

附件 3

《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收  
光谱法（征求意见稿）》  
编制说明

《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》

标准编制组

二〇二四年五月

项目名称：水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

项目统一编号：2020-24

项目承担单位：中国环境监测总站、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心

标准编制组主要成员：张霖琳、陈莹、薛荔栋、马琳、袁懋、周健楠、王淑娟、吴丹、马倩

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	标准制修订的必要性分析.....	3
2.1	硝酸盐氮对环境的影响.....	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	4
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	文献资料研究.....	11
3.4	与本方法标准的关系.....	13
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	14
4.1	标准制修订的基本原则.....	14
4.2	标准制修订的技术路线.....	14
5	方法研究报告.....	15
5.1	增删条款及说明.....	15
5.2	方法研究的目标.....	19
5.3	方法原理.....	20
5.4	干扰和消除.....	20
5.5	试剂和材料.....	27
5.6	仪器和设备.....	31
5.7	样品.....	33
5.8	分析步骤.....	35
5.9	结果计算.....	45
5.10	质量保证和质量控制.....	45
6	方法比对.....	47
6.1	方法比对方案.....	47
6.2	方法比对过程及结论.....	48
7	方法验证.....	51
7.1	方法验证方案.....	51
7.2	方法验证过程及结论.....	54
8	与开题报告的差异说明.....	56
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	56
10	参考文献.....	57

附件一 方法验证报告.....	61
-----------------	----

# 《水质 硝酸盐氮的测定 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），生态环境部下达了开展《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法（修订 HJ/T 198-2005）》的任务要求，项目统一编号为 2020-24。

该标准由中国环境监测总站牵头，黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、北京市生态环境监测中心和河北省生态环境监测中心作为协作单位，共同承担制修订工作。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2020 年 4 月，中国环境监测总站接到《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法（修订 HJ/T 198-2005）》的任务以后，成立了标准编制组。

#### 1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2020 年 5 月~6 月，标准编制组按照《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，检索、收集、梳理国内外相关标准和文献资料，确定了本方法标准修订拟采用的原则、方法和技术路线，制定了初步的实验方案。

#### 1.2.3 开展相关实验研究

（1）实验条件的优化：主要针对不同光源（氙灯和钨空心阴极灯）、载气类型、载气流速、积分方式、加热温度、试剂配比等条件开展试验研究。

（2）干扰和消除：开展了亚硝酸盐氮、硫代硫酸根和亚硫酸根等对硝酸盐氮测定结果的干扰，以及分别加入氨基磺酸溶液和高锰酸钾溶液消除上述干扰的试验。

（3）方法性能指标研究：主要包括方法检出限，测定下限，精密度和正确度等。

#### 1.2.4 编制开题论证报告和标准草案

2020 年 11 月，标准编制组完成了《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》开题论证报告和标准草案的编写。2020 年 12 月 9 日，标准牵头单位中国环境监测总站在北京组织了标准开题论证材料内审会。

#### 1.2.5 召开开题论证会

2021 年 1 月 13 日，生态环境部生态环境监测司组织召开了标准开题论证会，与会专家通过标准的开题论证，并提出以下修改意见和建议：①进一步开展样品保存时间和条件的相

关研究，根据结论在标准文本中做出规定；②对于氧化性和还原性共存物质的干扰和消除进一步调研；③进一步开展 VOCs 的干扰和消除研究；④按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

标准编制组根据专家提出的意见和建议，开展了地表水、地下水、海水、生活污水及工业废水等类型实际样品的保存时间与保存条件研究（5.7.2），在文本中明确了样品保存的具体规定。进一步展开干扰与消除的研究，增加了有机物干扰消除实验（5.4.4）。根据 HJ 168-2020 的要求，针对硝酸盐氮测定的不同方法开展比对实验，验证方法间的一致性（6.2）。

标准编制组对实验条件进行优化后，制定了方法验证方案。2021 年 7 月~8 月开展方法验证，9 月~12 月收集汇总验证结果。

#### 1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2021 年 10 月~12 月，标准编制组进行了验证数据的汇总和整理分析工作，编写了《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》方法验证报告，随后完成编制《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》的征求意见稿标准文本和编制说明。

#### 1.2.7 召开征求意见稿站内预审会

2022 年 2 月 16 日，中国环境监测总站以视频形式召开了征求意见稿的站内预审会。专家提出以下意见和建议：1、编制组的汇报内容，标准文本及编制说明较全面，满足征求意见稿的要求；2、标准文本中，对有效数字修约、仪器和设备、标准曲线的绘制、公式书写等内容进一步完善；3、标准编制说明中，对干扰来源和消除方法进一步完善表述。

标准编制组根据专家意见和建议，对征求意见稿标准文本和编制说明中有效数字进行修约，完善仪器和设备、标准曲线、计算公式和干扰消除等内容的描述，进一步修改完善了《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》征求意见稿标准文本和编制说明，提请征求意见稿的技术审查。

#### 1.2.8 召开征求意见稿集中审查会

2023 年 3 月 16 日~17 日，生态环境部生态环境监测司组织召开包括本标准在内的 16 项标准的集中审查会，专家组审查结论为同意本标准召开征求意见稿技术审查会，提出以下意见和建议：一、标准文本问题和建议，1.核实海水无机氮水样过滤的要求；2.补充载流液的保存条件和仪器设备的具体要求；3.针对干扰实验结果，准确描述干扰消除的方法。二、编制说明问题和建议，1.进一步完善仪器调研情况，根据调研结果确定仪器光源、具备氮吹装置等具体要求；2.补充有证标准物质低浓度样品（测定下限附近浓度）精密度验证。

标准编制组根据专家意见和建议，补充了载流液的保存实验（5.5.2.1）和低浓度标准样品的精密度验证实验（7.1.2.3），完善了样品前处理和干扰实验的描述，补充了主流仪器光源、自动进样器的配置情况（5.6.1），进一步修改完善了《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》征求意见稿标准文本和编制说明，标准所将修改稿送三位专家函审，根据 2023 年 11 月反馈的函审意见，编制组汇总专家意见共计 19 项，逐条修改回复后返回。

### 1.2.9 召开征求意见稿技术审查会

2023年12月19日，生态环境部生态环境监测司组织召开了征求意见稿技术审查会，与会专家通过技术审查，建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：①编制说明中补充完善样品保存时间的确定依据、干扰和消除的相关内容；②标准文本中进一步完善试剂和材料、质量保证和质量控制、准确度等章节，以及仪器参考条件；③按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据专家意见，补充了海水样品的保存条件和确定依据，补充了干扰物质的干扰机理，完善了高浓度挥发性有机物产生干扰的消除描述，规范试剂材料的编写，修改了质量保证和质量控制部分每批次样品的要求和准确度的表述等，并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 硝酸盐氮对环境的影响

进入水体中的氮主要有无机氮和有机氮之分。无机氮包括氨态氮（简称氨氮）和硝态氮。氨氮包括游离氨态氮  $\text{NH}_3\text{-N}$  和铵盐态氮  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ；硝态氮包括硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。硝酸盐氮（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）是含氮有机物氧化分解的最终产物。水中硝酸盐氮是在有氧环境下各种形态的含氮化合物中最稳定的含氮化合物，也是含氮有机物经无机化作用最终的分解产物<sup>[1]</sup>。水中的氮以硝酸盐形态存在者，属低毒性或无毒性。硝酸盐氮是含氮有机物经无机化作用最终的分解产物，水中的硝酸盐氮含量过高对人体造成危害。

向水体排氮的源有城市污水、工业废水、化粪池及饲养场排污。氮的分散源有农场的施肥、动物的排泄物、草场的施肥、废物堆放场或者垃圾堆放场的渗出物或渗滤液、大气降尘、汽车尾气和其他燃烧过程排出的氧化氮和亚硝酸盐以及天然氮源的流失，如土壤有机物的矿化等。有些渔业孵化场的重复用水系统采用了硝化过程除氮。

硝酸盐是自然界本身存在的物质，水中适量的硝酸盐氮对人体并无直接危害，在食物或饲料中的硝酸盐被还原或者可能还原转化为亚硝态氮后，硝酸盐氮才会有毒的。在“正常”情况下，硝酸盐迅速由尿排出。在某些条件下，硝酸盐会在胃肠道中还原为亚硝酸盐，然后亚硝酸盐进入血液中，直接与血红蛋白反应生成正铁血红蛋白，结果减少了氧的输送，可能会造成婴儿患高铁血红蛋白症<sup>[2-3]</sup>，成人易引发肝癌、食管癌、胃癌等疾病，威胁人类的健康<sup>[4]</sup>。

硝酸盐本身易被生物体吸收，也易排泄，对哺乳动物不构成直接危害。但在缺氧环境下，如在消化道中可被还原成有毒的亚硝酸盐，亚硝酸盐在人体内可将低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，使之失去输送氧的能力，另外，亚硝酸盐还可与仲胺类化合物反应生成具有致癌作用的亚硝胺类物质。这些化合物能直接导致人体细胞癌变、畸形和突变，由此损坏人体的正常运作及健康。因此，长期饮用含高浓度硝酸盐的水，会使人畜中毒，造成儿童智力下降，反应迟钝等身体疾病。目前关于硝酸盐危害的报道主要是“蓝婴儿综合征”（6个月以下婴

儿受到影响未能及时治疗)，症状为婴儿身体发蓝色，呼吸短促<sup>[5]</sup>。除此之外，河南省等地区出现的“癌症村”，与地下水中硝酸盐氮的严重超标有密切关系<sup>[6]</sup>。

地下水中硝酸盐是一种含量日益增加且分布广泛的污染物质。地下水中大量的硝酸盐氮主要来源于居民生活污水与垃圾粪便、化肥、工业废水、大气氮氧化物干湿沉降及污水灌溉等。

海水中的硝酸盐来自海洋动植物新陈代谢物质的分解氧化、大气沉降、陆源径流及陆域污染源的排入，硝酸盐氮的含量反映了海水的水质，水质状况将影响海生生物的生长和繁殖<sup>[7]</sup>。海水中硝酸盐氮作为海水“三氮”评价指标之一，含量过高会使海洋水域富营养化，微生物及浮游生物大量生长和繁殖，消耗水中的溶解氧，从而导致鱼、虾等水生生物死亡，严重破坏海洋生态环境，恶化海洋生态环境<sup>[8]</sup>。

工业废水中如制革废水、酸洗废水、某些生化处理设施的出水和农田排水可含大量的硝酸盐。硝酸盐可与水中有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮相互转化，硝酸盐氮遇还原性物质可生成致癌性的亚硝酸盐氮，对环境影响较大，故硝酸盐氮的测定是水环境监测的一个重要项目<sup>[9]</sup>。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

硝酸盐是我国《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）<sup>[10]</sup>常规项目中的毒理学指标之一，生活饮用水相关标准也对硝酸盐提出了浓度限值要求，相关质量标准限值见表1。《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）I、II、III、IV和V类水硝酸盐（以N计）的标准限值分别为2.0 mg/L、5.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L和>30.0 mg/L；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）<sup>[11]</sup>中硝酸盐（以N计）为水质常规指标之一，限值为10 mg/L，小型集中式供水和分散式供水因水源与净水技术受限时，限值为20 mg/L；《海水水质标准》（GB 3097-1997）<sup>[12]</sup>中虽未明确硝酸盐的标准限值，但硝酸盐氮是无机氮（氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度之和）组成之一，一类、二类、三类和四类海水对无机氮的标准限值分别为0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、和0.50 mg/L；《食品安全国家标准 食品中污染物限量》（GB 2762-2017）<sup>[13]</sup>中的规定是矿泉水45 mg/L（以NO<sub>3</sub><sup>-</sup>计）。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）<sup>[14]</sup>中为集中式生活饮用水地表水源地项目之一，限值为10 mg/L（以N计）。

表1 我国水质标准中硝酸盐氮的浓度限值

标准	硝酸盐氮浓度限值 (mg/L)				
	I类	II类	III类	IV类	V类
《地下水质量标准》 (GB/T 14848-2017)	≤2.0	≤5.0	≤20.0	≤30.0	>30.0
《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	10 小型集中式供水和分散式供水因水源与净水技术受限时 20				
《食品安全国家标准 食品中污染物限量》 (GB 2762-2017)	矿泉水 45				
《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	集中式生活饮用水地表水源地 10				
注: GB/T 14848-2017、GB 5749-2022 和 GB 3838-2002 中硝酸盐氮浓度限值均以 N 计, GB 2762-2017					



标准	硝酸盐氮浓度限值 (mg/L)
中硝酸盐浓度限值以 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 计。	

## 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

### 2.3.1 现行标准的实施情况

气相分子吸收光谱法是我国具有自主知识产权的创新性发明，在复杂样品，特别是高氯水体、色度浊度水体、重金属污染水体的检测中有着传统方法不可比拟的技术优势。该方法样品前处理简单，所需试剂少，不受水体中色度、浊度的影响，具备抗干扰能力强，分析时间短，易操作，测定范围宽，灵敏度高等优点。

现行标准方法《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)于2005年11月发布，2006年1月1日起实施。到目前为止，该标准实施时间长达近15年，根据当前环境监测技术和仪器设备的发展状况，其相关仪器设备、性能指标、技术要求也亟待更新和提高。

近几年，我国相关生产企业和科研单位针对该方法存在的元素灯转换不方便、仪器操作需人工等问题进行了大量攻关，攻克了自动进样、在线前处理、紫外消解以及用新型氙灯替代元素灯等一系列技术难关，形成了能够自动分析检测的气相分子吸收光谱分析设备。

更新后的仪器光源多已升级，能够实现连续自动进样等功能，操作步骤更为简化，同时载流、试剂等较现行标准内容已有较大变化，原标准中气液分离装置随仪器更新现均已置于仪器内部，分析的正确度、精密度和可靠性大幅度提高。特别是应用新型氙灯和单色器替代元素灯，氙灯比空心阴极灯的光能量强，配以性能良好的滤光片或单色器，能获得更加良好的检测效果，且经过实验证明氙灯更优于空心阴极灯。这种光源不仅提高了仪器的精密度，而且还减少了换灯的程序，在许多行业得到广泛的应用。

### 2.3.2 现行标准存在的问题

目前，《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)自2006年开始使用至今已有15年，原有仪器设备已经进行了改进，现行标准缺乏对于现有仪器设备的实际指导意义，不利于方法的推广普及、自动化操作仪器的规范应用和发展。因此，急需对现行气相分子吸收光谱法进行修订。以原有方法标准为基础，进一步完善方法理论，规范并简化试剂要求，引入自动化分析检测流程，优化相关操作步骤，突出干扰分析与干扰消除，补充并完善水质硝酸盐氮的标准分析方法。根据当前环境监测技术及气相分子吸收光谱技术的快速发展状况，有必要对原有标准中的技术性能和指标进行修订。用操作更简便、效率更高、检出限更低、测量范围更宽、分析人员劳动强度低，所用化学试剂量少，不使用有毒特别是易致癌的化学试剂的新标准方法，来替代原有标准方法。

### 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

经查阅近年相关文献，搜索了国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、欧洲标准（EN）、日本工业标准（JIS）、法国标准化协会（AFNOR）、德国标准化学会（DIN）、英国标准（BS）等现行的国际标准方法，主要的方法为分光光度法、离子色谱法、液相色谱法等。

（1）ISO 7890-3-1988<sup>[15]</sup>: Water quality-Determination of nitrate-Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid, 取样 25 ml 时，采用 40 mm 光程，检出限可达 0.003 mg/L。日本标准 JIS K0400-43-60-2000<sup>[16]</sup>: Water quality-Determination of nitrate-Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid, 与 ISO 7890-3-1988 采用相同的原理。

（2）ISO 10304-1-2007<sup>[17]</sup>: Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate, 规定了用离子色谱测定硝酸盐的方法，适用于饮用水、地下水、地表水、废水、渗滤液和海水中溶解溴、氯、氟、硝酸盐、亚硝酸盐、正磷酸盐和硫酸盐的离子色谱分析方法。硝酸盐的检出限为 0.1 mg/L。法国标准 NF T90-042-1-2009<sup>[18]</sup>: Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 1: determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate, 以及日本标准 JIS K0400-35-40-2000<sup>[19]</sup>: Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulfate in waste water, 均与 ISO 10304-1-2007 同原理。

