 mg/L、5.6 mg/L 和 10.0 mg/L 的生活污水实际样品进行了 6 次加标分析测定，加标回收率分别为 114%、106%和 104%，测定结果见表 19。

分别对加标浓度为 0.8 mg/L、1.6 mg/L 和 3.0 mg/L 的工业废水实际样品进行了 6 次加标分析测定，加标回收率分别为 125%、125%和 122%，测定结果见表 19。

表 19 正确度实验结果

		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	
地表水	测定值 (mg/L)	1	0.214	0.310	0.433	0.598
		2	0.204	0.322	0.433	0.588
		3	0.199	0.332	0.434	0.595
		4	0.208	0.331	0.435	0.594
		5	0.211	0.333	0.437	0.596
		6	0.195	0.331	0.439	0.590
	均值 (mg/L)		0.205	0.327	0.435	0.594
	加标浓度 (mg/L)		/	0.1	0.2	0.34
加标回收率 (%)		/	121	115	114	
地下水	测定值 (mg/L)	1	0.827	1.26	1.76	2.59
		2	0.833	1.27	1.72	2.56
		3	0.808	1.28	1.74	2.62
		4	0.794	1.27	1.71	2.59
		5	0.797	1.28	1.74	2.62
		6	0.800	1.26	1.73	2.61
	均值 (mg/L)		0.810	1.27	1.73	2.60
	加标浓度 (mg/L)		/	0.38	0.8	1.5
加标回收率 (%)		/	121	115	119	
海水	测定值 (mg/L)	1	0.125	0.217	0.307	0.478
		2	0.133	0.234	0.295	0.454
		3	0.141	0.230	0.302	0.468
		4	0.150	0.224	0.297	0.470
		5	0.148	0.232	0.306	0.476
		6	0.135	0.235	0.306	0.458
	均值 (mg/L)		0.139	0.229	0.302	0.467
	加标浓度 (mg/L)		/	0.08	0.14	0.28
加标回收率 (%)		/	113	117	117	
生活污水	测定值 (mg/L)	1	4.74	7.99	10.8	15.3
		2	4.69	7.91	10.8	15.3
		3	5.11	7.99	10.9	15.2
		4	5.05	8.03	10.7	15.0
		5	4.78	8.25	10.8	15.4
		6	4.83	8.15	10.7	15.2

		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	
	均值 (mg/L)	4.87	8.05	10.8	15.2	
	加标浓度 (mg/L)	/	2.8	5.6	10.0	
	加标回收率 (%)	/	114	106	104	
工业 废水	测定值 (mg/L)	1	1.55	2.57	3.55	5.19
		2	1.54	2.51	3.56	5.19
		3	1.55	2.52	3.63	5.23
		4	1.51	2.54	3.52	5.19
		5	1.57	2.54	3.61	5.24
		6	1.56	2.60	3.58	5.22
	均值 (mg/L)	1.55	2.55	3.58	5.21	
	加标浓度 (mg/L)	/	0.8	1.6	3.0	
	加标回收率 (%)	/	125	125	122	
	注：“/”为该部分无内容或未进行计算。					

5.10 质量保证和质量控制

原标准无相关阐述。标准编制组参考水中氨氮的测定方法中（HJ 535、HJ 536、HJ 537、HJ 665、HJ 666）^[6-7,35-37]和《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书》（试行）中氨氮的测定 GJW-03-SSG-008，同时结合标准编制组实验室内结果和 7 个实验室方法验证结果，从实验室空白试验、校准曲线、平行样的测定、加标样品的测定、标准样品的测定等方面，规定以下质量保证与质量控制措施。

5.10.1 实验室空白试验

标准编制组实验室内结果显示，实验室空白吸光度为 0.0101~0.0117，见表 17。

7 个实验室方法验证结果显示，实验室空白吸光度为 0.0032~0.0190，见《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》中表 2-8。

综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准规定：每批样品（≤20 个）应至少做 1 个实验室空白，实验室空白试验的吸光度应低于 0.030。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

参照国内同类方法标准对实验室空白试验的要求，一般情况下，实验室空白中不能检出氨氮。

5.10.2 校准曲线

标准编制组实验室内结果显示，校准曲线相关系数为 0.9997，校准曲线中间浓度点测定相对误差最大为 6.7%，见表 17。

7 个实验室方法验证结果显示，校准曲线相关系数最小为 0.9991，校准曲线中间浓度点测定相对误差最大为 5.8%，见《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》中表 2-9。

综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准规定：校准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），校准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。每批样品（ ≤ 20 个）应至少测定 1 个校准曲线中间浓度点的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新绘制校准曲线。

5.10.3 精密度控制

标准编制组 6 次平行测定结果的极大值和极小值，分别进行极差统计，计算实验室内相对偏差，数据统计显示，当样品氨氮含量 ≤ 1.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差最大为 14%；当样品氨氮含量为 > 1.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差最大为 4.3%，见表 18。

7 个实验室方法验证时，每个实验室 6 次平行测定结果的极大值和极小值，分别进行极差统计，计算实验室内相对偏差，数据统计显示，当样品氨氮含量 ≤ 1.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差最大为 10%；当样品氨氮含量为 > 1.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差最小为-5.8%。统计结果见表 20。

综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准规定：每批样品（ ≤ 20 个）至少测定 10%的平行样，样品数量 ≤ 10 个时，应至少测定 1 个平行样。当样品氨氮含量 ≤ 1.00 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内；当样品氨氮含量 > 1.00 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内。

表 20 方法验证单位实验室内相对偏差控制实验结果

		标准样品 0.318 \pm 0.020	标准样 品 0.835	标准样品 1.67 \pm 0.10	地表水	地下水	海水	生活 污水	工业 废水
测定 浓度 (mg /L)	1	0.333	0.866	1.68	0.140	0.440	0.098	1.18	325
	2	0.330	0.821	1.68	0.140	0.360	0.090	1.24	365
	3	0.321	0.826	1.68	0.120	0.360	0.097	1.24	355
	4	0.326	0.818	1.72	0.130	0.410	0.082	1.18	365
	5	0.320	0.803	1.72	0.130	0.380	0.102	1.24	335
	6	0.318	0.823	1.74	0.120	0.410	0.102	1.32	360
方法验证 实验室		重庆	酒泉	重庆	重庆	重庆	酒泉	重庆	重庆
极差浓度 (mg/L)		0.015	0.063	0.06	0.020	0.080	0.012	0.14	40
相对偏差 (%)		2.3	3.8	-1.8	7.7	10	6.1	-5.6	-5.8

5.10.4 正确度控制

标准编制组实验室内结果显示，不同样品的加标回收率范围为 104%~125%，见表 19。

7 个实验室验证数据统计显示，不同实际样品的加标回收率范围为 80.5%~116%。

考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，本标准规定：每批样品（ ≤ 20

个)至少测定 1 个有证标准样品或基体加标样品。有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内, 加标回收率应控制在 75%~130%之间。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

分别选取地表水、地下水、生活污水、海水, 以及多种典型工业废水: 石化企业废水、焦化企业废水、造纸企业废水、畜禽养殖废水进行方法比对, 对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品。

方法比对安排如下:

(1) 原标准中使用的仪器气液分离装置外置, 目前这种仪器已经淘汰。故本次方法比对实验采用气液分离装置内置的气相分子吸收光谱仪, 空心阴极灯作为光源, 采用原标准方法《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2005)的试剂配比, 由安徽省生态环境监测中心采集典型废水样品: 生活污水进、出口, 畜禽养殖进、出口, 造纸厂进、出口, 与原标准方法《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2005)进行比对。

(2) 地表水、生活污水、工业废水与《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)进行比对; 造纸厂废水进口成分比较复杂, 与《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665-2013)进行比对; 地下水与《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536-2009)进行比对; 海水与《海洋监测规范第 4 部分: 海水分析》(GB 17378.4-2007) (36.2) 次溴酸盐氧化法进行比对。

(3) 采用配对样本 t 检验法判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。

方法比对内容具体见表 21。

表 21 方法比对内容

方法比对单位	比对样品	比对方法		测定要求
		手工经典方法	原标准	
安徽省生态环境监测中心	生活污水进、出口; 畜禽养殖进、出口; 造纸厂进、出口	造纸厂废水进口 HJ 665-2013; 其他 HJ 535-2009	HJ/T 195-2005	每种水样采集至少 7 个浓度水平接近的样品, 制备样品进行分析和计算。每个样品新方法 with 比对方法均测平行双样, 取平行双样的平均值, 获得 7 组配对测定数据。
湖北省生态环境监测中心站	地表水; 地下水; 焦化厂进、出口	地下水 HJ 536-2009; 其他 HJ 535-2009	/	
江西省生态环境监测中心	海水; 石化厂进口; 盐化基地进口	海水 GB 17378.4-2007 (36.2); 其他 HJ 535-2009		
注: “/” 为该部分无内容。				

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 与原标准比对

方法比对结果如表22所示。

表 22 与原标准方法比对数据

水样类型	方法名称	测量结果 (mg/L)							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
生活污水进口	本方法	37.2	38.0	35.8	38.8	37.9	37.4	34.0	1.970
	比对方法	37.2	38.4	36.5	39.3	39.2	38.2	38.8	
生活污水出口	本方法	0.428	0.332	0.198	0.161	0.112	0.110	0.102	1.957
	比对方法	0.428	0.318	0.176	0.158	0.113	0.108	0.098	
畜禽养殖进口	本方法	4.08	4.22	4.34	4.36	4.05	4.08	4.38	2.302
	比对方法	3.93	4.23	3.90	4.00	4.06	4.04	4.26	
畜禽养殖出口	本方法	2.12	2.11	2.08	2.10	2.08	2.03	2.06	1.213
	比对方法	2.11	2.08	1.90	1.93	2.03	1.68	2.28	
造纸厂进口	本方法	0.513	0.508	0.664	0.560	0.566	0.545	0.634	0.774
	比对方法	0.496	0.478	0.671	0.562	0.567	0.547	0.641	
造纸厂出口	本方法	2.23	2.60	2.45	2.54	2.55	2.66	2.64	1.955
	比对方法	2.29	2.20	2.34	2.26	2.43	2.44	2.76	