（3）ISO 13395-1996<sup>[20]</sup>: Water quality-Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis(CFA and FIA)and spectrometric detection, 规定了硝酸盐的测定方法，对各种类型的样品（地表水、饮用水、废水）。日本标准 JIS K0170-2-2011 T<sup>[21]</sup>: Testing methods for water quality by flow analysis- Part 2: Nitrite nitrogen and nitrate nitrogen 与 ISO 13395-1996 同原理。

（4）EPA 300.0-1993<sup>[22]</sup>: Determination of inorganic anions by ion chromatography, 规定了水中无机阴离子的离子色谱法。

（5）ASTM D4327-11<sup>[23]</sup>: Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography, 规定了水中阴离子的离子色谱法。

（6）ASTM D3867-2016<sup>[24]</sup>: Standard Test Methods for Nitrite-Nitrate in Water, 规定了水中亚硝酸盐-硝酸盐的标准试验方法，适用于地下水、盐水、废水、地表水，该方法测定检出限为 0.05 mg/L。

#### 3.2 国内相关分析方法研究

目前，国内已颁布的关于硝酸盐氮现行有效的国家/行业标准方法主要有：《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 198-2005）<sup>[25]</sup>、《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ/T 346-2007）<sup>[26]</sup>、《水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光

光度法》(GB/T 7480-1987)<sup>[27]</sup>、《水质 无机阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)<sup>[28]</sup>等 4 个方法标准。2017 年中国水利学会发布了《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 13-2017)等团体标准。这些标准的适用性、方法原理、特性、联系与区别见表 2。

分光光度法是经典的、传统的检测方法,酚二磺酸法利用硝酸盐在无水情况下与酚二磺酸反应,生成硝基二磺酸酚,在碱性溶液中,生成黄色化合物,于 410 nm 波长处进行分光光度测定。酚二磺酸分光光度法灵敏度高,抗干扰能力强,是最为经典的硝酸盐氮测定方法<sup>[29]</sup>,但是显色剂配制繁琐且具有一定的危险性,水中含氯化物、铵盐、有机物和碳酸盐时,可产生干扰,操作步骤繁琐、分析流程长、灵敏度较低,所有前处理均为人工操作,对实验员要求高。离子色谱法作为仪器法弥补了分光光度法的一些不足,且能够实现多种阴离子的同时、快速测定,但不适用于氯离子浓度高于 200 mg/L 时硝酸盐的测定。

紫外分光光度法样品需要絮凝共沉淀和大孔中性吸附树脂过滤,使用的计算公式为经验公式。气相分子吸收光谱法与离子色谱法均具有分析准确快速、自动化程度高、适合批量测定等优点<sup>[30]</sup>,且气相分子吸收法分析灵敏度高、测定范围宽;分析步骤少,操作简单,单个样品的测定在 1 min 之内。但是方法中涉及的相关技术检测工艺落后,对于当前仪器设备用于硝酸盐氮检测的实际指导意义略显不足,方法适用性、普及性不强。

气相分子吸收光谱法根据吸收波长的不同对污染物进行定性定量分析<sup>[31]</sup>。该方法最早于 1976 年由 Toyin A. Arowolo、Malcolm S. Cresser 等人首先提出<sup>[32]</sup>,并进行了应用。Syty 最先应用该法测定了 SO<sub>2</sub>,并设计了吹气反应装置,主要应用于测定气体含量。气相分子吸收光谱法是基于“被测成分所分解成的气体对光的吸收强度与被测成分浓度的关系遵守光吸收定律”这一原则来进行定量测定的;根据吸收波长的不同,也可以确定被测定的成分而进行定性分析<sup>[33]</sup>。我国对这个方法的研究起步较晚,上世纪 80 年代才开始,如张寒奇等用于测定 Cl<sup>-</sup><sup>[34]</sup>;上海宝钢集团环境监测站的臧平安<sup>[35]</sup>对气相分子吸收光谱法进行了深入的研究,开发了能迅速将样品中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>分解成 NO<sub>2</sub> 气体和将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原分解成 NO 气体的方法,样品通过气相分子吸收装置后再通过原子吸收分光光度计,定量测定其中硝酸盐氮和氨氮的含量,且方法具有检出限低,分析快速等优点,使得气相分子吸收光谱法在水质环境监测中的实用性大大提高了。

早期的气相分子吸收光谱法主要采用原子吸收光谱仪作为检测工具,仪器成本较高,检测灵敏度有限。20 世纪 80 年代后期,紫外-可见分光光度计的检测手段有力地推动了气相分子吸收光谱法在基层环境监测中的普及。目前,气相分子吸收光谱法已广泛应用于水质环境监测。其中,水质中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮、凯氏氮、总氮、硫化物等指标的气相分子吸收光谱法已制定了国家环境保护标准方法<sup>[36]</sup>,且近年来又陆续开发了新的监测指标,使得该方法成为水质环境监测中的重要方法之一<sup>[37]</sup>。

表 2 本方法与国内相关标准的比较

项目	气相分子吸收光谱法		紫外分光光度法	可见分光光度法	离子色谱法
方法名称	水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法	水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法	水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法 (试行)	水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法	水质 无机阴离子 (F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 的测定 离子色谱法
标准号	HJ/T 198-2005	T/CHES 13-2017	HJ/T 346-2007	GB/T 7480-1987	HJ 84-2016
适用范围	适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水	适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水	适用于地表水、地下水	饮用水、地下水、清洁地面水	地表水、地下水、工业废水和生活污水
方法原理	在 2.5 mol/L 盐酸介质中, 在 70 °C ± 2 °C 温度下, 三氯化钛可将硝酸盐迅速还原分解, 生成的 NO 用空气载入气相分子吸收光谱仪的测量系统, 在 214.4 nm 波长处测得的吸光度与硝酸盐氮浓度遵守比尔定律	在 2.5~5 mol/L 盐酸介质中, 在 70 °C ± 2 °C 温度下, 三氯化钛将样品中硝酸盐快速还原分解, 生成的 NO 气体用载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中, 测得的吸光度与硝酸盐氮浓度遵守朗伯比尔定律	利用硝酸根离子在 220 nm 波长处吸收而定量测定硝酸盐氮。溶解的有机物在 220 nm 处也会有吸收, 而硝酸根离子在 275 nm 没有吸收。因此, 在 275 nm 处作另一次测量, 以校正硝酸盐氮值。	硝酸盐在无水情况下与酚二磺酸反应, 生成硝基二磺酸酚, 在碱性溶液中, 生成黄色化合物, 于 410 nm 处进行测定。	水质样品中的阴离子, 经阴离子色谱柱交换分离, 抑制型电导检测器检测, 根据保留时间定性, 峰面积或峰高定量
检出限/测定范围	检出限: 0.006 mg/L 测定范围: 0.03 mg/L~10 mg/L	检出限: 0.006 mg/L 测定下限: 0.030 mg/L, 使用自动稀释功能, 测定上限为 160 mg/L	检出限: 0.08 mg/L 测定范围: 0.32 mg/L~4 mg/L	检出限: 0.02 mg/L 测定范围: 0.02 mg/L~2.0 mg/L	检出限: 0.016 mg/L
样品采集与保存	一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品, 采集的样品用稀硫酸酸化至 pH<2, 在 24 h 内测定	样品采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶中, 并充满样品瓶, 采样后应及时进行测定, 必要时, 应加硫酸使 pH<2, 保存在 4 °C 以下, 在 24 h 内测定	一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品, 测定应采集后立即进行, 必要时保存在 4 °C 以下, 不超过 24 h	一般用硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品, 于 4 °C 以下避光保存, 不超过 7 d

项目	气相分子吸收光谱法		紫外分光光度法	可见分光光度法	离子色谱法
干扰及消除	<p>在 HCl 介质中，绝大部分阴、阳离子不被三氯化钛还原生成气体，不干扰测定。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>正干扰，加入氨基磺酸溶液消除；SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>产生正干扰，用稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调成弱酸性，加入 0.5% 高锰酸钾氧化成稳定沉淀，可消除干扰；存在高价态阳离子时，应增加三氯化钛用量至溶液紫红色不褪；样品含有产生吸收的有机物，加活性炭搅拌吸附约 30 min，能有效去除其影响</p>	<p>样品中加入盐酸前加入 2 滴 10% 氨基磺酸溶液，可使得亚硝酸盐分解成氮气而消除干扰；预先在弱的硫酸溶液中加入高锰酸钾氧化，使亚硫酸盐及硫代硫酸盐生成硫酸盐而消除干扰。可在样品中加入活性炭吸附去除挥发性有机物干扰。注：在 2.5~5 mol/L 盐酸介质中，对含 2 μg 硝酸盐氮的溶液测定时，分别加入 200 μg 的 Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>，400 μg 的 Fe<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 及 600 μg 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、I<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 离子均不干扰测定。</p>	<p>溶解的有机物、表面活性剂、亚硝酸盐氮、六价铬、溴化物、碳酸氢盐和碳酸盐等干扰时，采用絮凝共沉淀和大孔中性吸附树脂处理，以排除大部分常见的有机物、浊度、六价铬、三价铁的干扰。</p>	<p>含氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时，产生的正干扰可通过加入氢氧化铝溶液，硫酸银溶液、高锰酸钾溶液来消除。</p>	<p>样品中含疏水性化合物时，可采用 RP 或 C<sub>18</sub> 柱来消除或减少其影响。对保留时间相近的 2 种阴离子，可通过稀释、调节流速、改变碳酸钠和碳酸氢钠浓度比例，或选用氢氧根淋洗等方式消除和减少干扰</p>
标准曲线	<p>取 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml、2.50 ml 标准使用液，分别置于样品反应瓶中，加水至 2.5 ml，加入 2 滴氨基磺酸及 2.5 ml 盐酸，放入加热架，于 70 °C ± 2 °C 水浴加热 10 min。逐个取出样品反应瓶，立即与反应瓶盖密闭，趁热用定量加液器加入 0.50 ml 三氯化钛，通入载气，依次测定各标准</p>	<p>单样品法标准曲线绘制：按 0.00 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、2.00 mg/L、及 4.00 mg/L 配制系列标准使用液。多样品法标准曲线绘制。</p>	<p>于 5 个 200 ml 容量瓶中分别加入 0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml 硝酸盐氮标准储备液，用新鲜去离子水稀释至标线，其浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L 硝酸盐氮</p>	<p>于 10 支 50 ml 比色管中，分别加入 0.00 ml、0.10 ml、0.30 ml、0.50 ml、0.70 ml、1.00 ml、3.00 ml、5.00 ml、7.00 ml、10.0 ml 硝酸盐氮标准溶液，加水至约 40 ml，加 3 ml 氨水使成碱性，再加水至标线，混匀</p>	<p>分别取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml、20.0 ml 混合标准使用液置于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀</p>

项目	气相分子吸收光谱法		紫外分光光度法	可见分光光度法	离子色谱法
	溶液吸光度,以吸光度与相对应的硝酸盐氮量绘制标准曲线				
样品测定	取适量样品于反应瓶中,加水至 2.5 ml,按测定标准系列的操作步骤进行测定	将待测样品放置在自动进样器样品盘上,按照绘制标准曲线相同的条件,进行试样的测定。若试样硝酸盐氮含量超出标准曲线检测范围 40 倍,应取适量试样稀释后上机测定	用测定标准系列的操作条件测定样品溶液	用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液	按照与标准系列相同色谱条件,将试样注入离子色谱仪测定阴离子浓度,以保留时间定性,仪器响应值定量
样品含量计算	从标准曲线中查得的样品的质量浓度减去空白试样的质量浓度,计算样品中硝酸盐氮的含量 (mg/L)	从标准曲线中查得的样品中硝酸盐氮的含量	计算吸光度的校正值以后,从标准曲线中查得相应硝酸盐氮量,即为样品测定结果 (mg/L)	从标准曲线中查得的样品的质量浓度减去空白试样的质量浓度,计算样品中硝酸盐氮的含量 (mg/L)。去除氯离子的试样另计算	试样中阴离子的峰面积 (峰高) 减去空白试样中阴离子峰面积 (峰高)
优缺点	分析速度快,灵敏度高、测定范围宽、单个样品耗时 1 min 之内;分析步骤少,操作简单		样品需要絮凝共沉淀和大孔中性吸附树脂过滤,使用的计算公式为经验公式	水中含氯化物、铵盐、有机物和碳酸盐时,可产生干扰;操作步骤繁琐,分析时间太长	不适用于氯离子浓度高于 200 mg/L 时硝酸盐的测定
废物处置	无		无	实验中产生的废液应集中收集,并做好相应标识,委托有资质的单位进行处理	实验中产生的废液应集中收集,并做好相应标识,委托有资质的单位进行处理

### 3.3 文献资料研究

许多学者的文献研究中,对气相分子吸收光谱法进行大量的研究,也有许多对硝酸盐氮测定方法的研究,包括镉柱还原法、色谱法、毛细管电泳法等。

#### (1) 气相分子吸收光谱法

臧平安<sup>[38]</sup>在 1995 年的时候对气相分子吸收光谱法测定水中硝酸盐氮进行了研究,确定了方法原理及适用范围,2005 年国家发布了《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)。

齐文启等<sup>[39]</sup>对气相分子吸收光谱仪光源优化方案进行探讨,通过使用不同的光源对线性关系、方法检出限、灵敏度、光源位置、热稳定速度、精密度等方面进行了比较,得出结论说明,氘灯在性能上优于空心阴极灯,因此《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2005)、《水质 凯氏氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 196-2005)、《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005)、《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)、《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 200-2005)等 6 项标准方法中的空心阴极灯可以用氘灯代换,关键是单色器的性能以及相关仪器的结构成本问题,国内外已有相关的仪器研发和成品的推出,特别是近年来高能量脉冲氘灯的应用极大地提高了相关光能量的强度。

代阿芳<sup>[40]</sup>等对气相分子吸收光谱法测定地下水中硝酸盐氮进行了研究,通过实验结果表明  $\text{NO}_2^-$  对  $\text{NO}_3^-$  测定的干扰可通过加入 2 滴 10% 氨基磺酸溶液来消除,测定结果的相对标准偏差为 0.73%~2.74% ( $n=12$ ),样品加标回收率为 97.7%~100%。所用检测仪器具有流动注射、自动进样及在线绘制标准曲线的功能,简化了标准方法中的样品前处理过程,减少了样品的损失,实现了自动化分析,大幅提高了检测结果的准确度和工作效率。

海水中硝酸盐氮的测定是海洋环境质量监测的项目之一,也是海水养殖本底调查的一项重要指标。何平等<sup>[41]</sup>对气相分子吸收光谱法测定海水中的硝酸盐氮进行了研究,结果表明气相分子吸收光谱法适用范围广,方法检出限低,标准曲线具有较好的线性关系,相关系数达到 0.9999;曲线工作范围宽,为 0.25 mg/L~4.00 mg/L,能满足一般海水样品的测定要求,无需稀释;精密度和准确性均较好,标准溶液平行测定的相对标准偏差小于或等于 1.44%,标准质控样品相对误差小于或等于 1.33%,实际样品加标回收率为 96.0%~102%。操作过程全部通过计算机完成,效率高,在最佳条件下分析样品的速度超过 30 个/h,能满足大批量样品连续测定的要求。

王建<sup>[42]</sup>等通过与标准方法对比,综述十年来气相分子吸收光谱法的新进展,包括仪器装置、样品前处理、方法优化、新方法开发等方面的研究成果和技术革新。在仪器装置方面,由蠕动泵进样取代手工取样,并配备有自动进样器,蠕动泵配合自动进样器实现了全自动进样分析,无人值守即可完成多样品测定,准确度高并解放了实验人员的双手;在光源及分光系统方面,由氘灯替代空心阴极灯,一个灯发出的连续光谱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。与标准方法相比,新型仪器实现自动分光、自动调节增益,大大减少了仪器的运维成本,简便快捷,操作简单。因为取样方式的局

限性，标准方法中采用的是分离两段式气液分离器，如今仪器中采用的是一体式砂芯气液分离器，纯净载气由分离器底端进入，经过砂芯分化为细密气泡，促进了反应液充分混合，提高了化学反应速率。另外，新型气液分离器采用双进样口，避免试剂与样品在管路中交叉污染。新型仪器采用冷凝除水的方式，有效除去待测气体中的水分。待测气体经由制冷片进入光吸收池，通过精准控制制冷片温度，经过制冷片的气态水转化为液态。这种方式减少了更换干燥剂的烦琐操作，降低了分析成本且更加稳定可靠；在样品前处理方面，仪器内置了恒温加热系统，在进样的同时完成反应液体的加热，不再需要外置恒温水浴加热器。

### (2) 镉柱还原法

镉柱还原法是硝酸盐氮的国标方法之一，其原理是：样品通过镉还原柱，将硝酸盐定量地还原为亚硝酸盐，然后按重氮-偶氮光度法测定亚硝酸盐氮的总量，扣除原有亚硝酸盐氮，得硝酸盐氮的含量。本方法适用于大洋和近岸海水、河口水中硝酸盐氮的测定，经研究，本法也适用地表水中硝酸盐氮的测定<sup>[43]</sup>。这种方法虽然测定结果比较准确，但是操作过程非常复杂，耗时较长，不适用于大批量样品的检测，其次，需要加入还原剂以及显色剂也会对环境造成二次污染。

### (3) 色谱法

现有的文献表明，大多数的色谱法已经用于硝酸盐氮的测定。离子色谱法和高效液相色谱法这 2 种方法应用比较广泛，直接的样品分析也可以通过这 2 种方法实现<sup>[44-46]</sup>。但是气相色谱法需要对目标化合物进行化学改性，以达到一个可测量的实体。气相色谱-质谱联用技术通常被用来测定生物样品中的亚硝酸盐，因为它具有很强的选择性和敏感性，特别是在负离子电子捕获模式下。

研究发现，离子色谱法作为一种新型的液相色谱分析法从上世纪 70 年代中期发展起来后，不仅用于测定水中硝酸盐氮，还可以根据不同的目的，同时定量测定多种阴离子的含量。色谱法检测硝酸盐氮，虽然结果准确，但是测试速度一般，只有在大批量的样品测试中才能体现其优势。而且离子色谱仪造价较高，比较昂贵，所以这种方法并不能很好地普及。

### (4) 毛细管电泳法

毛细管电泳法<sup>[47,48]</sup>是一种通用的分析阳离子、阴离子和中性化合物的技术。与其他分析技术相比，它具有一些优势，例如高分离效率、短时间运行、小注入量、样品量少以及可以对各种阴离子进行同时分析。但是这种方法仍有一些不足，最主要的缺点是毛细管柱的容量有限。由于毛细管的小直径和短光路径，紫外线检测器的灵敏度很低。一些蛋白质材料容易被吸附在毛细管壁上，这将干扰分析信号或损坏实际设备。因此，许多准备或者分离阶段通常要求移除这些材料。

除此之外，由于硝酸盐氮和亚硝酸盐氮二者的吸收峰位置较近，吸收曲线会严重重叠，对分离测定带来了困难。随着科学的发展与进步以及世界各国科研工作者的不懈努力，在其分离方面也取得了很多成就。

1) 2001 年，Kazemzadeh A 和 Ensafi A A<sup>[49]</sup>将流动注射系统的注入样品分成两流，其中一流将硝酸盐还原成亚硝酸盐，以此达到连续测量的目的。

2) 2003 年，Fukushi K 和 Nakayama Y<sup>[50]</sup>等人通过改进背景电解质的方法进一步降低了海水中硝酸盐和亚硝酸盐的检测限。



3) 2004 年, Yue X F 和 Zhang Z Q<sup>[51]</sup>等人采用了一种在样品池中加入还原柱的方法,使流动注射系统产生一个带有肩部的信号,这种方法每小时可分析多达 32 个样品,其相对标准偏差小于 2%。

4) 2006 年, Zuo Y 和 Wang C<sup>[52]</sup>等人建立了一种简便准确的反相离子对高效液相色谱法同时测定大气和湖泊水体中亚硝酸盐和硝酸盐的方法。

5) 2009 年, Zhang M 和 Yuan D<sup>[53]</sup>等人通过建立结合在线固相萃取与波导毛细管池分光光度检测的流动系统,实现了在纳摩尔水平同时测定海水表面的硝酸盐和亚硝酸盐。

6) 2010 年, Drolc A 和 Vrtovsek J<sup>[54]</sup>设计了在线光谱传感器,通过建立参考物质的标准曲线,再进行采样存储的方法实现对来源不同的城市污水的检测。

7) 2010 年, 夏明<sup>[55]</sup>利用吸光度的加和性原理通过实验求出 K 系数,研究了双波长 K 系数-紫外分光光度法检测水中硝酸盐和亚硝酸盐的可行性,但这种方法只适用于清洁样品或经过处理的样品。

8) 2011 年, 冯伟科和熊珺<sup>[56]</sup>等人对准备的牛奶样品进行萃取并离心,上清液经萃取、净化后,利用阴离子色谱柱分离、检测,实现了对牛奶及牛奶制品中硝酸盐和亚硝酸盐的同时测定。

9) 2013 年, Yaqoob M 和 Nabi A<sup>[57]</sup>等人提出了一种基于格里斯反应和镉柱还原的流动注射分光光度法检测硝酸盐和亚硝酸盐的方法,这种方法应用于天然水体(雨水、淡水和河口水体)检测结果较理想。

10) 2013 年, Sichao F 和 Min Z<sup>[58]</sup>等人采用反相流动注射分析加上一个长程液体波导毛细管对海水中的亚硝酸盐和硝酸盐进行同时测定。

11) 2014 年, Brandao G C 和 Matos G D<sup>[59]</sup>等人采用高分辨率连续电光源分子吸收光谱法测定地下水中的亚硝酸盐和硝酸盐。

12) 2015 年, 朱敬萍和胡红美<sup>[60]</sup>等人利用连续流动注射法,通过对实验条件进行优化得到了与分光光度法测定结果保持一致的测定海水中硝酸盐和亚硝酸盐的最佳实验方案。

13) 2015 年, Shariati-Rad M 和 Irandoust M<sup>[61]</sup>等人基于在浓硫酸环境下使硝酸盐或亚硝酸盐和 2,4-二甲苯酚反应,提出利用偏最小二乘法同时测定混合物中硝酸盐和亚硝酸盐的方法。

14) 2015 年, Jorge Luis Oliveira Santos 和 Oldair D Leite<sup>[62]</sup>等人利用数字图像在流动分析中的应用,检测天然水中亚硝酸盐和硝酸盐。

15) 2017 年, 尹力和叶翠红<sup>[63]</sup>等人通过研究短硝化过程中紫外光谱预测反应出水中二者含量的可行性,利用间隔偏最小二乘法建立了分析硝酸盐和亚硝酸盐的定量分析模型。

### 3.4 与本方法标准的关系

以上方法在水体中硝酸盐氮的检测中都有一定应用,但或多或少都有前处理繁杂、技术尚未普及或适用范围窄等问题。气相分子吸收法是我国自主研发方法,国外无相关标准。该方法原理简单,操作简便,方法精密度高,处理效率高,所需试剂少,且几乎无毒,不易造成二次污染,对环境友好。《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)已发布实施 15 年有余,相关内容不再适用于现阶段自动化程度高的新型气相分子设备,本

标准是对《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 198-2005）的修订。

## 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

（1）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，既参考《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 198-2005），又考虑国内现有仪器发展水平、监测机构的监测能力和实际情况。本标准的技术性能指标满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB 14848-2017）等生态环境质量标准及国家生态环境监测工作中涉及硝酸盐指标的监测要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

选取8家通过资质认定或实验室认可的实验室进行方法验证，以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。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准的仪器参数条件设置将兼顾主流厂家的现售不同型号的仪器，制定出适应我国大部分环境监测机构实验室仪器设备的水质中硝酸盐氮的气相分子吸收光谱方法标准。

### 4.2 标准制修订的技术路线

标准修订技术路线图如图1所示。

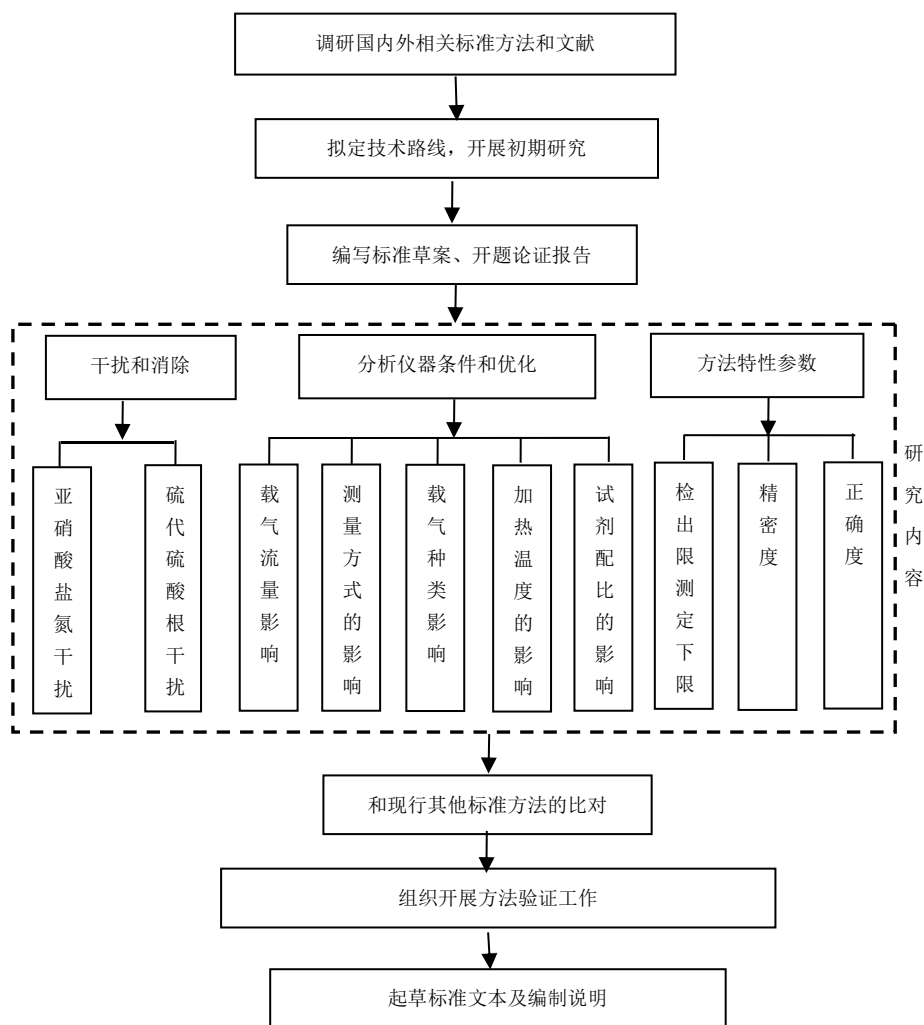


图 1 标准制修订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 增删条款及说明

本次标准修订增删条款及增删内容说明见表 3。

表 3 标准条款增删及内容说明

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
1 适用范围	修订	本标准适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中硝酸盐氮的测定。方法的检出限为 0.006 mg/L，测定上限 10 mg/L。	本标准规定了测定水中硝酸盐氮的气相分子吸收光谱法。 本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中硝酸盐氮的测定。 方法的检出限为 0.008 mg/L（以 N 计），测定下限为 0.032 mg/L（以 N	按照生态环境监测标准制修订要求，表述适用范围。选择其他波长，可以测定高浓度样品，且目前仪器多具有自动稀释功能，故

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
			计)。	未按规定测定上限。
2 规范性引用文件	新增	/	本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。 GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输 HJ 91.1 污水监测技术规范 HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范 HJ 164 地下水环境监测技术规范 HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测	根据HJ 168-2020规定增加条款。
3 术语和定义	删除	2.1 气相分子吸收光谱法 在规定的分析条件下,将待测成分转变成气态分子载入测量系统,测定其对特征光谱吸收的方法。	无	/
4 方法原理	修订	在 2.5 mol/L 盐酸介质中,于 70 °C±2 °C 温度下,三氯化钛可将硝酸盐迅速还原分解,生产的 NO 用空气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,在 214.4 nm 波长处测得的吸光度与硝酸盐氮浓度遵守比耳定律。	盐酸介质中,一定温度条件下三氯化钛将样品中的硝酸盐还原分解,生成的一氧化氮通过载气进入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,在特征吸收波长处测得的吸光度与硝酸盐氮的浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律。	根据HJ 168-2020规定修改条款名称,根据实验结果,仪器配置不同,分析条件有差异。
5 干扰和消除	修订	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 的正干扰,可加2滴10%氨基磺酸使之分解生成N <sub>2</sub> 而消除。 水样中含有产生吸收的有机物时,加入活性炭搅拌吸附,30 min 后取样测定。	4.1 亚硝酸盐氮对测定结果产生正干扰,可通过加入试样体积1%的氨基磺酸溶液(5.7)消除;试样中亚硝酸盐氮的含量>7.00 mg/L时,可通过增大氨基磺酸溶液浓度消除干扰或者通过稀释试样降低干扰物浓度,再加入试样体积1%的氨基磺酸溶液(5.7)消除干扰。 4.2 硫代硫酸根或者亚硫酸根对测定结果产生正干扰,可通过预先滴加硫酸溶液(5.6),调整试样pH值至3~5,再滴加高锰酸钾溶液(5.8)至粉红色不再消失,消除干扰。 4.3 样品中含高价态阳离子,应增加三氯化钛溶液(5.4)用量至溶液	根据HJ 168-2020规定修改条款名称,根据实验研究结果优化本条款内容。

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
			<p>紫红色不褪，取上清液测定。</p> <p>4.4 高浓度挥发性有机物可对测定结果产生正干扰，可采用氮气吹扫方式或加热方式消除。</p> <p>注 1：多种干扰共存时，应先消除亚硝酸盐氮的干扰。</p> <p>注 2：加热消除方式为移取适量混匀后的样品，加热煮沸 5 min~10 min，冷却后用实验用水补足至原体积后，待测。</p>	
6 试剂和材料	修订，删除去除水相关试剂，增加载流液、氮气、载气等内容	<p>4.1 盐酸：<math>c(\text{HCl})=6\text{mol/L}</math>。</p> <p>4.2 氨基磺酸 (<math>\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}</math>)：10%水溶液。</p> <p>4.3 三氯化钛 (<math>\text{TiCl}_3</math>)：原液，含量 15%，化学纯。</p> <p>4.4 无水高氯酸镁：8~10 目颗粒。4.5 细颗粒状活性炭。</p> <p>4.6 硝酸盐氮标准贮备液 (<math>1.00\text{ mg/ml}</math>)：称取预先在 <math>105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}</math> 干燥 2 h 的优级纯硝酸钠 3.034 g，溶于水，移入 500 ml 容量瓶中，加水稀释至刻度线，摇匀。</p> <p>4.7 硝酸盐氮标准使用液 (<math>10.00\text{ }\mu\text{g/ml}</math>)：吸取硝酸盐氮标准贮备液 (4.6)，用水逐级稀释而成。</p>	<p>5.1 盐酸 (<math>\text{HCl}</math>)：优级纯，<math>\rho=1.18\text{ g/ml}</math>，<math>w\in[36\%,38\%]</math>。</p> <p>5.2 硫酸 (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>)：优级纯，<math>\rho=1.83\text{ g/ml}</math>。</p> <p>5.3 硝酸钾 (<math>\text{KNO}_3</math>)：基准试剂或优级纯。</p> <p>在 <math>105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}</math> 下烘干 2 h，在硅胶干燥器中冷却至室温。</p> <p>5.4 三氯化钛 (<math>\text{TiCl}_3</math>) 溶液：<math>w\in[15\%,20\%]</math>。</p> <p>5.5 盐酸溶液。</p> <p>盐酸(5.1)和水以 1:3 的体积比混合。</p> <p>5.6 硫酸溶液。</p> <p>硫酸(5.2)和水以 1:4 的体积比混合。</p> <p>5.7 氨基磺酸溶液：<math>w(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})=10\%</math>。</p> <p>5.8 高锰酸钾溶液：<math>w(\text{KMnO}_4)=0.1\%</math>。</p> <p>5.9 载流液：盐酸溶液 (5.6) 与三氯化钛 (5.4) 以 1:3 的体积比混合，避光密封可保存 60 d。</p> <p>5.10 硝酸盐氮 (以 N 计) 标准贮备溶液：<math>\rho(\text{N})=1000\text{ mg/L}</math>。</p> <p>准确称取硝酸钾 (5.3) 7.2165 g，溶于适量水中，全部转入 1000 ml 容量瓶，用水定容至标线，于 <math>0\text{ }^\circ\text{C}\sim 10\text{ }^\circ\text{C}</math> 避光保存，可保存 180 d。也可购买市售有证标准溶液。</p> <p>5.11 硝酸盐氮 (以 N 计) 标准中间液：<math>\rho(\text{N})=100\text{ mg/L}</math>。</p> <p>移取 25.00 ml 硝酸盐氮标准贮备液 (5.10) 于 250 ml 容量瓶中，用水定容至标线，在 <math>0\text{ }^\circ\text{C}\sim 10\text{ }^\circ\text{C}</math> 避光保存，可保存 180 d。</p>	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据研究结果及目前主流仪器的仪器配置，规范试剂和材料要求。