本标准与原标准测定结果的 t 值在0.774~2.302之间，均小于 $t_{(6,0.95)}=2.447$ ，这表明本标准与原标准没有显著性差异，具有良好的可比性。

6.2.2 与国内现行有效标准比对

方法比对结果如表23所示。

表 23 与现行有效标准比对数据

水样类型	方法名称	测量结果 (mg/L)							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
地表水	本方法	0.736	0.684	0.692	0.722	0.754	0.775	0.758	1.640
	比对方法 (HJ 535-2009)	0.756	0.678	0.728	0.787	0.758	0.749	0.800	
地下水	本方法	0.503	0.514	0.532	0.511	0.531	0.520	0.508	1.191

水样类型	方法名称	测量结果 (mg/L)							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
	比方法 (HJ 536-2009)	0.492	0.531	0.491	0.527	0.511	0.507	0.496	
	本方法	0.109	0.110	0.108	0.108	0.116	0.127	0.126	
海水	比方法 (GB 17378.4-2007) (36.2) 次溴酸盐氧化法	0.105	0.109	0.106	0.112	0.111	0.109	0.109	1.964
	本方法	0.109	0.110	0.108	0.108	0.116	0.127	0.126	
生活污水 进口	比方法 (HJ 535-2009)	36.3	36.9	33.8	38.3	38.5	36.0	34.7	1.730
	本方法	37.2	38.0	35.8	38.8	37.9	37.4	34.0	
生活污水 出口	比方法 (HJ 535-2009)	0.408	0.323	0.194	0.165	0.122	0.125	0.114	0.237
	本方法	0.428	0.332	0.198	0.161	0.112	0.110	0.102	
畜禽养殖 进口	比方法 (HJ 535-2009)	4.13	4.24	4.33	4.35	4.07	4.10	4.41	2.121
	本方法	4.08	4.22	4.34	4.36	4.05	4.08	4.38	
畜禽养殖 出口	比方法 (HJ 535-2009)	2.03	2.20	2.17	2.17	2.08	2.12	2.09	1.578
	本方法	2.12	2.11	2.08	2.10	2.08	2.03	2.06	
造纸厂 进口	比方法 (HJ 665-2013)	0.468	0.514	0.652	0.589	0.660	0.616	0.484	0.035
	本方法	0.513	0.508	0.664	0.560	0.566	0.545	0.634	
造纸厂 出口	比方法 (HJ 535-2009)	1.98	2.53	2.22	2.40	2.44	1.62	2.62	2.002
	本方法	2.23	2.60	2.45	2.54	2.55	2.66	2.64	
焦化厂进 口	比方法 (HJ 535-2009)	9.66	10.2	9.69	10.2	10.2	9.41	9.53	1.838
	本方法	9.81	10.0	10.1	10.6	10.1	9.81	10.3	
焦化厂 出口	比方法 (HJ 535-2009)	1.60	1.63	1.64	1.62	1.71	1.63	1.65	1.915
	本方法	1.62	1.68	1.65	1.68	1.68	1.66	1.67	
石化厂 进口	比方法 (HJ 535-2009)	12.4	12.8	12.4	12.6	12.2	12.2	12.7	2.119
	本方法	12.6	14.0	12.4	13.8	12.4	13.8	12.4	

水样类型	方法名称	测量结果 (mg/L)							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
盐化基地 进口	本方法	13.9	13.9	14.0	13.6	13.7	13.5	13.4	2.156
	比对方法 (HJ 535-2009)	13.6	13.7	13.7	13.5	13.6	13.6	12.5	

本标准与国内现行有效标准测定结果的 t 值在 0.035~2.156 之间, 均小于 $t_{(6,0.95)}=2.447$, 这表明本标准与国内现行有效的标准没有显著性差异, 具有良好的可比性。

6.2.3 方法比对结论

从比对结果看, 本标准方法与原标准方法测量结果无显著性差异, 标准实施后对数据的延续性、可比性均没有影响。与现行的纳氏试剂分光光度法、连续流动-水杨酸分光光度法、水杨酸分光光度法、次溴酸盐氧化法可比, 且本方法测定范围宽, 抗干扰能力强, 回收率高, 自动化程度高, 分析样品速度快, 更适合于大批量样品的分析检测。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证实验室和人员情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 和《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号) 的要求, 组织 7 个通过检验检测机构资质认定、具备验证实验条件实验室开展本标准的方法验证, 实验室覆盖全国各地地理区域(或典型环境条件), 能覆盖全国环境监测机构的各类水平, 包括市场上主流的品牌、光源的气相分子吸收光谱仪。参加验证实验室和验证人员情况见表 24、表 25。

表 24 参加验证实验室情况

验证单位	地理区域	参加验证仪器	仪器光源
广东省汕头生态环境监测中心站	南	GMA 3380	氘灯
辽宁省大连生态环境监测中心	东北	GMA 3376	氘灯
辽宁省抚顺生态环境监测中心	东北	AJ 3700	氘灯
重庆市生态环境监测中心	西南	GMA 3376	锌空心阴极灯
广东省生态环境监测中心	南	AJ 3700	氘灯
甘肃省酒泉生态环境监测中心	西北	GMA 450	氘灯
江西省宜春生态环境监测中心	中部	GMA 3376	锌空心阴极灯

表 25 参加验证的人员情况表

验证单位	姓名	性别	年龄 (岁)	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限(年)
广东省汕头生态环境监测中心站	陆国永	男	33	工程师	生物化学与分子生物学	8
	肖梅玲	女	32	助理工程师	环境工程	3
	薛俊发	男	31	助理工程师	无机化学	1
	刘 莺	女	42	高级工程师	分析化学	16
辽宁省大连生态环境监测中心	张 帆	女	33	助理工程师	应用化学	7
	彭 晓	女	35	工程师	有机化学	10
辽宁省抚顺生态环境监测中心	陈志强	男	37	工程师	分析化学	10
重庆市生态环境监测中心	肖 婷	女	38	高级工程师	环境工程	1
	李 菲	女	32	工程师	分析化学	5
	杨利利	女	30	工程师	分析化学	4
	郑 璇	女	43	正高级工程师	物理化学	12
广东省生态环境监测中心	张 琤	女	40	高级工程师	应用化学	15
	黎文豪	男	32	助理工程师	应用化学	8
甘肃省酒泉生态环境监测中心	刘晓燕	女	47	高级工程师	公共卫生	27
	袁丽艳	女	42	工程师	环境科学	18
	文 婷	女	34	工程师	化学	6
	张 耀	男	29	助理工程师	应用化学	6
江西省宜春生态环境监测中心	余 萍	女	56	高级工程师	环境监测	38
	刘 晶	男	36	工程师	生物工程	11
	骆 安	男	33	助理工程师	应用化学	3
	刘仁杰	男	26	助理工程师	环境工程	1

7.1.2 方法验证方案

选取 7 个实验室，统一准备验证需要的有证标准样品和实际样品，然后与验证单位确定验证时间。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求，主要验证方法检出限、方法测定下限、方法精密度、方法正确度等。在实验室方法验证前，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。

7.1.2.1 方法验证前的准备

方法检出限的验证：测定加标浓度为0.07 mg/L的实验室空白加标样品，剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差 S ，此时检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。

方法测定下限：参照HJ 168-2020，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

方法精密度的验证：

(1)有证标准物质/标准样品的测定：选用氨氮0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L（1.67 mg/L±0.10 mg/L标样取5 ml配制）和1.67 mg/L±0.10 mg/L的有证标准样品，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

(2)实际样品测定：7个实验室对统一分发的地表水、地下水、生活污水，多种典型工业废水（猪场进口、中药制剂出口、石化厂进口）和海水的实际样品进行测定，分别计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

标准编制组对各验证实验室的方法验证报告中数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

方法正确度的验证：

(1)有证标准物质/有证标准样品的测定：选用氨氮有证标准物质/标准样品0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L（1.67 mg/L±0.10 mg/L标样取5 ml配制）和1.67 mg/L±0.10 mg/L，按全程序每个样品至少平行测定6次，分别计算各浓度或含量样品的相对误差。

(2)实际样品测定：7个实验室对表 27 的实际样品进行 0.5~3 倍浓度加标，统一分发样品按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各浓度样品的加标回收率。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对误差均值和加标回收率最终值。方法验证方案见表 26，方法验证样品情况见表 27。

表 26 方法验证方案

水体类型	低浓度样品		中浓度样品		高浓度样品	
	样品来源	样品参考浓度 (mg/L)	样品来源	样品参考浓度 (mg/L)	样品来源	样品参考浓度 (mg/L)
有证标准样品	/	0.318±0.020	/	0.835	/	1.67±0.10
地表水	江西境内	0.09	江西境内	0.17	江西境内	0.80
海水	大连市普兰店湾海域	ND	/	/	/	/
生活污水	/	/	污水厂出口	1.07	/	/
地下水	南昌市某地井水	0.34	/	/	/	/
工业废水	中药制剂出口	7	石化厂进口	55	猪场进口	280