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
			<p>5.12 硝酸盐氮(以 N 计)标准使用液: <math>\rho(N)=10.0 \text{ mg/L}</math>。</p> <p>移取 10.00 ml 硝酸盐氮标准中间液(5.11)于 100 ml 容量瓶中,用水定容至标线,临用现配。</p> <p>5.13 滤膜:孔径 <math>0.45 \mu\text{m}</math>,微孔滤膜。</p> <p>5.14 氮气:纯度 <math>&gt;99.99\%</math>,用于吹扫去除干扰。</p> <p>5.15 载气:氮气(纯度 <math>&gt;99.9\%</math>)或空气。</p> <p>注:由空气发生器制备空气时,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。</p>	
7 仪器和设备	修订,删去气液分离装置及参考工作条件等	<p>5.1.3 圆形不锈钢加热架</p> <p>5.1.4 可调定量加液器</p> <p>5.1.5 恒温水浴</p> <p>5.1.6 气液分离装置</p> <p>5.2 参考工作条件</p>	<p>6.1 采样瓶:250 ml 聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶。</p> <p>6.2 气相分子吸收光谱仪:配备氘灯或镉(Cd)空心阴极灯、宜具自动进样器、均质吹扫功能和内置气-液分离装置等。</p> <p>6.3 一般实验室常用仪器和设备。</p>	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称,根据主流仪器设备情况规范仪器和设备要求。
8 样品	修订	一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集水样。采集的水样用稀硫酸酸化至 $\text{pH}<2$ ,在 24 h 内测定。	<p>7.1 样品采集</p> <p>按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、GB 17378.3 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。海水样品采集后在现场立即用 <math>0.45 \mu\text{m}</math> 的滤膜(5.13)过滤。</p> <p>7.2 样品保存</p> <p>样品贮存于采样瓶(6.1)中, <math>4 \text{ }^\circ\text{C}</math> 以下冷藏密封、避光保存,3 d 内完成测定。海水样品如不能及时分析,应快速冷冻至 <math>-20 \text{ }^\circ\text{C}</math>,30 d 内完成测定。</p>	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称,根据实验研究结果,并参考现行其他标准规定样品采集及保存时间。
9 分析步骤	修订,降低曲线最低点浓度,增加	<p>8.1 测量系统的净化</p> <p>8.2 标准曲线的绘制</p> <p>取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 ml 标准使用液(<math>10 \mu\text{g/ml}</math>),分别置于样品反应瓶中,加水至 2.5 ml,加入 2 滴氨基磺酸及 2.5 ml 盐酸,放入加热架,于 <math>70 \text{ }^\circ\text{C} \pm</math></p>	<p>8.1 仪器参考条件</p> <p>8.2 标准曲线的绘制</p> <p>分别准确移取硝酸盐氮标准使用液(5.12),配制质量浓度为 <math>0 \text{ mg/L}</math>、<math>0.100 \text{ mg/L}</math>、<math>0.500 \text{ mg/L}</math>、<math>1.00 \text{ mg/L}</math>、<math>2.50 \text{ mg/L}</math>、<math>5.00 \text{ mg/L}</math> 的标准系列溶液,按照仪器参考测量条件(8.1),由低浓度到高浓度依次进样测量吸</p>	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称,根据研究结果兼顾主流仪器设备,更新仪器参数、优化操作步骤,设置更合理的标准曲线参考系列浓度。

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
	仪器参数, 更新绘制标准曲线方式, 增加空白试样条款	2 ℃水浴加热 10 min。逐个取出样品反应瓶, 立即与反应瓶盖密闭, 趁热用定量加液器加入 0.5 ml 三氯化钛, 通入氮气, 依次测定各标准溶液吸光度, 以吸光度与相应的硝酸盐氮的量绘制标准曲线。 8.3 水样的测定	光度。以标准系列溶液中硝酸盐氮质量浓度为横坐标, 以其对应的扣除空白后的吸光度响应值为纵坐标, 建立标准曲线。 注 1: 可根据仪器灵敏度或样品的浓度范围适当调整标准曲线系列浓度点。 注 2: 如所用仪器具有自动稀释功能, 只需配制标准曲线最高点的浓度, 自动稀释为设置的各标准系列浓度溶液建立标准曲线。 8.3 样品测定 8.4 空白试验	
10 结果计算与表示	修订	/	9.2 结果表示 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。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称, 原标准计算公式未体现计算过程, 故完善计算公式, 并规范有效数字位数。
11 准确度	修订	10.1 精密度 10.2 准确度	精密度给出了 8 家实验室 3 种有证标准物质和 6 种实际样品的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限。 正确度给出了 8 家实验室 3 种有证标准物质的相对误差和相对误差最终值。分别给出了 6 种实际样品加标测定的加标回收率和加标回收率最终值。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称, 根据有证标准物质、地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水的验证数据统计计算精密度和正确度。
12 质量保证和质量控制	增加	/	11.1 空白试验 11.2 校准 11.3 精密度控制 11.4 正确度控制	根据 HJ 168-2020 规定增加本条款, 根据验证数据确定质控指标。
13 废物处置	增加	/	实验过程中产生的废物应集中收集, 分类保存, 并做好相应标识, 依法处置。	根据 HJ 168-2020 规定增加本条款。
14 注意事项	增加	/	13.1 实验室环境应清洁, 避免挥发性有机物对测试的干扰。 13.2 实验产生废气含有一氧化氮, 应注意通风防护。	根据试验过程中的干扰及对实验人员产生的危害, 设定注意事项。

## 5.2 方法研究的目标

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水中硝酸盐氮的测定。删除了原标准适用范围中的“饮用水”，因为“饮用水”的范围比较宽，本标准的检出限可以满足一般生活饮用水的要求，但不能满足饮用纯净水的标准限值要求。根据生态环境保护领域的监管范围及水质类型分类，确定本标准的适用范围为地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中硝酸盐氮的测定。

方法拟达到的特性指标要求：方法检出限、精密度、正确度等指标应满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）和其他相关生态环境质量标准对硝酸盐氮的测定要求。

### 5.3 方法原理

盐酸介质中，一定温度条件下三氯化钛可将样品中的硝酸盐迅速还原分解，生成的一氧化氮通过载气进入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与硝酸盐氮的浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

### 5.4 干扰和消除

#### 5.4.1 概述

根据样品来源及样品加标回收率低可以判断实际样品可能存在潜在干扰。原标准中“干扰的消除”表述为：“在 HCl 介质中，绝大部分阴、阳离子不被三氯化钛还原生成气体，不干扰测定。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>正干扰，加入氨基磺酸溶液消除；SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>产生正干扰，用稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调成弱酸性，加入 0.5%高锰酸钾氧化成稳定沉淀，可消除干扰；存在高价态阳离子时，应增加三氯化钛用量至溶液紫红色不褪；样品含有产生吸收的有机物，加活性炭搅拌吸附约 30 min，能有效去除其影响” T/CHES 13-2017 中“干扰和消除”表述为：“样品中加入盐酸前加入 2 滴 10%氨基磺酸溶液，可使得亚硝酸盐分解成氮气而消除干扰；预先在弱的硫酸溶液中加入高锰酸钾氧化，使亚硫酸盐及硫代硫酸盐生成硫酸盐而消除干扰。可在样品中加入活性炭吸附去除挥发性有机物干扰。注：在 2.5~5 mol/L 盐酸介质中，对含 2 μg 硝酸盐氮的溶液测定时，分别加入 200 μg 的 Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>，400 μg 的 Fe<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup>及 600 μg 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、I<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>离子均不干扰测定。”《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）：“在 5ml 3mol/L 盐酸介质中，对含有 2 μg 硝酸盐氮的溶液测定时，分别加入 200 μg 的 Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>，400 μg 的 Fe<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup>及 600 μg 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、I<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>离子均不干扰测定。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>测定产生明显干扰，NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的干扰可在加入盐酸前滴加 2 滴 10%氨基磺酸予以分解生成氮气而消除干扰，SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>可预先在弱的硫酸溶液中加入高锰酸钾氧化，使其生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>而消除干扰，样品中含挥发性的有机物产生吸收时，同测定亚硝酸盐氮一样，用活性炭吸附去除干扰。

综上，以上方法提到气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮的干扰可分为 2 类：一类是具有氧化还原性的物质，例如高价态阳离子具有氧化性，会与硝酸盐氮同时消耗三氯化钛，可能致使样品中的硝酸盐氮不能够完全被还原。另一类是在反应体系下可生成在测定波长下有气相吸收的物质，例如 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、产生吸收的挥发性有机物（VOCs），可能会



引入测定干扰。干扰的判定标准是参照 HJ 84-2016、T/CHES 13-2017 中对测定值误差的要求，超过±10%，即认为有干扰，干扰消除的手段应易于操作。标准编制组对原标准提出的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 及 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等干扰物质的消除方式，重新进行了量化试验。由于 VOCs 具有较强挥发性，其干扰考虑采用氮吹法进行消除。

#### 5.4.2 亚硝酸盐氮的干扰消除实验

在硝酸盐氮浓度为 2.00 mg/L 的样品中，依次加入不同浓度的亚硝酸盐氮，使亚硝酸盐氮的浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、6.00 mg/L、7.00 mg/L、8.00 mg/L、9.00 mg/L、10.0 mg/L，分别测定试样浓度；然后在上述试样中加入试样体积 1% 的氨基磺酸溶液（即 40 ml 试样中加入 0.4 ml 10% 氨基磺酸溶液），摇匀，待不产生气泡后，再测定试样浓度，实验结果如表 4 和图 2 所示。

表 4 亚硝酸盐氮干扰实验（硝酸盐氮浓度 2.00 mg/L）

试样浓度 (mg/L)		稀释 倍数	吸光度	测定值 (mg/L)	加氨基磺酸溶液 后吸光度	加氨基磺酸溶液 后测定值 (mg/L)
硝酸盐氮	亚硝酸盐氮					
2.00	0.00	1	0.1003	1.99	0.1011	2.01
			0.1018	2.02	0.1002	1.99
2.00	0.50	1	0.1360	2.69	0.0949	1.89
			0.1349	2.67	0.1054	2.09
2.00	1.00	1	0.1675	3.30	0.0941	1.87
			0.1663	3.28	0.1050	2.08
2.00	2.00	1	0.2228	4.38	0.0934	1.86
			0.2223	4.37	0.1031	2.05
2.00	5.00	4	0.1006	7.90	0.0968	1.90
			0.0998	7.84	0.1002	1.97
2.00	6.00	4	0.1128	8.84	0.1023	2.01
			0.1125	8.82	0.1020	2.00
2.00	7.00	4	0.1279	10.0	0.1025	2.01
			0.1281	10.0	0.1066	2.09
2.00	8.00	4	0.1456	11.4	0.1281	2.51
			0.1433	11.2	0.1217	2.38
2.00	9.00	4	0.1597	12.5	0.1253	2.45
			0.1596	12.5	0.1289	2.52
2.00	10.0	4	0.1638	12.9	0.1982	3.90
			0.1661	13.1	0.1090	2.16

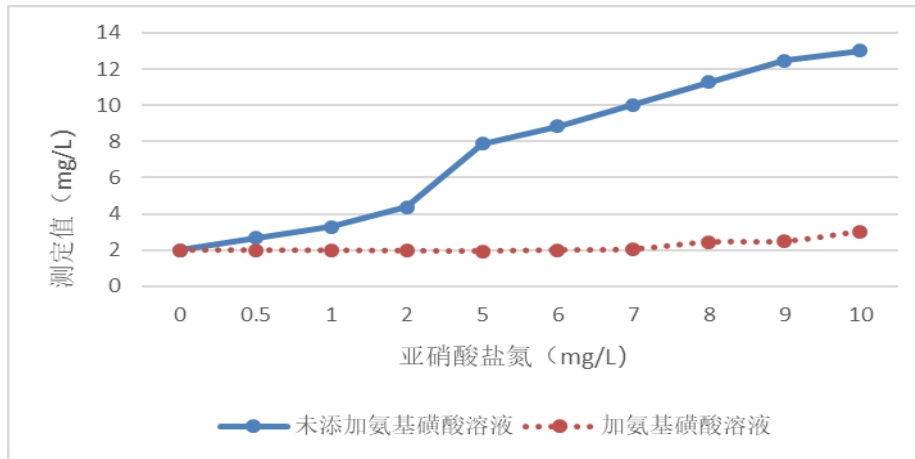


图2 亚硝酸盐氮干扰实验

结果表明，当试样中亚硝酸盐氮浓度 $>0.50$  mg/L 时，试样测定值均较实际值高且呈上升趋势，对结果产生正干扰。当亚硝酸盐氮浓度为  $0$  mg/L $\sim$  $7.00$  mg/L 时， $40$  ml 试样中加入  $0.4$  ml  $10\%$ 氨基磺酸溶液，测定结果与实际硝酸盐氮的浓度基本相符，其原因是氨基磺酸溶液的加入使亚硝酸盐氮分解生成氮气而消除干扰；当亚硝酸盐氮浓度为  $8.00$  mg/L 时，加入试样体积  $1\%$ 的氨基磺酸溶液后测定值仍大于实际硝酸盐氮浓度，无法彻底消除产生的正干扰。因此样品中亚硝酸盐氮的含量 $\leq 7.00$  mg/L 时，可通过加入试样体积  $1\%$ 的氨基磺酸溶液（质量浓度为  $10\%$ ）消除产生的正干扰。

对于亚硝酸盐氮浓度 $>7.00$  mg/L 的样品，标准编制组采取两种方式进行消除，第一种方式在保证氨基磺酸溶液加入体积仍为试样体积的  $1\%$ 的前提下，增大氨基磺酸溶液的浓度。实验表明，当氨基磺酸浓度为  $20\%$ 时， $40$  ml 试样中加入  $0.4$  ml 氨基磺酸溶液，可以有效消除试样中  $10$  mg/L 亚硝酸盐氮的干扰。第二种方式根据《水质 总氮的测定 气相色谱吸收光谱法》中干扰和消除的规定当干扰物浓度过高时，可以通过稀释样品消除干扰，标准编制组采取对含有  $0.500$  mg/L 硝酸盐氮和  $14.0$  mg/L 亚硝酸盐氮的试样进行稀释，使亚硝酸盐氮浓度低于  $7.00$  mg/L，再加入试样体积的  $1\%$ 氨基磺酸溶液进行亚硝酸盐氮的消除， $6$  次平行实验结果良好，硝酸盐氮测定相对误差在 $-2.0\% \sim 5.0\%$ 之间。

本方法规定样品中亚硝酸盐氮的含量 $\leq 7.00$  mg/L 时，可通过加入试样体积  $1\%$ 的氨基磺酸溶液（质量浓度为  $10\%$ ）消除产生的正干扰。当亚硝酸盐氮的含量 $>7.00$  mg/L 时，可以通过增大氨基磺酸溶液的浓度或稀释样品消除产生的正干扰。

#### 5.4.3 硫代硫酸根及亚硫酸根的干扰消除实验

在硝酸盐氮浓度为  $2.00$  mg/L 样品中，依次加入不同浓度的硫代硫酸根离子，使样品中含硫代硫酸根的浓度分别为  $0.500$  mg/L、 $1.00$  mg/L、 $2.00$  mg/L、 $3.00$  mg/L、 $4.00$  mg/L、 $5.00$  mg/L 和  $10.0$  mg/L，然后分别测定试样浓度；然后在上述  $40$  ml 试样中预先滴几滴  $20\%$ 硫酸，使试样 pH 值在  $3 \sim 5$ ，再分别加入  $2$  d  $0.1\%$ 的高锰酸钾溶液氧化，测定其浓度，实验结果如表 5 和图 3 所示。

表 5 硫代硫酸根干扰实验（硝酸盐氮浓度 2.00 mg/L）

试样浓度 (mg/L)		稀释倍数	吸光度	测定值 (mg/L)	加高锰酸钾溶液后吸光度	加高锰酸钾溶液后测定值 (mg/L)
硝酸盐氮	硫代硫酸根					
2.00	0.000	1	0.0983	1.97	0.0896	1.80
			0.0970	1.95	0.0950	1.91
2.00	0.500	1	0.0996	2.00	0.0979	1.97
			0.1011	2.03	0.0993	1.99
2.00	1.00	1	0.1015	2.04	0.0993	1.99
			0.1024	2.05	0.0999	2.01
2.00	2.00	1	0.1069	2.14	0.0998	2.00
			0.1091	2.19	0.1001	2.01
2.00	3.00	1	0.1168	2.34	0.0991	1.99
			0.1183	2.37	0.1023	2.05
2.00	4.00	1	0.1216	2.44	0.1025	2.06
			0.1223	2.45	0.1031	2.07
2.00	5.00	1	0.1354	2.71	0.1031	2.07
			0.1349	2.70	0.1033	2.07
2.00	10.0	1	0.1827	3.55	0.1025	2.06
			0.1815	3.55	0.1035	2.07

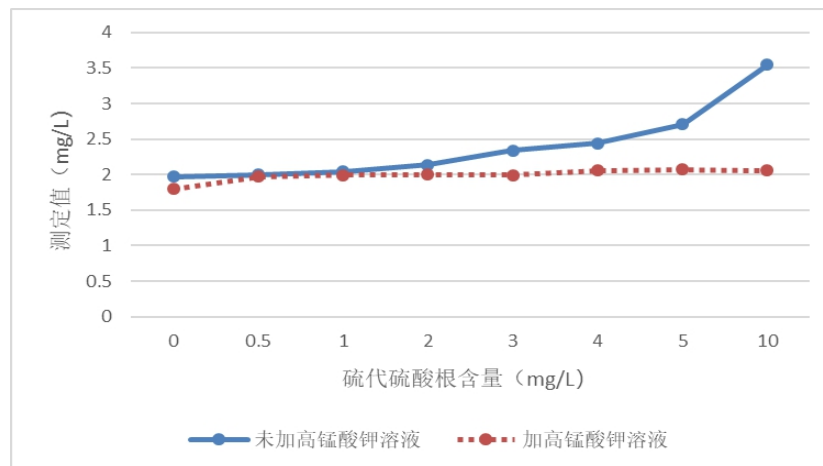


图 3 硫代硫酸根干扰实验

在硝酸盐氮浓度为 0.500 mg/L 样品中，依次加入不同浓度的亚硫酸根离子，使样品中含亚硫酸根离子的浓度分别为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.0 mg/L，然后分别测定试样浓度；然后在上述 40 ml 试样中预先滴几滴 20% 硫酸，使试样 pH 值在 3~5，再分别加入 2 d 0.1% 的高锰酸钾溶液氧化，测定其浓度，实验结果如表 6 所示。

表 6 亚硫酸钠干扰实验（硝酸盐氮浓度 0.500 mg/L）

试样浓度 (mg/L)		稀释 倍数	吸光度	测定值 (mg/L)	加高锰酸钾溶液后 吸光度	加高锰酸钾 溶液后测定值 (mg/L)
硝酸 盐氮	亚硫酸根					
0.500	0.000	1	0.0261	0.513	0.0263	0.518
0.500	0.500	1	0.0264	0.520	0.0261	0.513
0.500	1.00	1	0.0268	0.528	0.0257	0.505
0.500	2.00	1	0.0277	0.546	0.0260	0.511
0.500	3.00	1	0.0299	0.592	0.0254	0.499
0.500	4.00	1	0.0324	0.643	0.0251	0.493
0.500	5.00	1	0.0374	0.747	0.0253	0.497
0.500	10.0	1	0.0555	1.12	0.0255	0.501

实验结果表明，随着硫代硫酸根离子或者亚硫酸根离子加入量的升高，样品测定结果较实际值高且呈上升趋势，即产生了正干扰。当试样中硝酸盐氮浓度为 2.00 mg/L 时，硫代硫酸根或亚硫酸根的浓度为 0 mg/L~10.0 mg/L 时，滴几滴 20%硫酸，使样品 pH 值在 3~5，在试样中加入 0.1%高锰酸钾溶液 2 d，测定结果与实际硝酸盐氮的浓度基本相符，其原因是高锰酸钾溶液能够使硫代硫酸根或者亚硫酸根生成硫酸根，进而消除干扰。标准编制组规定硫代硫酸根或亚硫酸根产生的正干扰，可通过预先滴加几滴 20%的硫酸，调整样品 pH 值至 3~5，再加入 0.1%的高锰酸钾溶液直至粉红色不在消失后测定。

#### 5.4.4 有机物干扰消除实验

##### 5.4.4.1 氮吹法去除水中有机物干扰消除实验

气相分子吸收光谱法是通过将硝酸盐进行分解产生 NO 气体，从而对其进行测定。若样品中如果含有挥发性的气体会对测定产生一定的干扰，导致数据不稳定或测量不准确。因此，有效去除样品中的挥发性有机物可以消除对测定硝酸盐氮的影响。实验采用氮吹的方法来去除样品中的挥发性气体，取相同体积（本方法取 200 ml）的样品，通入流速为 200 ml/min 的氮气，通氮时间分别是 0 min、15 min、30 min、45 min、60 min，再用气相分子吸收光谱法对样品进行测定，每个样品平行做 6 次。测定结果见表 7。

从表 7 中可以看出，用气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮时，通氮时间小于 45 min，挥发性有机物对样品中硝酸盐氮的测定有很明显的影响，浓度忽高忽低，不稳定。当通氮气时间超过 45 min 后，样品浓度逐渐稳定下来，相对标准偏差明显变小，说明样品中的挥发性有机物对样品测定硝酸盐氮的影响降低。也说明，通氮气 45 min 以上可以有效去除样品中挥发性有机物对测定水中硝酸盐氮的干扰。除此之外，也可以提高流量，缩短时间吹扫进行消除。

表 7 通氮时间对挥发性有机物的去除效果

通氮时间 (min)	工业废水中 硝酸盐氮的浓度 (mg/L)	平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
0	4.83	5.41	0.66	12.1
	5.34			
	6.01			
	5.67			
	6.14			
	4.49			
15	5.65	5.53	0.43	7.87
	6.07			
	5.43			
	5.89			
	5.23			
	4.89			
30	5.48	5.16	0.21	4.11
	5.12			
	4.88			
	5.12			
	5.33			
	5.05			
45	5.12	5.06	0.08	1.60
	5.13			
	4.98			
	4.94			
	5.12			
	5.06			
60	5.10	5.11	0.08	1.52
	5.22			
	5.14			
	5.00			
	5.16			
	5.06			

#### 5.4.4.2 加热法去除水中有机物干扰消除实验

《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 195-2023)中规定甲醛、丙酮等沸点比较低、水溶性大、具有挥发性的有机还原性物质,可通过酸化加热法(移取适量混匀后的样品,在酸性条件下 pH 值 $\leq 2$  加热煮沸 5 min~10 min,冷却后用实验用水补足至原体积后待测)消除干扰。标准编制组根据 HJ 195 的规定,对加热法去除水中有机物干扰的方式进行了探索。在 50 ml 加标样品(硝酸盐氮浓度为 0.500 mg/L)中加入不同的干扰物,加热煮沸 5 min~10 min,冷却后用实验用水补足至原体积后进行测定,实验结果见表 8。

表 8 加热对挥发性有机物的去除效果

硝酸盐氮浓度 (mg/L)	干扰物浓度 (mg/L)	处理方式	加热前测定结果 (mg/L)	加热后测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
0.500	甲醇 1.56、丙酮 1.57	加热煮沸	0.656	0.511	2.2
0.500	甲醇 1.56、丙酮 1.57、二氯甲烷 2.65、正己烷 1.32、乙酸乙酯 1.80	加热煮沸	1.14	0.538	7.6
0.500	/	加热煮沸	0.518	0.511	2.2
0.500	亚硝酸盐氮 7.00	加热煮沸后加入样品体积 1%的氨基磺酸溶液	8.68	0.588	17
0.500	亚硝酸盐氮 7.00	加入样品体积 1%的氨基磺酸溶液后加热煮沸	0.513	0.505	1.0
0.500	甲醇 1.56、丙酮 1.57、二氯甲烷 2.65、正己烷 1.32、乙酸乙酯 1.80、亚硝酸盐氮 7.00	加入样品体积 1%的氨基磺酸溶液后加热煮沸	1.21	0.522	4.4

由以上结果可知,加热方式可以有效的去除水溶性挥发性有机物和非水溶性挥发性有机物,但是当有亚硝酸盐氮在样品中共存时,加热会促使亚硝酸盐氮向硝酸盐氮转化,因此如果选择加热去除挥发性有机物,应在加热前消除样品中亚硝酸盐氮的干扰。

#### 5.4.5 高价态阳离子的干扰消除

本标准方法原理下,如果样品中存在具有氧化性的高价态阳离子,会与硝酸盐氮同时消耗三氯化钛,可能致使样品中的硝酸盐氮不能够完全被还原。可以通过向样品中添加三氯化钛至溶液紫红色不褪,此时过量的三氯化钛提前将高价态阳离子还原,以消除这一干扰。由于硝酸盐氮被三氯化钛还原需要一定的温度条件,所以加入到样品中过量的三氯化钛不会提前还原样品中的硝酸盐氮。

#### 5.4.6 干扰物质消除顺序

样品中如果同时存在亚硝酸盐氮、亚硫酸盐或硫代硫酸盐干扰,由于消除亚硫酸盐或硫代硫酸盐用到的高锰酸钾具有很强的氧化性,在消除亚硫酸盐或硫代硫酸盐同时,可以使样品中的亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐,增大试样中的硝酸盐浓度,产生正干扰。实验表明,当样品含有 0.500 mg/L 硝酸盐氮、7.00 mg/L 亚硝酸盐氮和 10.0 mg/L 亚硫酸盐时,当先加入 2 d 0.1% 高锰酸钾溶液,消除亚硫酸盐干扰,再加入试样体积 1%的氨基磺酸溶液(10%)消除亚硝酸盐氮的干扰,测定结果为 1.02 mg/L,相对误差为 104%。当上述样品,先加入试样体积

1%的氨基磺酸溶液（10%）消除亚硝酸盐氮的干扰，再加入 2 d 0.1%高锰酸钾溶液，消除亚硫酸盐干扰，测定结果为 0.518 mg/L，相对误差为 3.6%。

因此在方法中规定，当样品中同时存在亚硝酸盐氮、亚硫酸盐或硫代硫酸盐干扰，应先消除亚硝酸盐氮干扰，后消除亚硫酸盐或硫代硫酸盐干扰。

由 5.4.4.2 结果可知，当采用加热方式去除样品的挥发性有机物干扰时，应先去除样品中亚硝酸盐氮的干扰。因此，标准编制组规定在多种干扰共存时，应先消除亚硝酸盐氮的干扰。

## 5.5 试剂和材料

### 5.5.1 硝酸盐氮标准物质

（1）硝酸钾（KNO<sub>3</sub>）：根据表 8，大部分标准采用硝酸钾配制标准溶液，并且硝酸钾相比硝酸钠吸湿性更小，不易结块。故本标准采用硝酸钾配制标准溶液，选用优级纯，根据 HJ/T 346-2007、GB/T 7480-1987、HJ 84-2016 以及 HJ 199-2023，使用前在 105 °C~110 °C 烘干 2 h，并置于硅胶干燥器中冷却至室温。

（2）硝酸盐氮标准贮备溶液： $\rho(\text{N})=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 7.2165 g 硝酸钾，溶于适量水中，全量转入 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，摇匀。硝酸盐氮为含氮有机物氧化分解的最终产物，化学稳定性强。HJ 84-2016 标准贮备液于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。因此，本标准根据硝酸盐氮性质及 HJ 84-2016 的保存方法及时间，规定硝酸盐氮标准贮备液的保存条件为 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月，亦可购买市售有证标准物质。

（3）硝酸盐氮标准中间液： $\rho(\text{N})=100 \text{ mg/L}$ ；硝酸盐氮标准使用液： $\rho(\text{N})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

表 9 中 HJ/T 346、GB/T 7480 和 GB17378.4 标准贮备液浓度为 100 mg/L，保存方式均需加入一定量的三氯甲烷，本标准的标准中间液为 100 mg/L，按照以上标准如需长期保存也应加入一定量三氯甲烷。GB/T 7480 的使用液保存要求为经过复杂处理，在棕色瓶中可稳定保存 6 个月，GB17378.4 中要求临用现配。本标准参考 HJ 199-2023 关于硝酸盐氮标准贮备溶液、中间液和使用液的写法，也方便实验室分析人员在多项指标同时测定时，尽量减少配制溶液的种类和数量。

表 9 不同标准方法中规定的标准溶液的保存要求

标准名称及标准号	硝酸盐固体处理要求	标准贮备液保存要求	标准使用液保存要求
《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 198-2005）	硝酸钠 105 °C~110 °C 烘干 2 h	/	/
《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ/T 346-2007）	硝酸钾 105 °C~110 °C 干燥 2 h	100 mg/L 硝酸盐氮，加入 2 ml 三氯甲烷做保护剂，至少可稳定 6 个月	/
《水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法》（GB/T 7480-1987）	硝酸钾 105 °C~110 °C 干燥 2 h	100 mg/L 硝酸盐氮，加入 2 ml 三氯甲烷作为保护剂，至少可稳定 6 个月	硝酸盐氮标准溶液，置蒸发皿内，加入 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶

标准名称及标准号	硝酸盐固体处理要求	标准贮备液保存要求	标准使用液保存要求
			液，水浴蒸干，加入酚二磺酸，研磨，加水定容。在棕色瓶中，至少稳定 6 个月
《水质 无机阴离子（F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ）的测定 离子色谱法》（HJ 84-2016）	硝酸钾，使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥恒重后，置于干燥器中保存	1000 mg/L 硝酸盐氮，于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月	/
《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）	硝酸钾，110 °C 下烘 1 h，置于干燥器中冷却	100 mg/L 硝酸盐氮，加 1 ml 三氯甲烷，棕色试剂瓶贮存冰箱内，有效期为半年	临用前配制
《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ 199-2023）	硝酸钾，在 105 °C ~ 110 °C 下烘干 2 h，在硅胶干燥器中冷却至室温	贮备液：1000 mg/L，称取硝酸钾 7.2165g，定容至 1000 ml 容量瓶，0 °C ~ 10 °C 避光保存，可保存 6 个月。 中间液：100 mg/L，0 °C ~ 10 °C 避光保存，可保存 6 个月。	临用现配

## 5.5.2 载流液

### 5.5.2.1 载流液配比

仪器使用氙灯为光源，工作波长为 214.6 nm 的实验结果如下：

不同试剂配比对此实验结果有较明显的影响，本研究载液配制使用的主要试剂为 3 mol/L 的盐酸和三氯化钛溶液，分别配制 5 种不同比例的载液进行条件试验，分别绘制标准曲线并测定 2 个质控样品，即编号 200842 浓度为 0.732 mg/L ± 0.036 mg/L 和编号 200844 浓度为 5.02 mg/L ± 0.17 mg/L，测定的详细结果见表 10。结果表明，2 个不同配比的载液条件下质控样测定值不在标准参考范围内，即 1HCl:2TiCl<sub>3</sub> 和 1HCl:1TiCl<sub>3</sub>。其他 3 种配比，即 1HCl:3TiCl<sub>3</sub>、2HCl:1TiCl<sub>3</sub> 和 3HCl:1TiCl<sub>3</sub>，均可以准确测定高低不同浓度的质控样品。

表 10 不同载液比例的测定结果

载液比例 (V/V)	吸光度	测定值 (mg/L)	均值 (mg/L)	参考值 (mg/L)	备注
1HCl:3TiCl <sub>3</sub>	0.0254	0.710	0.699	0.732 ± 0.036	
	0.0246	0.688			
	0.1807	5.04	5.03	5.02 ± 0.17	
	0.1805	5.03			
1HCl:2TiCl <sub>3</sub>	0.0289	0.664	0.662	0.732 ± 0.036	超范围