注：ND为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 27 方法验证样品情况

水样	样品参考浓度 (mg/L)	水样前处理方法	加标浓度 (mg/L)	保存	精密度的实验	正确度的实验
地表水	0.09	/	0.20	用浓硫酸调节水样 pH 至 ≤2	(1) 全程序每个样品至少平行测定 6 次; (2) 分别计算各浓度或含量样品的平均值、标准偏差及相对标准偏差。	全程序每个样品至少平行测定 6 次, 分别计算各浓度或含量样品的加标回收率。
	0.17	/	0.40			
	0.80	/	0.80			
海水	ND	/	0.10			
生活污水	1.07	/	0.80			
地下水	0.34	/	0.80			
工业废水	280	手工稀释 250 倍后进样	稀释后加 0.70			
	7	手工稀释 10 倍进样	稀释后加 0.80			
	55	水样 pH ≤ 2 取 100 ml 水于锥形瓶, 煮沸 5 min ~ 10 min 后冷却, 手工稀释 50 倍进样	稀释后加 0.80			

注: ND 为浓度低于检出限; “/” 为该部分无内容或未进行计算。

7.2 方法验证过程与结论

7.2.1 方法验证的主要工作过程

(1) 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, 给参加验证的操作人员宣贯了方法标准, 熟悉和掌握了方法原理、操作步骤, 使用符合标准要求的试剂和材料、仪器和设备等。7 个验证实验室依据《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》验证方案, 进行精密度、正确度验证实验, 同时进行了检出限的相关实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

(2) 《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》见附件一。

7.2.2 方法验证统计分析结论及评估结论

(1) 本标准测定氨氮的方法检出限为 0.02 mg/L, 测定下限分别为 0.08 mg/L。

(2) 7 个实验室分别对氨氮浓度为 0.318 mg/L ± 0.020 mg/L、0.835 mg/L (1.67 mg/L ± 0.10 mg/L 标样取 5 ml 配制) 和 1.67 mg/L ± 0.10 mg/L 的统一有证标准物质/标准样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 0.38%~1.8%、0.94%~2.5% 和 0.37%~1.6%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.7%、2.7% 和 2.7%; 重复性限分别为 0.01 mg/L、0.03 mg/L 和 0.05 mg/L; 再现性限分别为 0.03 mg/L、0.07 mg/L 和 0.13 mg/L。

7 个实验室分别对氨氮平均测定浓度为 0.12 mg/L、0.20 mg/L 和 0.82 mg/L 的统一地表水实际样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~6.9%、0.51%~4.6% 和 0.33%~5.6%; 实验室间相对标准偏差分别为 8.1%、6.8% 和 5.5%; 重复性限为 0.01 mg/L、0.01 mg/L 和 0.06 mg/L; 再现性限为 0.03 mg/L、0.04 mg/L 和 0.14 mg/L。

7 个实验室对氨氮加标浓度为 0.10 mg/L 的统一海水实际样品进行了 6 次重复测定: 实

验室内相对标准偏差为0.00%~8.4%;实验室间相对标准偏差为14%;重复性限为0.01 mg/L;再现性限为0.04 mg/L。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为1.18 mg/L的统一生活污水实际样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差为0.64%~6.3%;实验室间相对标准偏差为4.0%;重复性限为0.10 mg/L;再现性限为0.15 mg/L。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.37 mg/L的统一地下水实际样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差为0.84%~8.1%;实验室间相对标准偏差为3.5%;重复性限为0.04 mg/L;再现性限为0.05 mg/L。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为7.29 mg/L、52.4 mg/L和310 mg/L的统一工业废水实际样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差分别为0.23%~3.5%、0.28%~1.8%和0.52%~4.8%;实验室间相对标准偏差分别为7.0%、6.0%和7.9%;重复性限分别为0.36 mg/L、1.7 mg/L和22 mg/L;再现性限分别为1.5 mg/L、8.0 mg/L和72 mg/L。

(3) 7个实验室分别对氨氮浓度为0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L (1.67 mg/L±0.10 mg/L 标样取5 ml 配制)和1.67 mg/L±0.10 mg/L的统一有证标准物质/标准样品进行了6次重复测定:相对误差范围分别为0.10%~4.7%、0.06%~5.4%和0.10%~3.6%;相对误差最终值分别为2.4%±3.7%、2.6%±3.6%和1.6%±2.3%。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为0.12 mg/L、0.20 mg/L和0.82 mg/L,加标浓度为0.20 mg/L、0.40 mg/L和0.80 mg/L的统一地表水实际样品进行了6次重复测定:加标回收率范围分别为97.3%~116%、85.5%~106%和92.5%~101%;加标回收率最终值分别为104%±12.0%、98.1%±14.1%和97.2%±6.29%。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.03 mg/L,加标浓度为0.10 mg/L的统一海水实际样品进行了6次重复测定:加标回收率范围为88.1%~105%;加标回收率最终值为97.9%±12.8%。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为1.18 mg/L,加标浓度为0.80 mg/L的统一生活污水实际样品进行了6次重复测定:加标回收率范围为94.0%~112%;加标回收率最终值为101%±14.8%。

7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.37 mg/L,加标浓度为0.80 mg/L的统一地下水实际样品进行了6次重复测定:加标回收率范围为97.1%~114%;加标回收率最终值为102%±12.0%。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为0.73 mg/L、1.05 mg/L和1.24 mg/L,加标浓度为0.80 mg/L、0.80 mg/L和0.70 mg/L的统一工业废水实际样品进行了6次重复测定:加标回收率范围分别为93.6%~108%、92.4%~100%和80.5%~105%;加标回收率最终值分别为99.5%±9.53%、96.9%±6.42%和96.4%±15.9%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

8 与开题报告的差异说明

无。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2021年12月7日,生态环境部生态环境监测司组织召开了线上征求意见稿技术审查会,编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍,经质询、讨论,形成以下审查意见:

- 1、标准编制单位提供的材料齐全、内容较完整;
- 2、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了较为充分的调研;
- 3、标准定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:

- 1、进一步完善标准文本中干扰和消除章节的描述;
- 2、进一步完善编制说明中实验室空白及其他质控指标确定的依据,细化次溴酸盐氧化剂的加入量、干扰和消除实验的结果说明;
- 3、按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求,对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后,标准编制组根据征求意见稿专家研讨会意见,进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

10 标准实施建议

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中氨氮的测定。

在实际样品分析中,可根据样品加标回收率判断干扰情况及消除效果。

对于复杂基质的水样,建议采用其它方法测定氨氮。

11 参考文献

- [1] Water quality-Determination of ammonium nitrogen-Method by flow analysis(CFA and FLA)and spectrometric detection: ISO 11732: 2005[S].
- [2] Water quality-Determination of ammonium-Distillation and titration method: ISO 5664: 1984[S].
- [3] Water quality-Determination of ammonium-Potentiometricmethod: ISO 6778: 2012[S].
- [4] Determination of ammonium nitrogen by semi-automated colorimetry: EPA350.1[S].
- [5] 中国水利学会.水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法: T/CHES 12—2017[S].北京: 中国水利水电出版社, 2017.
- [6] 环境保护部科技标准司.水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法:HJ 535—2009[S].北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [7] 环境保护部科技标准司.水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法:HJ 536—2009[S].北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [8] CRESSER M S, ISAACSON P J. Talanta[J], 1976 , 23(11/ 12):885-888.
- [9] Vijan prem N, Wood Gorge R. Anal.chem[J], 1981, 53(9):1447-1450.
- [10] Truesdale V.W, Analgst[J], 1971, 96:584.
- [11] 高凤鸣, 张淑华等.用次溴酸钠氧化法测定海水中氨氮的研究[J].海洋通报, 1980(04):41-46.
- [12] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根离子的研究[J].分析化学, 1991, 19(2):1364.
- [13] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J].宝钢技术, 1996 (1):49-52.
- [14] 梁柱, 周慧.气相分子吸收光谱法测定水中的氨氮[J].污染防治技术, 2005, 18(2):38-40.
- [15] 周珂, 刘燕燕, 郑燕萍.高效气相分子吸收法快速测定水中氨氮[J].环境科学技术, 2013(36):149-153.
- [16] 刘盼西, 刘丰奎, 郝俊, 等.气相分子吸收光谱法氨氮氧化反应优化研究[J].分析仪器, 2018(06):141-144.
- [17] 吴卓智, 莫怡玉.塑料管中氧化-气相分子吸收光谱法测定水中的氨氮[J].环境监测管理 与技术, 2008, 20(2):38-40.
- [18] 尹桂兰, 王巧凤, 孟照瑜, 等.气相分子吸收光谱法测定油田废水中氨氮的改进[J].油气田 环境保护, 2016, 26(6):40-42.
- [19] 刘琳娟, 汤春艳, 胡小玲, 等.气相分析吸收光谱法测定海水中的氨氮[J].环境监控与预 警, 2016, 8(2):16-19.
- [20] 尤斌, 阿加尔古丽·赛依提, 古丽娜儿·艾合坦木.气相分子吸收光谱法测定地表水中氨氮 [J].干旱环境监测, 2017, 31(1):13-15.
- [21] 朱卫平, 李婷.采用气相分子吸收光谱法监测生活污水氨氮、总氮的的试验研究[J].资源 节约与环保, 2017, (5):31-33.
- [22] 迟伟伟, 许秋红.气相分析吸收光谱法测定污水中的氨氮[J].污染防治技术, 2018, 31(3):58-60.