载液比例 (V:V)	吸光度	测定值 (mg/L)	均值 (mg/L)	参考值 (mg/L)	备注
	0.0288	0.661	4.17	5.02±0.17	超范围
	0.2025	4.17			
	0.2032	4.18			
1HCl:1TiCl <sub>3</sub>	0.0321	0.698	0.697	0.732±0.036	
	0.0320	0.696			
	0.2370	4.71	4.71	5.02±0.17	超范围
	0.2369	4.71			
2HCl:1TiCl <sub>3</sub>	0.0373	0.731	0.725	0.732±0.036	
	0.0367	0.719			
	0.2593	5.03	5.06	5.02±0.17	
	0.2628	5.10			
3HCl:1TiCl <sub>3</sub>	0.0368	0.734	0.737	0.732±0.036	
	0.0371	0.740			
	0.2627	5.11	5.12	5.02±0.17	
	0.2644	5.14			

仪器使用钨空心阴极灯为光源，工作波长为 214.4 nm 的实验结果如下：

分别配制 5 种不同比例的载液进行条件试验，分别绘制标准曲线并测定质控样品，详细结果见表 11。结果表明，3 个不同配比的载液条件下质控样测定值不在标准参考范围内，即 1HCl:1TiCl<sub>3</sub>、2HCl:1TiCl<sub>3</sub> 和 3HCl:1TiCl<sub>3</sub>。其他 2 种配比，即 1HCl:2TiCl<sub>3</sub> 和 1HCl:3TiCl<sub>3</sub>，均可以准确测定质控样品。

表 11 不同载液比例的测定结果

载液比例 (V:V)	吸光度	测定值 (mg/L)	参考值 (mg/L)	备注
1HCl:3TiCl <sub>3</sub>	0.0711	1.59	1.57±0.06	
1HCl:2TiCl <sub>3</sub>	0.0779	1.52	1.57±0.06	
1HCl:1TiCl <sub>3</sub>	0.0847	1.43	1.57±0.06	超范围
2HCl:1TiCl <sub>3</sub>	0.0848	1.47	1.57±0.06	超范围
3HCl:1TiCl <sub>3</sub>	0.0853	1.47	1.57±0.06	超范围

标准编制组结合氘灯及空心阴极灯仪器在不同载流液配比下质控样实验数据，并综合考虑配载流液药品性质以及购买药品便宜性，最终确定载流液配比为 1HCl:3TiCl<sub>3</sub>。

#### 5.5.2.1 载流液保存时间

考察同一载流液避光密封，冷藏（0℃~4℃）和常温（20℃~25℃）分别保存 0 d，7 d，14 d，21 d，28 d，35 d，60 d 测定同一型号现配的质控样品（1.57 mg/L±0.06 mg/L），是否符合质控样品要求，具体数据见表 12。由表可以看出，载流液在密封避光冷藏或常温条件下，保存 60 d 后还原分解硝酸盐氮测试效果依然良好，常温保存 90 d 后质控样品测定结果过低，不符合要求。根据实际应用情况，标准编制组最终确定载流液的保存条件及保存

时间为避光密封，可保存 60 d。

表 12 载流液保存时间测定结果

载流液保存时间 (d)	冷藏条件下		常温条件下	
	质控样测定结果 (mg/L)	是否符合要求	质控样测定结果 (mg/L)	是否符合要求
0	1.56	是	1.55	是
7	1.58	是	1.59	是
14	1.57	是	1.56	是
28	1.55	是	1.54	是
60	1.53	是	1.52	是
90	1.51	是	1.50	否

注：质控样的标准参考范围为 1.57 mg/L±0.06 mg/L。

### 5.5.3 载气

仪器使用氙灯为光源，工作波长为 214.6 nm 的实验结果如下：

考察了空气和氮气 2 种载气对硝酸盐氮测定的影响。以空气为载气建立标准曲线，见图 5，标准系列溶液浓度分别为 0.000 mg/L、0.250 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L，回归曲线方程为  $y=0.00517x-0.0019$ ，相关系数  $r=0.9999$ ；以氮气为载气建立标准曲线，见图 6，回归曲线方程为  $y=0.00534x-0.0007$ ，相关系数  $r=0.9999$ 。如图所示，2 种载气条件下均可以得到很好的线性。

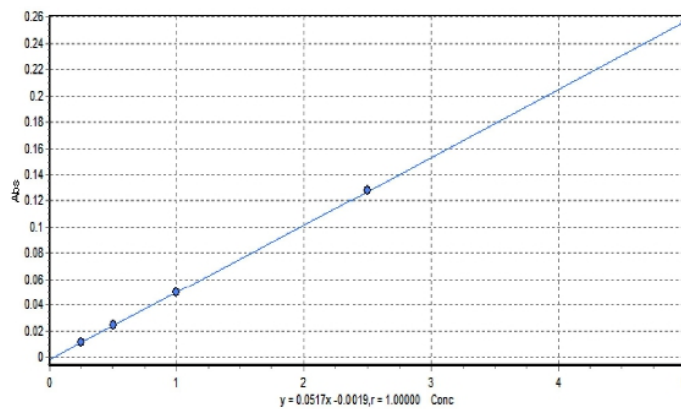


图 5 空气为载气的标准曲线

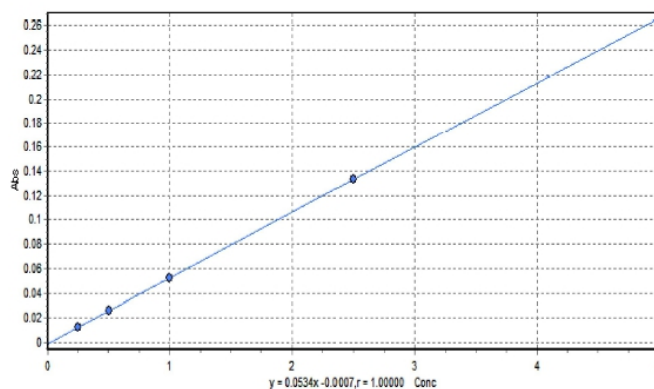


图 6 氮气为载气的标准曲线

在 2 种载气模式下，分别测定质控样品 200845（标准参考浓度为  $1.79 \text{ mg/L} \pm 0.06 \text{ mg/L}$ ）和  $2.00 \text{ mg/L}$  的标准溶液，测定 6 次，结果见表 13。采用空气和氮气作为载气时，测定结果的精密度和正确度无显著差异，且均能满足要求，但是综合考虑获得载气的便捷性、载气价格和测试成本，推荐选用空气作为载气。

表 13 不同载气类型测定结果比较

载气	测定值 (mg/L)	参考值 (mg/L)
空气	2.02	2.00
	1.84	$1.79 \pm 0.06$
氮气	2.02	2.00
	1.80	$1.79 \pm 0.06$

仪器使用镉空心阴极灯为光源，工作波长为  $214.4 \text{ nm}$  的实验结果如下：

分别以空气和氮气为载气建立标准曲线，标准曲线系列为  $0.100 \text{ mg/L}$ 、 $0.200 \text{ mg/L}$ 、 $0.400 \text{ mg/L}$ 、 $0.800 \text{ mg/L}$ 、 $1.00 \text{ mg/L}$ 、 $2.00 \text{ mg/L}$ 、 $4.00 \text{ mg/L}$ 。以空气为载气测得回归曲线方程为  $y=0.04560x+0.00147$ ，相关系数  $r=0.9997$ ；以氮气为载气测得回归曲线方程为  $y=0.04560x+0.00129$ ，相关系数  $r=0.9998$ ，2 种载气条件下均可以得到很好的线性。

## 5.6 仪器和设备

### 5.6.1 气相分子吸收光谱仪

气相分子吸收光谱法是我国自主研发、具有自主知识产权的新技术。现行标准（HJ/T 198-2005）发布实施以来，仪器技术已有了较大改进，目前更新后的仪器光源多已升级，原标准中气液分离装置随仪器更新现均已置于仪器内部，已实现连续自动进样功能。目前市场上近 5 年的商品化仪器均标配自动进样器，满足自动化监测的需要，提高工作效率，推荐配制自动进样器。

原标准中规定使用的光源是镉空心阴极灯。目前主流仪器配有氘灯或空心阴极灯 2 种情况（表 14）。氘灯和空心阴极灯均是光学类仪器常用稳定光源。氘灯是连续光源，在  $190 \text{ nm} \sim 350 \text{ nm}$  范围内波长连续可调，通过滤光片或单色器可以选择目标化合物的最佳吸收波长来

测量，比空心阴极灯的光能量强，精密度高，适用性广，测量不同目标化合物时减少了换灯的程序，拓展测量其他项目，不用更新光源，但相对成本较高；空心阴极灯为锐线光源，适用于特定波长下的目标化合物测定，不同目标化合物可能因改变波长需切换不同光源，但仪器成本较低。

分别选择 2 种光源的不同型号的仪器，采用最优参数设定，进行有证标准品、实际样品（地表水、地下水、海水、生活污水、2 种工业废水样品）的测定。测定结果见表 15。根据结果可见，2 种光源的测定结果具有较好的一致性，均可选择使用。

表 14 目前主要在售仪器型号及配置

厂家	仪器型号	光源	载气	是否配自动进样器	自动进样方式	是否配自动吹扫	是否在售
安杰	AJ-2100	空心阴极灯	空气	否	蠕动泵	否	否
	AJ-2200	空心阴极灯	空气	否	蠕动泵	否	否
	AJ-2500	空心阴极灯	空气	是	蠕动泵	否	否
	AJ-3000	氙灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是
	AJ-3610	空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是
	AJ-3700	氙灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是
	AJ-3760	氙灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是
北裕	GMA376	空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	否
	GMA370	氙灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	否
	GMA390	氙灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是
	GMA450	氙灯	空气/氮气	是	注射泵	是	是
森谱	SP3610	空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是
	SP3660	氙灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是
	SP3680	氙灯和空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是

表 15 光源比较测定结果

光源	氙灯	镉空心阴极灯	相对偏差 (%)	
标准曲线	$y=0.0504x-0.0017$ , $r=0.9999$	$y=0.0442x+0.0007$ , $r=0.9999$	—	
测定结果 (mg/L)	空白	ND	—	
	质控样 200850 (1.90±0.09)	1.83	1.95	均合格
	地表水 1	1.82	1.85	-0.8
	地下水	0.911	1.01	-5.2
	海水	1.15	1.21	-2.5
	生活污水	4.81	4.81	0.0
	工业废水 1	5.74	5.61	1.1

光源	氘灯	镉空心阴极灯	相对偏差 (%)
工业废水 2	22.4	22.5	-0.2
注：ND 表示未检出，—表示不涉及。			

### 5.6.2 一般实验室常用仪器和设备

包括分析天平、符合国家标准的 A 级玻璃量器等。

原标准中“气液分离装置”外置、“恒温加热”外置、手工进样的气相分子吸收光谱仪已被替代，“可调定量加液器、恒温水浴、圆形不锈钢加热架、气液分离装置”不需使用，因此本次标准修订删除原标准可调定量加液器、恒温水浴、圆形不锈钢加热架、气液分离装置内容。

### 5.7 样品

#### 5.7.1 样品的采集

样品采集按照现行相关技术规范中的规定执行。地下水、地表水、污水和海水的样品采集分别参照《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）、《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）、《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）和《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）中硝酸盐氮的相关规定执行。其中，海水监测的相关规范《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）和《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），均要求在样品采集环节用 0.45 μm 滤膜过滤，因此在标准文本中明确提出了“海水样品采集后在现场立即用 0.45 μm 的滤膜过滤。”

#### 5.7.2 样品的保存

表 16 列出了现行国内的硝酸盐氮测定分析方法及技术规范中样品的采集与样品保存方法、保存时间。

表 16 现行国内标准样品的采集与保存

方法	硝酸盐氮	
	样品采集	样品保存
《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 198-2005）	一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	采集的样品用稀硫酸酸化至 pH <2，在 24 h 内测定
《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ/T 346-2007）	一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	—
《水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法》（GB/T 7480-1987）	一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	测定应采集后立即进行，必要时保存在 4 °C 以下，不超过 24 h
《水质 无机阴离子（F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ）的测定 离子色谱法》（HJ	过 0.45 μm 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。一般用硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	于 4 °C 以下避光保存，不超过 7 d

方法	硝酸盐氮	
	样品采集	样品保存
84-2016)		
《海洋监测规范 第4部分：海水分析》(GB 17378.4-2007)	样品可用有机玻璃或塑料采水器采集，用0.45 μm滤膜过滤，贮存聚乙烯瓶中	3 h内完成分析，如不能及时分析，应快速冷冻至-20 ℃
《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)	采用250 ml硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	0 ℃~4 ℃，避光，保存24 h
《污水监测技术规范》(HJ 91.2-2019)	采用250 ml硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	冷藏、避光，保存24 h
《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)	采用250 ml硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	0 ℃~4 ℃，避光，保存24 h
《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)	用0.45 μm滤膜过滤。采用50 ml硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品	现场测定；冷冻保存时间30 d

表15中各分析方法及技术规范中规定硝酸盐氮贮存于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中，其中HJ 84-2016、HJ 442.3-2020和GB 17378.4-2007还规定样品需经0.45 μm滤膜过滤后采集。本标准采用气相分子吸收光谱法测定水中硝酸盐氮，其优势在于可以直接测定浑浊样品。因此，规定样品用250 ml硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集，不需进行采样前处理。对于样品的保存时间，除HJ 84-2016规定保存时间不超过7 d，海洋标准规定现场测定或冷冻保存，其他标准均规定在冷藏的条件下避光可保存24 h。原标准HJ/T 198-2005样品保存方式为“一般用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集样品。采集的样品用稀硫酸酸化至pH<2，在24 h内测定”。

标准编制组分别对地表水（实际浓度0.508 mg/L，加标浓度0.500 mg/L）、地下水（实际浓度0.430 mg/L，加标浓度0.500 mg/L）、海水（实际浓度0.132 mg/L，加标浓度0.500 mg/L）、生活污水（实际浓度3.78 mg/L，加标浓度5.00 mg/L）和工业废水（实际浓度4.95 mg/L，加标浓度5.00 mg/L）进行保存实验，分别在常温加固定剂（常温密封避光、硫酸酸化至pH<2）、常温不加固定剂（常温密封避光）、冷藏加固定剂（4 ℃密封避光、硫酸酸化至pH<2）、冷藏不加固定剂（常温密封避光）的条件下，分别保存1 d、3 d、5 d、7 d和10 d后测定加标回收率，具体结果见图7。

由图中可以看出，无论是否加入固定剂，常温条件下保存，各类样品硝酸盐氮的加标回收率均低于冷藏条件下保存的加标回收率，可能由于常温条件下微生物等的活跃程度高于冷藏条件，更快的消耗或分解样品中的硝酸盐氮；冷藏条件下，地表水和海水不加固定剂的样品回收率比加入固定剂的样品回收率高（可能由于在缺氧或者酸性的条件下硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮），地下水样品回收率相差不多，生活污水和工业废水在保存3 d之前回收率相差不多。且各类样品在4 ℃密封避光、不加固定剂条件下，保存3 d时的硝酸盐氮回收率均在80%以上，保存5 d时，硝酸盐氮的回收率有明显下降，除海水外，其余类型样品回收率均低于80%。因此，本标准规定样品的保存条件为放置4 ℃以下密封、避光保存，3 d之内完成测定。考虑到部分海水样品采样后因路途遥远不能及时分析，参考《海洋监测规范 第4部分：海水分析》(GB 17378.4-2007)和《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)中的样品保存条件,本标准规定了海水样品如不能及时分析,应快速冷冻至-20℃,30 d内完成测定。