- [23] 火明建, 李凯芬, 薛阳, 等.气相分子吸收光谱法测定工业废水中氨氮[J].环境研究与监测, 2017, (30): 32-35.
- [24] 陈世宏, 仇黎萍, 王荣, 等.气相分子吸收光谱法测定空气中的氨氮[J]. 油气田环境保护, 2015, 25(4): 49-53.
- [25] 吕保玉, 潘艳, 蓝月存, 等.氯化钾提取-气相分子吸收光谱法测定土壤中的氨氮[J].化学工程师, 2019 (9): 28-30.
- [26] 覃晓茜, 田文娟, 刘雄.氨氮分析时还原性物质的干扰去除研究[J].环境科学与技术, 2015 (38): 294-296.
- [27] 刘琳娟, 李丽, 汤春艳, 等.气相分子吸收光谱法测定印染废水中氨氮的影响因素[J].环境监控与预警, 2017 (9): 38-41.
- [28] 邝婉文.气相分子吸收光谱法与纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的比较[J].广东化工, 2017, 44 (15): 240-241.
- [29] 何俊, 梁美铃, 王维平, 等.气相分子吸收光谱法测定含有还原性物质水样中氨氮的研究[J]. 四川环境, 2021, 40 (4).
- [30] 齐文启.气相分子吸收光谱仪光源优化方案探讨[C]. 2016 年中国环境与安全监测技术研讨会—第 27 届 MICONEX2016 科学仪器惠及民生系列分会场论集, 2016, (6): 53-55.
- [31] 生态环境部生态环境监测司、法规与标准司.近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测: HJ 442.3—2020[S].北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [32] 生态环境部生态环境监测司、法规与标准司.地表水环境质量监测技术规范: HJ 91.2—2022[S].北京: 中国环境出版集团, 2022.
- [33] 生态环境部生态环境监测司、法规与标准司.污水监测技术规范: HJ 91.1—2019[S].北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [34] 生态环境部生态环境监测司、法规与标准司.地下水环境监测技术规范: HJ 164—2020[S].北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [35] 环境保护部科技标准司.水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法: HJ 537—2009[S].北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [36] 环境保护部科技标准司.水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法: HJ 665—2013[S].北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [37] 环境保护部科技标准司.水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法: HJ 666—2013[S].北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [38] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会.海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析: GB 17378.4—2007[S].北京: 中国标准出版社, 2007.
- [39] 中国环境监测总站编.《环境水质监测质量保证手册》(第二版) [M]. 化学工业出版社, 1994.
- [40] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会.海洋监测规范 第 3 部分: 样品采集、贮存与运输: GB 17378.3—2007[S].北京: 中国标准出版社, 2007.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

项目主编单位：江西省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、
湖北省生态环境监测中心站

验证单位：广东省汕头环境监测中心站、辽宁省大连生态环境监测中心、辽
宁省抚顺生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、广东省生态环境监
测中心、甘肃省酒泉生态环境监测中心、江西省宜春生态环境监测中心

项目负责人及职称：彭刚华 正高级工程师

通讯地址：南昌市洪都北大道1131号监测楼电话：13979161764

报告编写人及职称：李晓燕 高级工程师

报告日期：2021年9月3日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限
广东省汕头生态环境监测中心 站	陆国永	男	33	工程师	生物化学与 分子生物学	8
	肖梅玲	女	32	助理工程师	环境工程	3
	薛俊发	男	31	助理工程师	无机化学	1
	刘 莺	女	42	高级工程师	分析化学	16
辽宁省大连生态环境监测中心	张 帆	女	33	助理工程师	应用化学	7
	彭 晓	女	35	工程师	有机化学	10
辽宁省抚顺生态环境监测中心	陈志强	男	37	工程师	分析化学	10
重庆市生态环境监测中心	肖 婷	女	38	高级工程师	环境工程	1
	李 菲	女	32	工程师	分析化学	5
	杨利利	女	30	工程师	分析化学	4
	郑 璇	女	43	正高级工程师	物理化学	12
广东省生态环境监测中心	张 琤	女	40	高级工程师	应用化学	15
	黎文豪	男	32	助理工程师	应用化学	8
甘肃省酒泉生态环境监测中心	刘晓燕	女	47	高级工程师	公共卫生	27
	袁丽艳	女	42	工程师	环境科学	18
	文 婷	女	34	工程师	化学	6
	张 耀	男	29	助理工程师	应用化学	6
江西省宜春生态环境监测中心	余 萍	女	56	高级工程师	环境监测	38
	刘 晶	男	36	工程师	生物工程	11
	骆 安	男	33	助理工程师	应用化学	3
	刘仁杰	男	26	助理工程师	环境工程	1

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器检出限 (mg/L)	仪器出厂编号	性能状况
广东省汕头生态环境监测中心站	气相分子吸收光谱仪	GMA 3380	0.02	07200190A	重复性 2.3%
辽宁省大连生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA 3376	0.02	12200505A011	校准示值误差： -0.011 mg/L RSD=0.5% Urel=2.8%，k=2
辽宁省抚顺生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	AJ 3700	0.02	09-02	良好
重庆市生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA 3376	0.02	11200414A001	良好
广东省生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	AJ 3700	0.02	10-06	第三方计量检定校准，重复性 (RSD) 0.6%，线性误差-0.4%
甘肃省酒泉生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA 450	0.01	14100017A102	量程：0 mg/L~2 mg/L, 0 mg/L~200 mg/L (自动稀释) 灵敏度：0.002 mg/L
江西省宜春生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA 3376	0.02	11200468A001	自校准/已自校、量程：0 mg/L~2 mg/L 灵敏度：0.1 mg/L~0.15 mg/L

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
无水乙醇	广东光华科技股份有限公司	GR	广东省汕头生态环境监测中心站
盐酸	西陇科学股份有限公司	GR	
氢氧化钠	广东光华科技股份有限公司	GR	
溴酸钾	天津市福晨化学试剂厂	AR	
溴化钾	广州化学试剂厂	AR	
盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 ml	GR	辽宁省大连生态环境监测中心
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	GR	
溴化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	GR	
溴酸钾	Alfa Aesar 100 g	GR	

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
盐酸	北京化工厂、2.5 L	GR	辽宁省抚顺生态环境监测中心
氢氧化钠	北京化工厂、500 g	AR	
溴酸钾	天津市津科精细化工研究所、500 g	AR	
溴化钾	天津市光复精细化工研究所、500 g	GR	
无水乙醇	北京市通广精细化工公司、500 ml	AR	
溴化钾	天津市光复科技发展有限公司、500 g	AR	重庆市生态环境监测中心
溴酸钾	天津市光复精细化工研究所、500 g	GR	
氢氧化钠	川东化工、500 g	GR	
盐酸	川东化工、500 ml	GR	
无水乙醇	川东化工、500 ml	AR	
氨氮标准溶液	生态环境部标准样品研究所、500 mg/L	/	广东省生态环境监测中心
盐酸	西陇科学股份有限公司、500 ml	GR	
无水乙醇	阿拉丁、500 ml	AR	
溴酸钾、溴化钾	阿拉丁、均为 500 g	AR	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司、500 g	AR	
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、500 g	GR	甘肃省酒泉生态环境监测中心
溴酸钾	天津市化学试剂研究所、500 g	GR	
溴化钾	上海中秦化学试剂有限公司、500 g	GR	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml	GR	
无水乙醇	天津市光复科技发展有限公司、500 ml	GR	
氢氧化钠	西陇科学股份有限公司	AR	江西省宜春生态环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司	GR	
溴酸钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	
溴化钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	
无水乙醇	国药集团化学试剂有限公司	AR	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

7个实验室对氨氮浓度为0.07 mg/L的空白加标样品，按照样品分析全步骤进行7次平行测定，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）计算方法检出限和测定下限，原始数据见表1-4~表1-10。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.077
	2	0.077
	3	0.074
	4	0.066
	5	0.072
	6	0.082
	7	0.074
平均值 (mg/L)		0.074
标准偏差 (mg/L)		0.0049
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.015
测定下限 (mg/L)		0.060

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.076
	2	0.068
	3	0.071
	4	0.075
	5	0.062
	6	0.068
	7	0.074
平均值 (mg/L)		0.071
标准偏差 (mg/L)		0.0050
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.016
测定下限 (mg/L)		0.064

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.060
	2	0.064
	3	0.055
	4	0.060
	5	0.061
	6	0.063
	7	0.066
平均值 (mg/L)		0.061
标准偏差 (mg/L)		0.0036
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.012
测定下限 (mg/L)		0.048

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.065
	2	0.072
	3	0.069
	4	0.060
	5	0.069
	6	0.069
	7	0.076
平均值 (mg/L)		0.068
标准偏差 (mg/L)		0.0052
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.016
测定下限 (mg/L)		0.064

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.064
	2	0.061
	3	0.056
	4	0.066
	5	0.056
	6	0.061
	7	0.061
平均值 (mg/L)		0.061
标准偏差 (mg/L)		0.0038
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.012
测定下限 (mg/L)		0.048

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.064
	2	0.066
	3	0.051
	4	0.060
	5	0.065
	6	0.062
	7	0.061
平均值 (mg/L)		0.061
标准偏差 (mg/L)		0.0048
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.015
测定下限 (mg/L)		0.060

表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江西省宜春生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.062
	2	0.058
	3	0.052
	4	0.058
	5	0.064
	6	0.057
	7	0.052
平均值 (mg/L)		0.058
标准偏差 (mg/L)		0.0042
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.013
测定下限 (mg/L)		0.052

1.3 方法精密度测试数据

选取3种不同浓度有证标准样品0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L、1.67 mg/L±0.10 mg/L，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。选取地表水、海水、生活污水、地下水、工业废水统一样品，每个样品平行测定6次，分别计算不同类型样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。各实验室精密度数据结果见表1-11~表1-17。

表 1-11 精密度测试数据

验证单位：广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号	测定结果 (mg/L)											
	标准样品 0.318± 0.020	标准样品 0.835	标准样品 1.67± 0.10	地表水1	地表水2	地表水3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业 废水 1	工业 废水 2	工业 废水 3
1	0.331	0.875	1.73	0.127	0.207	0.806	0.113	1.21	0.380	6.92	50.6	307
2	0.339	0.886	1.72	0.128	0.203	0.815	0.115	1.21	0.375	6.95	50.3	306
3	0.328	0.866	1.73	0.125	0.206	0.808	0.115	1.22	0.379	6.99	49.7	302

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准 样品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业 废水 1	工业 废水 2	工业 废水 3
4	0.334	0.889	1.73	0.121	0.199	0.807	0.113	1.22	0.382	7.03	49.6	303
5	0.334	0.881	1.73	0.125	0.200	0.804	0.113	1.22	0.376	7.15	50.3	304
6	0.331	0.882	1.74	0.122	0.197	0.807	0.124	1.20	0.385	7.29	50.0	305
平均值 (mg/L)	0.333	0.880	1.73	0.125	0.202	0.808	0.116	1.21	0.380	7.06	50.1	305
标准偏差 (mg/L)	0.0038	0.0083	0.0063	0.0027	0.0040	0.0038	0.0043	0.0082	0.0037	0.14	0.39	1.9
相对标准 偏差 (%)	1.1	0.94	0.37	2.2	2.0	0.47	3.7	0.67	1.0	2.0	0.77	0.61

表 1-12 精密度测试数据

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准 样品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业 废水 1	工业 废水 2	工业 废水 3
1	0.309	0.814	1.65	0.113	0.180	0.782	0.090	1.17	0.356	6.37	51.1	341
2	0.305	0.813	1.65	0.108	0.182	0.775	0.087	1.01	0.353	6.48	52.3	338
3	0.307	0.815	1.63	0.104	0.174	0.790	0.086	1.17	0.365	6.19	53.1	325
4	0.310	0.823	1.60	0.112	0.180	0.800	0.087	1.09	0.359	6.23	51.7	322
5	0.311	0.832	1.62	0.100	0.169	0.700	0.090	1.02	0.361	6.58	51.6	336
6	0.301	0.812	1.64	0.103	0.170	0.711	0.090	1.10	0.359	6.79	52.3	345
平均值 (mg/L)	0.307	0.828	1.63	0.207	0.276	0.760	0.088	1.09	0.359	6.44	52.0	335
标准偏差 (mg/L)	0.0037	0.0080	0.019	0.0054	0.0056	0.043	0.0016	0.069	0.0043	0.22	0.71	9.2
相对标准 偏差 (%)	1.2	1.0	1.2	5.0	3.2	5.6	1.8	6.3	1.2	3.5	1.4	2.7

表 1-13 精密度测试数据

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准 样品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业 废水 1	工业 废水 2	工业 废水 3
1	0.309	0.849	1.63	0.119	0.204	0.845	0.126	1.13	0.358	7.19	53.7	276
2	0.306	0.842	1.65	0.113	0.207	0.856	0.130	1.14	0.362	7.45	53.9	283
3	0.310	0.842	1.65	0.113	0.206	0.860	0.126	1.13	0.367	7.46	53.7	288
4	0.311	0.835	1.66	0.121	0.211	0.865	0.132	1.18	0.368	7.59	53.9	289
5	0.315	0.828	1.64	0.120	0.210	0.859	0.130	1.18	0.373	7.58	53.9	289
6	0.315	0.827	1.65	0.121	0.213	0.857	0.127	1.17	0.370	7.63	54.1	290
平均值 (mg/L)	0.311	0.837	1.65	0.118	0.209	0.857	0.129	1.16	0.366	7.48	53.9	286
标准偏差 (mg/L)	0.0035	0.0087	0.010	0.0038	0.0034	0.0067	0.0025	0.024	0.0055	0.16	0.15	5.4
相对标准 偏差 (%)	1.1	1.0	0.63	3.2	1.6	0.78	2.0	2.1	1.5	2.2	0.28	1.9

表 1-14 精密度测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准 样品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业废 水 1	工业废 水 2	工业废 水 3
1	0.333	0.883	1.68	0.140	0.210	0.830	0.100	1.18	0.440	7.59	55.5	325
2	0.330	0.882	1.68	0.140	0.220	0.820	0.100	1.24	0.360	7.62	56.5	365
3	0.321	0.860	1.68	0.120	0.220	0.820	0.100	1.24	0.360	7.63	56.5	355
4	0.326	0.866	1.72	0.130	0.220	0.820	0.100	1.18	0.410	7.62	56.0	365
5	0.320	0.874	1.72	0.130	0.200	0.820	0.100	1.24	0.380	7.59	56.5	335
6	0.318	0.868	1.74	0.120	0.200	0.820	0.100	1.32	0.410	7.60	56.5	360

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准 样品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业废 水 1	工业废 水 2	工业废 水 3
平均值 (mg/L)	0.325	0.872	1.70	0.130	0.212	0.822	0.100	1.23	0.393	7.61	56.3	351
标准偏差 (mg/L)	0.0060	0.0092	0.027	0.0089	0.0098	0.0041	0.0000	0.052	0.032	0.017	0.42	17
相对标准偏 差 (%)	1.8	1.1	1.6	6.9	4.6	0.50	0.00	4.2	8.1	0.23	0.74	4.8

表 1-15 精密度测试数据

验证单位: 广东省生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准样 品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业废 水 1	工业废 水 2	工业废 水 3
1	0.317	0.842	1.69	0.117	0.186	0.902	0.107	1.19	0.363	7.51	53.0	301
2	0.316	0.860	1.67	0.119	0.186	0.908	0.103	1.18	0.361	7.51	52.0	306
3	0.320	0.847	1.71	0.118	0.183	0.903	0.108	1.18	0.349	7.49	53.0	309
4	0.319	0.849	1.70	0.120	0.186	0.904	0.107	1.19	0.354	7.56	52.0	311
5	0.316	0.858	1.67	0.123	0.188	0.901	0.103	1.20	0.356	7.41	52.0	306
6	0.322	0.836	1.70	0.122	0.184	0.900	0.108	1.17	0.361	7.49	51.0	308
平均值 (mg/L)	0.318	0.849	1.69	0.120	0.185	0.903	0.106	1.19	0.357	7.50	52.2	307
标准偏差 (mg/L)	0.0024	0.0092	0.017	0.0022	0.0018	0.0030	0.0020	0.011	0.0052	0.049	0.75	3.4
相对标准偏 差 (%)	0.76	1.1	1.0	1.9	1.0	0.33	1.9	0.91	1.5	0.65	1.4	1.1

表 1-16 精密度测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准 溶液 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业废 水 1	工业 废水 2	工业废 水 3
1	0.320	0.866	1.58	0.117	0.185	0.842	0.098	1.22	0.374	8.02	54.2	282
2	0.314	0.821	1.57	0.118	0.183	0.797	0.090	1.23	0.375	7.90	53.2	286
3	0.321	0.826	1.59	0.118	0.192	0.862	0.097	1.21	0.367	8.06	53.8	280
4	0.313	0.818	1.63	0.116	0.191	0.796	0.082	1.19	0.372	7.94	54.7	286
5	0.313	0.803	1.62	0.113	0.195	0.797	0.102	1.21	0.369	7.98	55.9	285
6	0.319	0.823	1.63	0.113	0.184	0.806	0.102	1.21	0.374	8.02	55.3	284
平均值 (mg/L)	0.316	0.826	1.60	0.116	0.188	0.816	0.095	1.21	0.371	7.99	54.5	284
标准偏差 (mg/L)	0.0037	0.021	0.025	0.0026	0.0050	0.028	0.0080	0.012	0.0031	0.060	1.0	2.5
相对标准 偏差 (%)	1.2	2.5	1.6	2.2	2.7	3.5	8.4	1.0	0.84	0.75	1.8	0.88

表 1-17 精密度测试数据

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准样 品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业废 水 1	工业 废水 2	工业 废水 3
1	0.320	0.862	1.67	0.134	0.201	0.813	0.122	1.19	0.375	6.83	47.6	303
2	0.318	0.864	1.67	0.136	0.202	0.797	0.121	1.18	0.378	7.03	47.3	305
3	0.319	0.867	1.67	0.132	0.202	0.798	0.122	1.17	0.380	6.91	47.9	305
4	0.321	0.866	1.66	0.141	0.202	0.809	0.118	1.18	0.386	6.79	47.7	305
5	0.318	0.859	1.68	0.137	0.203	0.799	0.118	1.18	0.378	7.02	47.6	305
6	0.320	0.844	1.68	0.144	0.200	0.791	0.120	1.19	0.383	7.01	47.4	308

平行样品 编号	测定结果 (mg/L)											
	标准 样品 0.318± 0.020	标准样 品 0.835	标准 样品 1.67± 0.10	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水加 标 0.10	生活污 水	地下水	工业废 水 1	工业 废水 2	工业 废水 3
平均值 (mg/L)	0.319	0.860	1.67	0.137	0.202	0.801	0.120	1.18	0.380	6.93	47.6	305
标准偏差 (mg/L)	0.0012	0.0085	0.0075	0.0045	0.0010	0.0082	0.0018	0.0075	0.0039	0.104	0.21	1.6
相对标准 偏差 (%)	0.38	1.0	0.45	3.2	0.51	1.0	1.5	0.64	1.0	1.5	0.45	0.52

1.4 方法正确度测试数据

选取3种不同浓度有证标准样品0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L、1.67 mg/L±0.10 mg/L，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、相对误差等各项参数。各实验室数据结果见表1-18~表1-24。选取地表水、海水、生活污水、地下水、工业废水统一样品，每种类型的样品按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）加标后测试，分别计算不同类型样品的平均值、加标回收率等各项参数。各实验室数据结果见表1-25~表1-31。