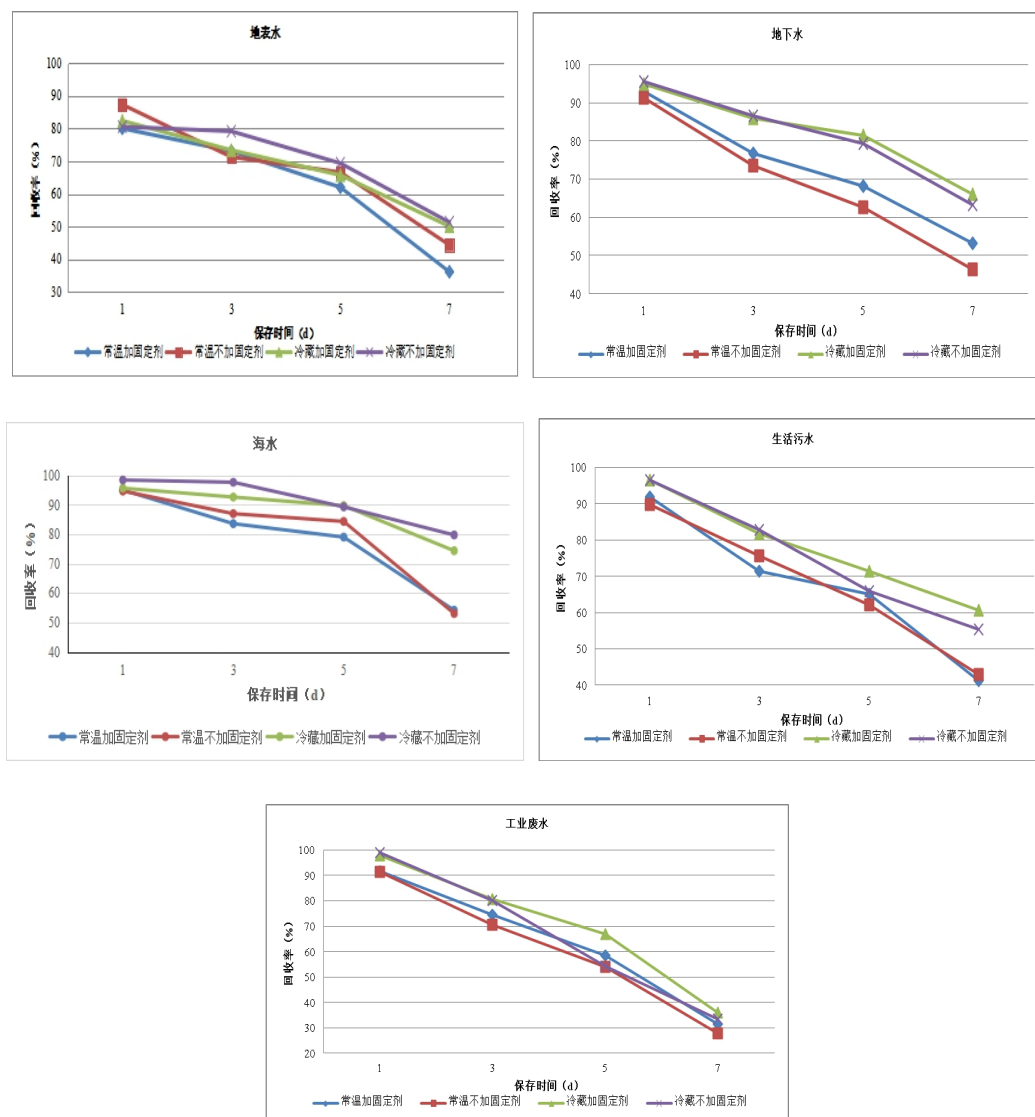


图7 各类样品保存实验结果

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 仪器参考条件的优化

目前国内的气相分子吸收光谱仪有不同的光源和工作波长,不同的光源条件不一样,现使用氙灯和钨空心阴极灯2种不同光源和波长的仪器进行优化条件的实验。

#### 5.8.1.1 载气流量的选择

使用光源为氙灯,工作波长为214.6 nm的仪器实验结果如下:

以空气为载气调节载气流量,测定浓度为2.00 mg/L的硝酸盐氮标准溶液,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。

实验调节的载气流量分别为 0.081 L/min、0.095 L/min、0.108 L/min、0.117 L/min、0.120 L/min、0.144 L/min、0.158 L/min，通过观察图谱和吸光度（见图 8），得到初步结论如下：

气流量为 0.081 L/min 时，吸光度为 0.1301，没有峰型平台，在测量样品是可能造成偏差较大；当气流量为 0.095 L/min 时，吸光度为 0.1108，略有峰型平台；当气流量为 0.108 L/min，吸光度为 0.0918，峰型平台很短；当气流量为 0.117 L/min 时，吸光度为 0.0814，峰型平台略短；当气流量为 0.120 L/min 时，吸光度为 0.0772，峰型平台比较合适；当气流量为 0.144 L/min 和 0.158 L/min，吸光度为 0.0636 和 0.0523，峰型平台太长，且吸光度下降显著。

在峰型平台较为合适的情况下，综合考虑随着载气流量的升高，吸光度下降，因此筛选出 0.120 L/min 为最佳载气流量。

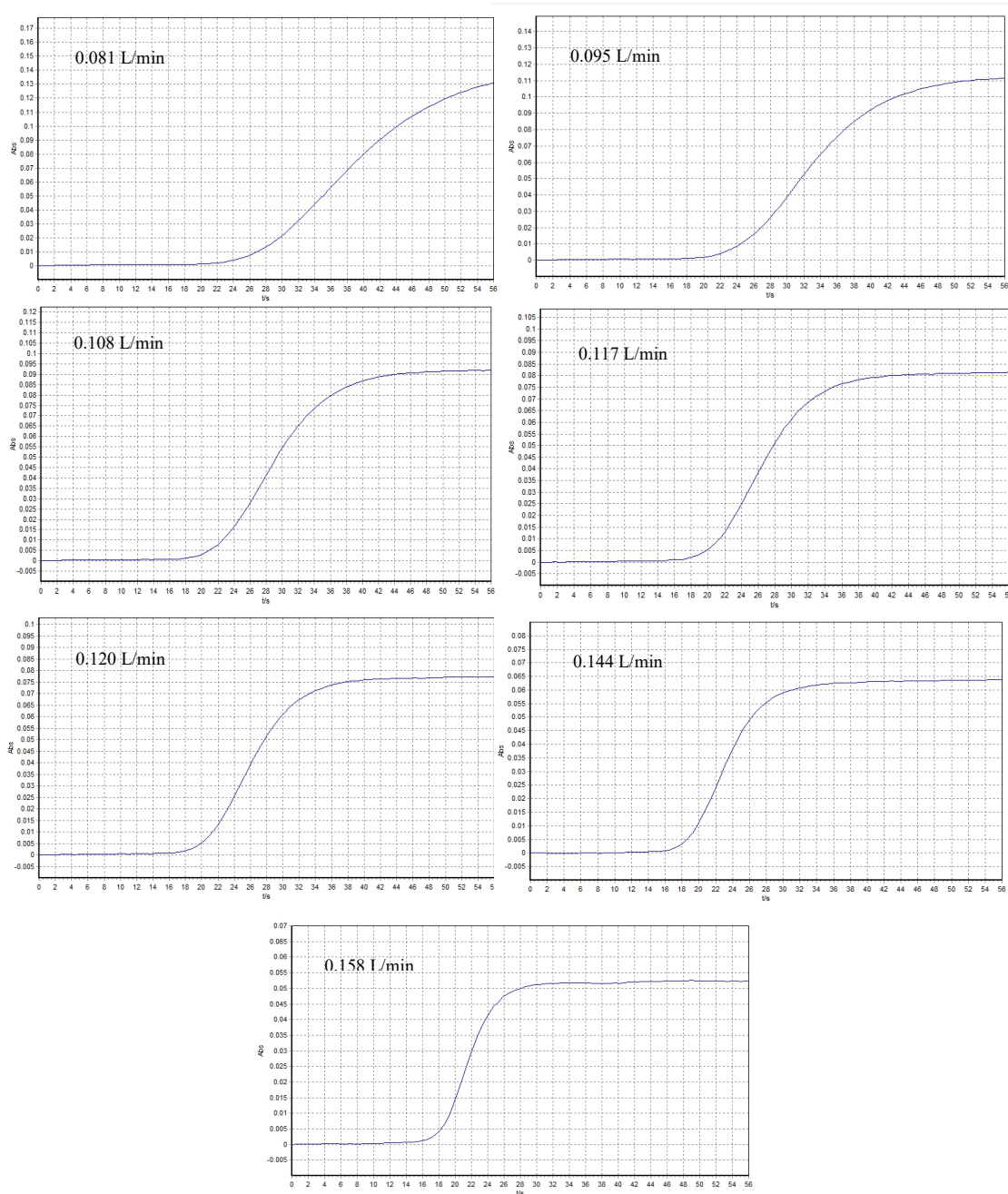




图 8 不同载气流量对吸光度和峰型平台的影响

使用光源为钨空心阴极灯，工作波长为 214.4 nm 的仪器实验结果如下：

以空气为载气调节载气流量，流量由 0.09 L/min 到 0.14 L/min，每跨度 0.1 L/min，分别以峰高和峰面积计算，绘制标准曲线。标准曲线系列为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.800 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L。通过表 17 得到初步结论，以空气为载气，流量由 0.09 L/min 到 0.14 L/min，可看出随着流量的增加，斜率的数值逐渐下降， $r$  值逐渐上升，流速为 0.11 L/min 时，用峰面积计算的标准曲线数值可满足要求，但用峰高计算的标准曲线数值不满足。流速为 0.12 L/min 时，用峰面积、峰高计算均满足，但是斜率明显比 0.11 L/min 时低。但是随着载气流速增大，样品的测量时间缩短。因此，载气流量为 0.12 L/min 时效果较好。

表 17 不同流速空气条件下的分别用峰高和峰面积计算的标准曲线

流速 (L/min)	测量 时间 (s)	空气	
		峰高	峰面积
0.09	45	$y=0.07665x+0.00914$ $r=0.99703$	$y=2.60489x+0.21068$ $r=0.99862$
0.10	40	$y=0.07195x+0.00611$ $r=0.99894$	$y=2.38926x+0.14398$ $r=0.99934$
0.11	40	$y=0.07019x+0.00453$ $r=0.99894$	$y=2.28649x+0.99937$ $r=0.99968$
0.12	30	$y=0.05792x+0.00226$ $r=0.99956$	$y=1.59008x+0.05046$ $r=0.99965$
0.13	30	$y=0.04966x+0.00226$ $r=0.99954$	$y=1.44385x+0.05668$ $r=0.99963$
0.14	30	$y=0.04560x+0.00147$ $r=0.99971$	$y=1.33970x+0.03065$ $r=0.99969$

### 5.8.1.2 测量方式的选择

使用光源为氘灯，工作波长为 214.6 nm 的仪器实验结果如下：

在选择测量方式为峰面积和峰高的条件下，分别绘制标准曲线，标准系列溶液浓度分别为 0 mg/L、0.250 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L，本实验所用仪器具有自动稀释功能，标准溶液只需配制曲线最高点的浓度（5.00 mg/L）。峰高测得回归曲线方程为  $y=0.0504x-0.0017$ ，相关系数  $r=0.9999$ （见图 9）；峰面积测得回归曲线方程为  $y=0.00517x-0.0019$ ，相关系数  $r=0.9999$ （见图 10），2 种方式均可以得到很好的线性，满足本方法质量保证和质量控制的要求。

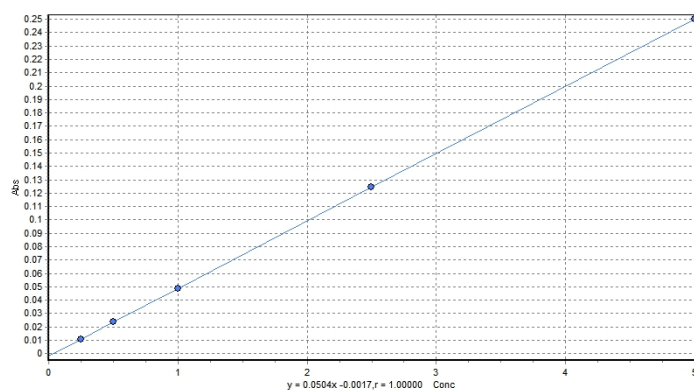


图 9 以峰高绘制标准曲线

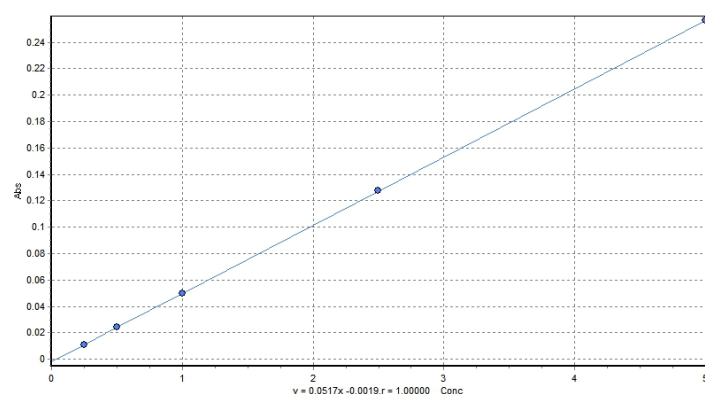


图 10 以峰面积绘制标准曲线

以峰高和峰面积 2 种方式分别测定水质硝酸盐（以氮计）标准样品（编号 200845，标准参考值为  $1.79 \text{ mg/L} \pm 0.06 \text{ mg/L}$ ，以及浓度为  $2.00 \text{ mg/L}$  的标准溶液，分别测定 6 次，测定结果见表 18。测量方式为峰高和峰面积时，目标化合物的测定结果精密度和正确度无显著差异，在实际工作中 2 种方式均可采用。

表 18 不同测量方式的测定结果比较 ( $n=6$ )

测量方式	测定值 (mg/L)	参考值 (mg/L)
峰高	2.03	2.00
	1.83	$1.79 \pm 0.06$
峰面积	2.00	2.00
	1.78	$1.79 \pm 0.06$

使用光源为钨空心阴极灯，工作波长为  $214.4 \text{ nm}$  的仪器实验结果如下：

分别以峰高和峰面积计算，绘制标准曲线。标准曲线系列为  $0.100 \text{ mg/L}$ 、 $0.200 \text{ mg/L}$ 、 $0.400 \text{ mg/L}$ 、 $0.800 \text{ mg/L}$ 、 $1.00 \text{ mg/L}$ 、 $2.00 \text{ mg/L}$ 、 $4.00 \text{ mg/L}$ 。峰高测得回归曲线方程为  $y=0.04560x + 0.00147$ ，相关系数  $r = 0.9997$ ；峰面积测得回归曲线方程为  $y=1.33970x + 0.03065$ ，相关系数  $r=0.9996$ ，2 种方式均可以得到很好的线性，满足本方法质量保证和质量

控制的要求。

### 5.8.1.3 加热温度的选择

使用光源为氘灯，工作波长为 214.6 nm 的仪器实验结果如下：

参考已有标准和文献，选择 6 个不同温度进行条件试验，即 70 °C、75 °C、80 °C、85 °C、90 °C 和 95 °C，分别绘制标准曲线并测定质控样品（编号 200845，标准参考值为 1.79 mg/L ± 0.06 mg/L）、实际样品和实际样品加标样品（加标量 0.40 mg/L），结果如表 19 所示。不同温度下质控样品的测定结果均在标准参考范围之内，且加标回收率为 92.5%~107%，能够满足方法对正确度的要求。但是当温度低时，相同样品测定的吸光度也较低，如遇到基体较复杂的样品，可能产生的干扰误差比较大，而温度太高接近水的沸点对仪器的部件管路寿命又会产生影响，且考虑到高海拔地区的沸点问题，因此推荐温度控制在 70 °C~85 °C 范围内。

表 19 不同加热温度对测定结果的影响

加热温度	样品名称	吸光度	测定值 (mg/L)	备注
70 °C	200845	0.0650	1.79	1.79 mg/L ± 0.06 mg/L
	样品	0.0126	0.38	加标回收率：92.5%
	样品加标	0.0264	0.75	
75 °C	200845	0.0779	1.80	1.79 mg/L ± 0.06 mg/L
	样品	0.0148	0.37	加标回收率：107%
	样品加标	0.0338	0.80	
80 °C	200845	0.0876	1.77	1.79 mg/L ± 0.06 mg/L
	样品	0.0169	0.36	加标回收率：105%
	样品加标	0.0379	0.78	
85 °C	200845	0.0898	1.78	1.79 mg/L ± 0.06 mg/L
	样品	0.0175	0.36	加标回收率：105%
	样品加标	0.0389	0.78	
90 °C	200845	0.0949	1.77	1.79 mg/L ± 0.06 mg/L
	样品	0.0174	0.35	加标回收率：100%
	样品加标	0.0392	0.75	
95 °C	200845	0.0953	1.78	1.79 mg/L ± 0.06 mg/L
	样品	0.0178	0.35	加标回收率：100%
	样品加标	0.0396	0.75	