表 1-18 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期：2021年5月

平行样品编号		有证标准物质/标准样品		
		0.318 mg/L±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L±0.10 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.331	0.875	1.73
	2	0.339	0.886	1.72
	3	0.328	0.866	1.73
	4	0.334	0.889	1.73
	5	0.334	0.881	1.73
	6	0.331	0.882	1.74
平均值 (mg/L)		0.333	0.880	1.73
相对误差 (%)		4.7	5.4	3.6

表 1-19 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		有证标准物质/标准样品		
		0.318 mg/L±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L±0.10 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.309	0.814	1.65
	2	0.305	0.813	1.65
	3	0.307	0.815	1.63
	4	0.310	0.823	1.60
	5	0.311	0.832	1.62
	6	0.301	0.812	1.64
平均值 (mg/L)		0.307	0.818	1.63
相对误差 (%)		3.4	2.0	2.3

表 1-20 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		有证标准物质/标准样品		
		0.318 mg/L±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L±0.10 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.323	0.831	1.65
	2	0.324	0.837	1.65
	3	0.325	0.835	1.67
	4	0.324	0.841	1.67
	5	0.316	0.832	1.66
	6	0.326	0.837	1.67
平均值 (mg/L)		0.323	0.836	1.66
相对误差 (%)		1.6	0.060	0.50

表 1-21 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		有证标准物质/标准样品		
		0.318 mg/L±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L±0.10 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.333	0.883	1.68
	2	0.33	0.882	1.68
	3	0.321	0.86	1.68
	4	0.326	0.866	1.72
	5	0.32	0.874	1.72
	6	0.318	0.868	1.74
平均值 (mg/L)		0.325	0.872	1.70
相对误差 (%)		2.1	4.5	2.0

表 1-22 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		有证标准物质/标准样品		
		0.318 mg/L±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L±0.10 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.317	0.842	1.69
	2	0.316	0.86	1.67
	3	0.32	0.847	1.71
	4	0.319	0.849	1.70
	5	0.316	0.858	1.67
	6	0.322	0.836	1.70
平均值 (mg/L)		0.318	0.849	1.69
相对误差 (%)		0.10	1.6	1.2

表 1-23 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心测试日期: 2021 年 5 月

平行样品编号		有证标准物质/标准样品		
		0.318 mg/L±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L±0.10 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.307	0.831	1.64
	2	0.299	0.846	1.65
	3	0.308	0.869	1.64
	4	0.299	0.847	1.63
	5	0.306	0.848	1.63
	6	0.301	0.856	1.67
平均值 (mg/L)		0.303	0.850	1.64
相对误差 (%)		4.6	1.7	1.6

表 1-24 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心测试日期: 2021 年 5 月

平行样品编号		有证标准物质/标准样品		
		0.318 mg/L±0.020 mg/L	0.835 mg/L	1.67 mg/L±0.10 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.320	0.862	1.67
	2	0.318	0.864	1.67
	3	0.319	0.867	1.67
	4	0.321	0.866	1.66
	5	0.318	0.859	1.68
	6	0.320	0.844	1.68
平均值 (mg/L)		0.319	0.860	1.67
相对误差 (%)		0.42	3.0	0.10

表 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位：广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月

平行号		地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测试 结果 (mg/L)	1	0.127	0.335	0.207	0.605	0.806	1.55	0.380	1.20	/	
	2	0.128	0.340	0.203	0.606	0.815	1.57	0.375	1.17		
	3	0.125	0.348	0.206	0.617	0.808	1.57	0.379	1.09		
	4	0.121	0.334	0.199	0.594	0.807	1.58	0.382	1.14		
	5	0.125	0.331	0.200	0.583	0.804	1.57	0.376	1.14		
	6	0.122	0.336	0.197	0.591	0.807	1.57	0.385	1.19		
平均值 (mg/L)		0.125	0.337	0.202	0.599	0.808	1.57	0.380	1.16		
加标量 (mg/L)		0.20		0.40		0.80		0.80			
加标回收率 (%)		106		99.4		95.3		97.1			
平行号		工业废水 3		工业废水 2		工业废水 1		生活污水		海水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测试 结果 (mg/L)	1	307	473	50.6	86.3	6.92	15.1	1.21	2.02	0.013	0.119
	2	306	473	50.3	87.8	6.95	15.0	1.21	1.99	0.013	0.113
	3	302	457	49.7	87.7	6.99	15.0	1.22	2.00	0.012	0.113
	4	303	481	49.6	87.4	7.02	15.1	1.22	2.01	0.012	0.114
	5	304	482	50.3	87.4	7.15	15.1	1.22	2.01	0.013	0.115
	6	305	481	50.0	86.3	7.29	15.1	1.20	2.02	0.016	0.116
平均值 (mg/L)		305	474	50.1	87.2	7.06	15.1	1.21	2.01	0.013	0.115
加标量 (mg/L)		0.70		0.80		0.80		0.80		0.10	
加标回收率 (%)		97.0		92.7		100		99.4		102	
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。											

表 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行号		地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测试 结果 (mg/L)	1	0.113	0.347	0.180	0.695	0.782	1.53	0.356	1.14	/	
	2	0.108	0.330	0.182	0.692	0.775	1.52	0.353	1.17		
	3	0.104	0.303	0.174	0.712	0.790	1.52	0.365	1.02		
	4	0.112	0.311	0.180	0.746	0.800	1.51	0.359	1.17		
	5	0.100	0.312	0.169	0.789	0.700	1.53	0.361	1.16		
	6	0.103	0.301	0.170	0.766	0.711	1.53	0.359	1.18		
平均值 (mg/L)		0.107	0.317	0.176	0.733	0.760	1.52	0.359	1.14		
加标量 (mg/L)		0.20		0.40		0.80		0.80			
加标回收率 (%)		105		92.9		95.2		97.7			
平行号		工业废水 3		工业废水 2		工业废水 1		生活污水		海水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测试 结果 (mg/L)	1	341	521	51.1	98.1	6.37	14.5	1.17	1.94	ND	0.090
	2	338	518	52.3	91.2	6.48	14.7	1.01	1.92	ND	0.087
	3	325	519	53.1	93.9	6.19	14.6	1.17	1.85	ND	0.086
	4	322	518	51.7	89.2	6.23	14.6	1.09	1.90	ND	0.087
	5	336	507	51.6	90.1	6.58	14.2	1.02	1.92	ND	0.090
	6	345	509	52.3	86.2	6.79	14.1	1.10	1.89	ND	0.090
平均值 ₂ (mg/L)		335	515	52.0	91.5	6.44	14.4	1.09	1.90	ND	0.088
加标量 (mg/L)		0.70		0.80		0.80		0.80		0.10	
加标回收率 (%)		103		98.6		100		101		88.1	
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。											

表 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行号		地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测试结果 (mg/L)	1	0.119	0.318	0.204	0.601	0.845	1.63	0.358	1.16	/	
	2	0.113	0.318	0.207	0.611	0.856	1.64	0.362	1.14		
	3	0.113	0.316	0.206	0.610	0.860	1.65	0.367	1.14		
	4	0.121	0.319	0.211	0.612	0.865	1.64	0.368	1.14		
	5	0.120	0.314	0.210	0.616	0.859	1.65	0.373	1.15		
	6	0.121	0.320	0.213	0.612	0.857	1.64	0.370	1.15		
平均值 (mg/L)		0.118	0.318	0.209	0.610	0.857	1.64	0.366	1.15		
加标量 (mg/L)		0.20		0.40		0.80	0.80	0.80			
加标回收率 (%)		100		100		100	97.9	98.0			
平行号		工业废水 3		工业废水 2		工业废水 1		生活污水		海水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测试结果 (mg/L)	1	276	448	53.7	94.5	7.19	15.5	1.13	1.92	0.024	0.126
	2	283	451	53.9	94.9	7.45	15.5	1.14	1.92	0.023	0.130
	3	288	449	53.7	93.3	7.46	15.7	1.13	1.92	0.030	0.130
	4	289	452	53.9	92.5	7.59	15.5	1.18	1.95	0.035	0.139
	5	289	458	53.9	93.0	7.58	15.7	1.18	1.95	0.033	0.134
	6	290	462	54.1	93.3	7.63	15.8	1.17	1.93	0.035	0.133
平均值 (mg/L)		286	453	53.9	93.6	7.48	15.6	1.16	1.93	0.030	0.132
加标量 (mg/L)		0.70		0.80		0.80		0.80		0.10	
加标回收率 (%)		95.4		99.2		102		96.2		102	
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。											

表 1-28 实际样品加标测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行号		地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测试 结果 (mg/L)	1	0.140	0.380	0.210	0.540	0.830	1.51	0.440	1.31	/	
	2	0.140	0.380	0.220	0.550	0.820	1.58	0.360	1.31		
	3	0.120	0.370	0.220	0.550	0.820	1.54	0.360	1.30		
	4	0.130	0.360	0.220	0.520	0.820	1.60	0.410	1.29		
	5	0.130	0.350	0.200	0.560	0.820	1.57	0.380	1.30		
	6	0.120	0.330	0.200	0.600	0.820	1.57	0.410	1.29		
平均值 (mg/L)		0.130	0.360	0.210	0.550	0.820	1.56	0.390	1.30		
加标量 (mg/L)		0.20		0.40		0.80		0.80			
加标回收率 (%)		116		85.5		92.5		114			
平行号		工业废水 3		工业废水 2		工业废水 1		生活污水		海水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测试 结果 (mg/L)	1	325	497	55.5	93.5	7.59	14.8	1.18	2.19	ND	0.11
	2	365	493	56.5	93.5	7.62	15.5	1.24	2.12	ND	0.08
	3	355	489	56.5	93.0	7.63	15.2	1.24	2.11	ND	0.08
	4	365	489	56.0	93.0	7.62	15.4	1.18	2.11	ND	0.09
	5	335	487	56.5	93.0	7.59	14.9	1.24	2.11	ND	0.09
	6	360	490	56.5	93.0	7.6	15.4	1.32	2.12	ND	0.09
平均值 (mg/L)		351	491	56.3	93.2	7.61	15.2	1.23	2.13	ND	0.09
加标量 (mg/L)		0.70		0.80		0.80		0.80		0.10	
加标回收率 (%)		80.5		92.4		94.9		112		90.0	
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。											

表 1-29 实际样品加标测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行号		地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测试 结果 (mg/L)	1	0.117	0.322	0.186	0.569	0.902	1.73	0.362	1.17	/	
	2	0.119	0.323	0.186	0.572	0.908	1.71	0.361	1.16		
	3	0.118	0.320	0.183	0.570	0.903	1.70	0.349	1.15		
	4	0.120	0.316	0.186	0.585	0.904	1.70	0.354	1.16		
	5	0.123	0.323	0.188	0.574	0.901	1.74	0.356	1.15		
	6	0.122	0.324	0.184	0.588	0.900	1.71	0.361	1.16		
平均值 (mg/L)		0.120	0.321	0.185	0.576	0.903	1.71	0.357	1.16		
加标量 (mg/L)		0.20		0.40		0.80		0.80			
加标回收率 (%)		101		97.7		101		100			
平行号		工业废水 3		工业废水 2		工业废水 1		生活污水		海水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测试 结果 (mg/L)	1	301	493	53.0	92.0	7.51	15.3	1.19	1.95	0.107	0.204
	2	306	490	52.0	93.0	7.51	14.8	1.18	1.92	0.103	0.214
	3	309	492	53.0	91.0	7.49	14.7	1.18	1.97	0.108	0.212
	4	311	490	52.0	92.0	7.56	14.9	1.19	1.96	0.107	0.214
	5	306	490	52.0	92.0	7.41	15.4	1.20	1.98	0.103	0.210
	6	308	493	51.0	91.0	7.49	14.7	1.17	1.98	0.108	0.209
平均值 (mg/L)		307	491	52.2	91.8	7.50	15.0	1.19	1.96	0.106	0.211
加标量 (mg/L)		0.70		0.80		0.80		0.80		0.10	
加标回收率 (%)		105		99.2		93.6		111		105	
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。											

表 1-30 实际样品加标测试数据

验证单位：甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行号		地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测试 结果 (mg/L)	1	0.117	0.327	0.185	0.612	0.842	1.57	0.374	1.17	/	
	2	0.118	0.323	0.183	0.602	0.797	1.56	0.375	1.17		
	3	0.118	0.323	0.192	0.619	0.862	1.55	0.367	1.17		
	4	0.116	0.319	0.191	0.610	0.796	1.54	0.372	1.19		
	5	0.113	0.332	0.195	0.617	0.797	1.58	0.369	1.18		
	6	0.113	0.322	0.184	0.619	0.806	1.55	0.374	1.19		
平均值 (mg/L)		0.116	0.324	0.188	0.613	0.817	1.56	0.372	1.18		
加标量 (mg/L)		0.20		0.40		0.80		0.80			
加标回收率 (%)		104		106		101		105			
平行号		工业废水 3		工业废水 2		工业废水 1		生活污水		海水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测试 结果 (mg/L)	1	282	422	54.2	85.3	8.02	16.0	1.22	1.87	ND	0.105
	2	286	429	53.2	88.4	7.90	16.1	1.23	1.87	ND	0.109
	3	280	433	53.8	85.5	8.06	15.8	1.22	1.87	ND	0.104
	4	286	432	54.7	89.4	7.94	16.1	1.19	1.87	ND	0.104
	5	285	431	55.9	89.6	7.98	15.7	1.21	1.86	ND	0.102
	6	284	431	55.3	93.3	8.02	16.1	1.21	1.87	ND	0.108
平均值 (mg/L)		284	430	54.5	88.6	7.99	16.0	1.20	1.87	ND	0.105
加标量 (mg/L)		0.70		0.80		0.80		0.80		0.10	
加标回收率 (%)		95.0		96.0		108		94.0		105	
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。											

表 1-31 实际样品加标测试数据

验证单位：江西省宜春生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行号		地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测试 结果 (mg/L)	1	0.134	0.343	0.201	0.621	0.813	1.60	0.375	1.19	/	
	2	0.136	0.338	0.202	0.620	0.797	1.58	0.378	1.19		
	3	0.132	0.340	0.202	0.619	0.798	1.57	0.380	1.19		
	4	0.141	0.316	0.202	0.624	0.809	1.58	0.386	1.19		
	5	0.137	0.327	0.203	0.623	0.799	1.60	0.378	1.18		
	6	0.144	0.327	0.200	0.616	0.791	1.57	0.383	1.19		
平均值 (mg/L)		0.137	0.332	0.202	0.621	0.801	1.58	0.380	1.19		
加标量 (mg/L)		0.20		0.40		0.80		0.80			
加标回收率 (%)		97.3		105		97.8		101			
平行号		工业废水 3		工业废水 2		工业废水 1		生活污水		海水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测试 结果 (mg/L)	1	303	480	47.6	88.0	6.83	14.9	1.19	1.93	0.020	0.121
	2	305	480	47.3	88.0	7.03	14.8	1.18	1.97	0.018	0.121
	3	305	475	47.9	87.0	6.91	14.8	1.17	1.96	0.020	0.118
	4	305	475	47.7	87.5	6.79	14.8	1.18	1.97	0.018	0.118
	5	305	475	47.6	87.5	7.02	14.7	1.18	1.88	0.020	0.116
	6	308	478	47.4	88.0	7.01	14.8	1.19	1.95	0.018	0.114
平均值 (mg/L)		305	477	47.6	87.7	6.93	14.8	1.18	1.94	0.019	0.118
加标量 (mg/L)		0.70		0.80		0.80		0.80		0.10	
加标回收率 (%)		98.2		100		98.4		95.2		99.0	
注：“/”为该部分无内容或未进行计算。											

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表2-1为7个验证实验室进行方法检出限、测定下限汇总表。

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	检出限 (mg/L)	测定均值 (mg/L)	比值 (测定均值/检出限)	测定下限 (mg/L)
1	0.015	0.074	4.9	0.060
2	0.016	0.071	4.4	0.064
3	0.012	0.061	5.0	0.048
4	0.016	0.068	4.2	0.064
5	0.012	0.061	5.0	0.048
6	0.015	0.061	4.0	0.060
7	0.013	0.058	4.5	0.052
最终值	0.02	/	/	0.08

注：“/”为该部分无内容或未进行计算。

结论：7个实验室的检出限为0.012 mg/L~0.016 mg/L，测定浓度均值与检出限的比值为4.0~5.0，说明检出限实验的加标浓度合适。由表1-2可知，7个实验室参加验证的仪器检出限为0.01 mg/L~0.02 mg/L。在没有离群值的情况下，实验室检出限和仪器检出限相比选取检出限最大值为方法检出限，检出限的4倍为测定下限，故本标准测定的氨氮方法检出限为0.02 mg/L，测定下限为0.08 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

表2-2~表2-5为7个实验室方法精密度验证数据汇总情况。

表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	有证标准物质/标准样品								
	浓度 1 (0.318 mg/L ± 0.020 mg/L)			浓度 2 (0.835 mg/L)			浓度 3 (1.67 mg/L ± 0.10 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.307	0.0037	1.2	0.818	0.0080	1.0	1.63	0.019	1.2
2	0.316	0.0037	1.2	0.826	0.021	2.5	1.60	0.025	1.6

实验室号	有证标准物质/标准样品								
	浓度 1 (0.318 mg/L ± 0.020 mg/L)			浓度 2 (0.835 mg/L)			浓度 3 (1.67 mg/L ± 0.10 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
3	0.311	0.0035	1.1	0.837	0.0087	1.0	1.65	0.010	0.63
4	0.318	0.0024	0.76	0.849	0.0092	1.1	1.69	0.017	1.0
5	0.333	0.0038	1.1	0.880	0.0083	0.94	1.73	0.0063	0.37
6	0.325	0.0060	1.8	0.872	0.0092	1.1	1.70	0.027	1.6
7	0.319	0.0012	0.38	0.860	0.0085	1.0	1.67	0.0080	0.45
RSD' (%)	2.7			2.7			2.7		
重复性限 (mg/L)	0.010			0.032			0.050		
再现性限 (mg/L)	0.026			0.071			0.13		

表 2-3 精密度测试数据汇总表

实验室号	地表水								
	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.107	0.0054	5.0	0.176	0.0056	3.2	0.760	0.043	5.6
2	0.116	0.0026	2.2	0.188	0.0050	2.7	0.816	0.028	3.5
3	0.118	0.0038	3.2	0.209	0.0034	1.6	0.857	0.0067	0.78
4	0.120	0.0022	1.9	0.185	0.0018	1.0	0.903	0.0030	0.33
5	0.125	0.0027	2.2	0.202	0.0040	2.0	0.808	0.0038	0.47
6	0.130	0.0089	6.9	0.212	0.0098	4.6	0.822	0.0041	0.50
7	0.137	0.0045	3.2	0.202	0.0010	0.51	0.801	0.0082	1.0
RSD' (%)	8.1			6.8			5.5		
重复性限 (mg/L)	0.013			0.014			0.056		
再现性限 (mg/L)	0.030			0.040			0.14		

表 2-4 精密度测试数据汇总表

实验室号	海水加标 0.10			生活污水			地下水		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.088	0.0016	1.8	1.09	0.069	6.3	0.359	0.0043	1.2
2	0.095	0.0080	8.4	1.21	0.012	1.0	0.371	0.0031	0.84
3	0.129	0.0025	2.0	1.16	0.024	2.1	0.366	0.0055	1.5
4	0.106	0.0020	1.9	1.19	0.011	0.91	0.357	0.0052	1.5
5	0.116	0.0043	3.7	1.21	0.0082	0.67	0.380	0.0037	1.0
6	0.100	0.0000	0.00	1.23	0.052	4.2	0.393	0.032	8.1
7	0.120	0.0018	1.5	1.18	0.0075	0.64	0.380	0.0039	1.0
RSD' (%)	14			4.0			3.5		
重复性限 (mg/L)	0.011			0.10			0.036		
再现性限 (mg/L)	0.042			0.15			0.049		

表 2-5 精密度测试数据汇总表

实验室号	工业废水								
	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	6.44	0.23	3.5	52.0	0.71	1.4	335	9.2	2.7
2	7.99	0.060	0.75	54.5	1.0	1.8	284	2.5	0.88
3	7.48	0.16	2.2	53.9	0.15	0.28	286	5.4	1.9
4	7.50	0.049	0.65	52.2	0.75	1.4	307	3.4	1.1
5	7.06	0.14	2.0	50.1	0.39	0.77	305	1.9	0.61
6	7.61	0.017	0.23	56.3	0.42	0.74	351	17	4.8
7	6.93	0.10	1.5	47.6	0.21	0.45	305	1.6	0.52
RSD' (%)	7.0			6.0			7.9		
重复性限 (mg/L)	0.36			1.7			22		
再现性限 (mg/L)	1.5			8.0			72		

结论：7个实验室分别对氨氮浓度为0.318 mg/L、0.835 mg/L和1.67 mg/L的统一有证标准物质/标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.38%~1.8%、0.94%~2.5%和0.37%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为2.7%、2.7%和2.7%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L和0.05 mg/L；再现性限分别为0.03 mg/L、0.07 mg/L和0.13 mg/L。

7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为0.12 mg/L、0.20 mg/L和0.82 mg/L的统一地表水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.9%~6.9%、0.51%~4.6%和0.33%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为8.1%、6.8%和5.5%；重复性限为0.01 mg/L、0.01 mg/L和0.06 mg/L；再现性限为0.03 mg/L、0.04 mg/L、和0.14 mg/L。7个实验室对氨氮加标浓度为0.10 mg/L的统一海水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为0.00%~8.4%；实验室间相对标准偏差为14%；重复性限为0.01 mg/L；再现性限为0.04 mg/L。7个实验室对氨氮平均测定浓度为1.18 mg/L的统一生活污水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为0.64%~6.3%；实验室间相对标准偏差为4.0%；重复性限为0.10 mg/L；再现性限为0.15 mg/L。7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.37 mg/L的统一地下水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为0.84%~8.1%；实验室间相对标准偏差为3.5%；重复性限为0.04 mg/L；再现性限为0.05 mg/L。7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为7.29 mg/L、52.4 mg/L和310 mg/L的统一工业废水实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.23%~3.5%、0.28%~1.8%和0.52%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为7.0%、6.0%和7.9%；重复性限分别为0.36 mg/L、1.7 mg/L和22 mg/L；再现性限分别为1.5 mg/L、8.0 mg/L和72 mg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

表2-6~表2-7为实验室正确度数据汇总：

表 2-6 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	有证标准物质/标准样品					
	浓度 1 (0.318±0.020 mg/L)		浓度 2 (0.835 mg/L)		浓度 3 (1.67±0.10 mg/L)	
	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)
1	0.307	3.4	0.818	2.0	1.63	2.3
2	0.323	1.6	0.836	0.06	1.66	0.50
3	0.303	4.6	0.850	1.7	1.64	1.6
4	0.318	0.10	0.849	1.6	1.69	1.2
5	0.333	4.7	0.880	5.4	1.73	3.6
6	0.325	2.1	0.872	4.5	1.70	2.0
7	0.319	0.42	0.860	3.0	1.67	0.10
\overline{RE} (%)	2.4		2.6		1.6	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.7		3.6		2.3	

结论：7个实验室对氨氮浓度为0.318 mg/L、0.835 mg/L和1.67 mg/L的有证标准样品进行了6次重复测定：相对误差均值分别为：2.4%、2.6%和1.6%，相对误差范围分别为0.10%~4.7%、0.06%~5.4%和0.10%~3.6%，相对误差最终值分别为：2.4%±3.7%、2.6%±3.6%和1.6%±2.3%。

表 2-7 实际样品加标测试数据汇总表

实验 室号	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水	生活污水	地下水	工业废水 1	工业废水 2	工业废水 3
	P_i (%)								
1	105	93.0	95.2	88.1	101	97.7	100	98.6	103
2	104	106	101	99.0	94	105	108	96	95
3	100	100	97.9	102	96.2	98.0	102	99.2	95.4
4	101	97.7	101	105	111	100	93.6	99.2	105
5	106	99.4	95.3	102	99.4	97.1	100	92.7	97
6	116	85.5	92.5	90.0	112	114	94.9	92.4	80.5
7	97.5	105	97.4	99.0	96.3	101	98.3	99.9	98.6
\bar{P} (%)	104	98.1	97.2	97.9	101	102	99.5	96.9	96.4
$S_{\bar{P}}$ (%)	12.0	14.1	6.28	12.8	14.5	12.0	9.54	6.39	15.9

结论：7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为0.12 mg/L、0.20 mg/L和0.82 mg/L，加标浓度分别为0.20 mg/L、0.40 mg/L和0.80 mg/L的地表水进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为97.3%~116%、85.5%~106%和92.5%~101%，加标回收率最终值分别为104%±12.0%、98.1%±14.1%和97.2%±6.29%。7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.03 mg/L，加标浓度为0.10 mg/L的海水进行了6次重复测定：加标回收率范围为88.1%~105%，加标回收率最终值为97.9%±12.8%。7个实验室对氨氮平均测定浓度为1.18 mg/L，加标浓度为0.80 mg/L的生活污水进行了6次重复测定：加标回收率范围为94.0%~112%，加标回收率最终值为101%±14.8%。7个实验室对氨氮平均测定浓度为0.37 mg/L，加标浓度为0.80 mg/L的地下水进行了6次重复测定：加标回收率范围为97.1%~114%，加标回收率最终值为102%±12.0%。7个实验室分别对氨氮平均测定浓度为7.29 mg/L、52.4 mg/L和310 mg/L，稀释10倍、50倍、250倍后加标，加标浓度为0.80 mg/L、0.80 mg/L和0.70 mg/L的统一工业废水实际样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为93.6%~108%、92.4%~100%和80.5%~105%；加标回收率最终值分别为99.5%±9.53%、96.9%±6.42%和96.4%±15.9%。

2.4 实验室空白数据汇总

表2-8为实验室空白数据汇总：

表 2-8 实验室空白数据汇总表

实验室号	实验室空白吸光度
1 (汕头)	0.0055~0.0082
2 (宜春)	0.0070~0.0090
3 (抚顺)	0.0097
4 (重庆)	0.0032~0.0045
5 (广东)	0.0134~0.0176
6 (大连)	0.0080
7 (酒泉)	0.0144~0.0190

结论：7个实验室空白吸光度为0.0032~0.0190。

2.5 校准控制指标数据汇总

表2-9为校准控制指标数据汇总：

表 2-9 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	校准曲线中间浓度点 相对误差 (%)
1 (汕头)	0.9993~0.9997	1.0~3.8
2 (宜春)	0.9997~0.9999	-2.1~3.7
3 (抚顺)	0.9999	-3.8~-1.2
4 (重庆)	0.9993	1.0~1.6
5 (广东)	0.9998~0.9999	0.60~2.8
6 (大连)	0.9999	-1.4~3.4
7 (酒泉)	0.9991~0.9998	0.56~5.8

结论：7个实验室校准曲线斜率在 0.9991~0.9999 之间，校准曲线中间浓度点测定相对误差在-3.8%~5.8%之间。

3 方法验证结论

(1) 标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 7个实验室验证结果表明，氨氮的方法检出限为0.02 mg/L，测定下限为0.08 mg/L。7个实验室对氨氮浓度为0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L和1.67 mg/L±0.10 mg/L的有证标准样品

分别进行测定，重复性限为0.01 mg/L~0.05 mg/L；再现性限为0.03 mg/L~0.13 mg/L；7个实验室对地表水、海水、地下水、生活污水、工业废水样品进行测定，重复性限为0.01 mg/L~22 mg/L；再现性限为0.03 mg/L~72 mg/L。实验室内相对标准偏差为0.00%~8.4%，实验室间相对标准偏差为3.5%~14%。7个实验室对氨氮浓度为0.318 mg/L±0.020 mg/L、0.835 mg/L和1.67 mg/L±0.10 mg/L的有证标准样品分别进行测定，相对误差最终值为2.4%±3.7%~2.6%±3.6%；对加标浓度为0.20 mg/L~0.80 mg/L的实际样品加标测试，加标回收率最终值为：96.4%±15.9%~104%±12.0%。

从方法验证结果可以看出，方法检出限为 0.02 mg/L，满足目前我国各类生态环境质量标准 and 污染物排放标准中，氨氮最低的标准限值为 0.02 mg/L 的要求，本方法各项特性指标均达到预期要求。