使用光源为镉空心阴极灯，工作波长为 214.4 nm 的仪器实验结果如下：

选择 6 个不同温度进行条件试验，即 70 °C、75 °C、80 °C、85 °C、90 °C 和 95 °C，分别绘制标准曲线并测定质控样品、实际样品和实际样品加标样品（加标量分别为 0.60 mg/L、1.20 mg/L），结果如表 20 所示。随着温度的升高，曲线斜率有所下降，灵敏度降低，*r* 值也逐渐减小，线性变差。不同加热温度下，2 种实际样品，加标量分别为 0.6 mg/L 和 1.2 mg/L，2 次测定平均值，回收率在 99.8%~108%之间。70 °C~85 °C 下质控样品的测定结

果均在标准参考范围之内，能够满足方法对正确度的要求。随着温度的增加，质控样测定平均值降低，90 ℃ 以上的测定结果达不到质控范围要求。因此推荐温度控制在在 70 ℃～85 ℃ 范围内。

表 20 不同加热温度对测定结果的影响

加热温度	标准曲线	样品名称	测定值 (mg/L)	备注
70 ℃	$y=0.03922x+0.00035$ $r=0.99997$	质控样品	1.59	1.57 mg/L±0.06 mg/L
		样品 1	0.62	加标回收率：100%
		样品 1 加标	1.22	
		样品 2	1.23	加标回收率：99.8%
		样品 2 加标	2.42	
75 ℃	$y=0.03898x+0.00018$ $r=0.99990$	质控样品	1.58	1.57 mg/L±0.06 mg/L
		样品 1	0.60	加标回收率：102%
		样品 1 加标	1.21	
		样品 2	1.22	加标回收率：100%
		样品 2 加标	2.42	
80 ℃	$y=0.03790x+0.00068$ $r=0.99994$	质控样品	1.54	1.57 mg/L±0.06 mg/L
		样品 1	0.63	加标回收率：108%
		样品 1 加标	1.28	
		样品 2	1.22	加标回收率：106%
		样品 2 加标	2.55	
85 ℃	$y=0.03535x+0.00030$ $r=0.99997$	质控样品	1.55	1.57 mg/L±0.06 mg/L
		样品 1	0.60	加标回收率：104%
		样品 1 加标	1.23	
		样品 2	1.23	加标回收率：101%
		样品 2 加标	2.43	
90 ℃	$y=0.03529x+0.00051$ $r=0.99989$	质控样品	1.48	1.57 mg/L±0.06 mg/L
		样品 1	0.63	加标回收率：105%
		样品 1 加标	1.26	
		样品 2	1.24	加标回收率：102%
		样品 2 加标	2.47	
95 ℃	$y=0.03451x+0.00072$ $r=0.99965$	质控样品	1.51	1.57 mg/L±0.06 mg/L
		样品 1	0.61	加标回收率：104%
		样品 1 加标	1.23	
		样品 2	1.24	加标回收率：102%
		样品 2 加标	2.46	

#### 5.8.1.4 仪器参考条件

按照仪器操作规程连接气相分子吸收光谱仪的管路和线路，开启仪器，按照仪器使用说明书设定灯电流、载气流量、工作波长等参数。用载流液清洗管路，待吸光度基线稳定（1 min 内基线漂移不超过±0.0005）后，进行测定。

根据优化条件实验,确定本标准的仪器参考条件如下,可根据实际情况进行最优化设置。

- (1) 光源: 氘灯或镉空心阴极灯。
- (2) 工作波长: 氘灯波长为 214.6 nm; 镉空心阴极灯波长为 214.4 nm。
- (3) 定量方式: 峰高或峰面积。
- (4) 载气流量: 0.12 L/min。
- (5) 灯电流: 氘灯, 200 mA~300 mA; 镉空心阴极灯, 0.8 mA~15 mA。

## 5.8.2 标准曲线绘制

分别准确移取硝酸盐氮标准使用液,配制质量浓度为 0 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L 的标准系列溶液,按照仪器参考测量条件,由低浓度到高浓度依次进样测量吸光度。以标准系列溶液中硝酸盐氮质量浓度为横坐标,以其对应的扣除空白后的吸光度响应值为纵坐标,建立标准曲线。

注 1: 可根据仪器灵敏度或样品的浓度范围适当调整标准曲线系列浓度点。

注 2: 如所用仪器具有自动稀释功能,只需配制标准曲线最高点的浓度,自动稀释为设置的各标准系列浓度溶液建立标准曲线。

硝酸盐氮的线性方程和相关系数,见表 21。

表 21 硝酸盐氮的线性方程和相关系数

序号	目标化合物	光源	工作波长 (nm)	线性方程	相关系数 ( <i>r</i> )
1	硝酸盐氮	氘灯	214.6	$y=0.0504x-0.0017$	0.9999
2	硝酸盐氮	镉空心阴极灯	214.4	$y=0.0442x+0.0007$	0.9999

## 5.8.3 方法性能指标确认

### 5.8.3.1 检出限

标准编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) A.1.1 方法检出限的一般确定方法,空白试验中未检测出目标化合物,按照样品分析的全部步骤,对浓度值或含量为估计方法检出限值 3 倍~5 倍的样品进行  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次平行测定。连续分析 7 个加标浓度为 0.030 mg/L 的空白加标样品,计算其标准偏差  $S$ 。用公式:  $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$  进行计算。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;  $S$  为重复测定 7 次的标准偏差,测定下限为 4 倍检出限。

在最终确定的分析条件下,用 2 种不同光源仪器测定的检出限结果见表 22、表 23,计算得检出限均为 0.006 mg/L,测定下限为 0.024 mg/L。空白加标测定结果平均值与检出限的比值均为 5,说明检出限试验的加标浓度合理。标准编制组采用的 AJ-3700 和 GMA3376 型气相分子吸收光谱仪的仪器检出限均为 0.006 mg/L。根据 HJ 168-2020 规定,按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值,与仪器检出限进行比较,取较大值。综上所述,实验室内方法检出限为 0.006 mg/L,测定下限为 0.024 mg/L。

表 22 方法检出限、测定下限测试数据

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.0301
	2	0.0311
	3	0.0296
	4	0.0285
	5	0.0275
	6	0.0321
	7	0.0280
平均值 (mg/L)		0.030
标准偏差 (mg/L)		0.0017
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.006
测定下限 (mg/L)		0.024
注: 仪器使用氘灯为光源, 工作波长为 214.6 nm。		

表 23 方法检出限、测定下限测试数据

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.0301
	2	0.0280
	3	0.0301
	4	0.0321
	5	0.0321
	6	0.0285
	7	0.0321
平均值 (mg/L)		0.030
标准偏差 (mg/L)		0.0017
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.006
测定下限 (mg/L)		0.024
注: 仪器使用镉空心阴极灯为光源, 工作波长为 214.4 nm。		

### 5.8.3.2 精密度和正确度

在最终确定的分析条件下, 使用光源为氘灯的仪器对 4 种不同浓度的样品进行平行测定 6 次, 计算其精密度 (RSD) 为 0.4%~5.6%, 结果见表 24。

表 24 精密度测试数据 ( $n=6$ )

平行号		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
测定结果	1	0.0301	0.733	1.79	5.09

平行号		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
(mg/L)	2	0.0311	0.731	1.80	5.06
	3	0.0296	0.734	1.81	5.04
	4	0.0285	0.745	1.81	5.07
	5	0.0275	0.745	1.80	5.04
	6	0.0321	0.754	1.80	5.07
平均值 (mg/L)		0.0298	0.740	1.80	5.06
标准偏差 (mg/L)		0.0017	0.0091	0.0075	0.019
相对标准偏差 (%)		5.6	1.2	0.4	0.4
注：仪器使用氘灯为光源，工作波长为 214.6 nm。					

在最终确定的分析条件下，使用光源为镉空心阴极灯的仪器对 4 种不同浓度的样品进行平行测定 6 次，计算其精密度 (RSD) 为 0.9%~5.7%，结果见表 25。

表 25 精密度测试数据 ( $n=6$ )

平行号		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
测定结果 (mg/L)	1	0.0301	0.735	1.60	5.08
	2	0.0280	0.730	1.57	5.05
	3	0.0301	0.738	1.60	5.00
	4	0.0321	0.729	1.58	4.98
	5	0.0321	0.749	1.57	5.00
	6	0.0285	0.711	1.59	4.94
平均值 (mg/L)		0.030	0.732	1.58	5.01
标准偏差 (mg/L)		0.0017	0.013	0.014	0.050
相对标准偏差 (%)		5.7	1.7	0.9	1.0
注：仪器使用镉空心阴极灯为光源，工作波长为 214.4 nm。					

在最终确定的分析条件下，使用光源为氘灯的仪器对 3 种不同浓度的有证标准物质进行平行测定 6 次，计算其正确度，相对误差 (RE) 范围分别为 0.6%~1.1%，结果见表 26。

表 26 有证标准物质测试数据 ( $n=6$ )

平行号		样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.733	1.79	5.09
	2	0.731	1.80	5.06
	3	0.734	1.81	5.04
	4	0.745	1.81	5.07
	5	0.745	1.80	5.04
	6	0.754	1.80	5.07
平均值 (mg/L)		0.740	1.80	5.06
有证标准物质 (mg/L)		0.732±0.036	1.79±0.06	5.02±0.17
相对误差 (%)		1.1	0.56	0.80

注：仪器使用氙灯为光源，工作波长为 214.6 nm。

在最终确定的分析条件下，使用光源为镉空心阴极灯的仪器对 3 种不同浓度的有证标准物质进行平行测定 6 次，计算其正确度，相对误差（RE）范围分别为 0.0%~0.6%，结果见表 27。

表 27 有证标准物质测试数据 ( $n=6$ )

平行号		样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.735	1.60	5.08
	2	0.730	1.57	5.05
	3	0.738	1.60	5.00
	4	0.729	1.58	4.98
	5	0.749	1.57	5.00
	6	0.711	1.59	4.94
平均值 (mg/L)		0.732	1.58	5.01
有证标准物质 (mg/L)		0.732±0.036	1.57±0.06	5.02±0.17
相对误差 (%)		0.00	0.63	-0.20

注：仪器使用镉空心阴极灯为光源，工作波长为 214.4 nm。

为了进一步验证方法的准确性和适用性，标准编制组使用不同光源对地表水、海水、生活污水等不同类别的实际样品进行了加标回收试验，根据加标回收情况，使用氙灯为光源的仪器，海水 6 个实际样品的加标回收率为 86.5%~91.5%，生活污水 6 个实际样品的加标回收率为 98.0%~113%；使用镉空心阴极灯为光源的仪器，地表水 6 个实际样品的加标回收率为 95.0%~100%，生活污水 6 个实际样品的加标回收率为 98.0%~109%。结果见表 28 和表 29。

表 28 实际样品及加标实验

平行号	海水	海水加标量	海水加标后测定结果	加标回收率	生活污水	生活污水加标量	生活污水加标后测定结果	加标回收率	
测定结果 (mg/L)	1	0.165	0.20	0.348	89.5%	0.064	0.10	0.162	98.0%
	2	0.163	0.20	0.340	88.5%	0.064	0.10	0.165	101%
	3	0.167	0.20	0.340	86.5%	0.064	0.10	0.177	113%
	4	0.169	0.20	0.348	89.5%	0.066	0.10	0.165	99.0%
	5	0.167	0.20	0.344	88.5%	0.060	0.10	0.167	107%
	6	0.163	0.20	0.346	91.5%	0.062	0.10	0.167	105%

注：仪器使用氙灯为光源，工作波长为 214.6 nm。



表 29 实际样品及加标实验

平行号	地表水	地表水加标量	地表水加标后测定结果	加标回收率	生活污水	生活污水加标量	生活污水加标后测定结果	加标回收率	
测定结果 (mg/L)	1	1.21	1.20	2.41	100%	5.05	5.00	10.1	101%
	2	1.25	1.20	2.42	97.5%	5.02	5.00	10.0	99.6%
	3	1.25	1.20	2.42	97.5 %	5.07	5.00	10.5	109%
	4	1.27	1.20	2.41	95.0 %	4.95	5.00	10.3	107%
	5	1.27	1.20	2.42	95.8 %	4.92	5.00	9.95	101%
	6	1.27	1.20	2.43	96.7 %	5.00	5.00	9.90	98.0%

注：仪器使用钨空心阴极灯为光源，工作波长为 214.4 nm。

## 5.9 结果计算

样品中硝酸盐氮（以 N 计）的质量浓度，按照公式（1）计算：

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

式中： $\rho$ ——样品中硝酸盐氮（以 N 计）的质量浓度，mg/L；

$A$ ——样品的吸光度；

$A_0$ ——实验室空白样品的吸光度；

$a$ ——标准曲线的截距；

$b$ ——标准曲线的斜率，L/mg；

$D$ ——样品的稀释倍数。

根据修约要求，规定“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；测定结果 ≥ 1.00 mg/L 时，保留 3 位有效数字”。

## 5.10 质量保证和质量控制

### 5.10.1 空白试验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个实验室空白。8 家实验室空白吸光度范围在 0.0000~0.0039 之间，综合考虑各地仪器的实际情况，规定空白的吸光度应低于 0.0050。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

### 5.10.2 校准

8 家实验室标准曲线相关系数范围在 0.9995~0.9999 之间，曲线中间点相对误差范围在 -4.9%~5.1%。因此本标准根据 8 家验证校准数据，规定标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在 ±10% 之间。否则，应重新绘制标准曲线。

### 5.10.3 精密度控制

平行样中目标化合物的相对偏差根据 8 家验证实验室所有样品的统计结果确定。

分别计算 8 家验证实验室的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水平行样品中在每一浓度水平下硝酸盐氮的最大标准相对偏差，见表 30。

表 30 平行样中硝酸盐氮的最大相对偏差数据汇总表

样品类型	样品浓度 (mg/L)	平行样最大相对偏差 (%)							
		1 湖南	2 安徽	3 陕西	4 鄂尔多斯	5 大连	6 青岛	7 东莞	8 广西
标准样品	0.030	4.2	6.9	9.1	11	9.7	5.3	8.0	7.0
	0.900±0.036	0.60	0.34	1.4	0.55	1.5	1.0	1.1	1.1
	1.90±0.09	0.26	1.0	1.1	0.79	0.55	0.79	1.0	1.1
	3.56±0.14	0.28	0.43	1.2	0.84	0.98	0.70	1.1	1.8
地表水	1.82	1.9	0.28	2.2	0.55	6.0	0.82	1.4	1.7
	2.82	0.88	0.53	1.9	1.6	1.6	0.71	0.72	3.6
	3.82	1.0	0.80	1.7	0.13	3.2	1.2	1.1	1.3
	5.72	0.88	0.70	2.5	1.5	4.2	0.86	0.87	0.56
地下水	0.932	1.5	0.85	0.49	0.32	1.1	1.9	0.86	5.7
	1.42	0.95	1.4	3.6	1.0	7.6	1.8	0.70	2.8
	1.93	0.72	0.76	1.8	4.0	8.7	1.3	1.3	5.4
	2.93	0.65	0.51	1.9	1.2	7.8	0.68	0.70	1.8
海水	1.17	1.2	0.44	0.98	0.88	10	1.6	0.82	2.0
	1.76	0.00	0.57	2.2	1.1	4.6	1.4	1.1	3.2
	2.36	0.41	0.43	3.7	0.64	5.9	0.65	1.1	1.2
	3.63	0.27	0.28	3.4	0.00	3.4	0.57	1.9	2.5
生活污水	4.77	1.2	0.95	0.21	1.2	0.42	0.53	0.73	6.4
	7.28	0.69	0.76	1.5	1.7	1.6	0.49	1.2	3.4
	9.62	0.63	0.76	0.84	0.95	2.2	1.6	1.1	3.3
	14.2	0.39	0.34	1.4	0.70	5.7	1.4	2.2	1.5
工业废水 1	5.33	0.80	1.6	2.2	1.2	3.5	1.1	1.2	2.5
	8.36	0.64	1.5	3.0	0.44	5.6	2.5	0.68	1.7
	11.4	0.70	0.44	2.2	1.9	4.2	1.3	0.89	3.2
	17.2	2.3	0.58	3.7	1.5	3.6	0.87	0.88	1.4
工业废水 2	22.9	0.66	1.7	0.0	0.87	6.7	1.7	1.3	4.4
	32.7	1.2	1.2	1.8	1.2	5.0	0.77	2.3	1.1
	42.8	1.1	0.89	2.7	0.59	4.0	1.1	1.3	2.5

参考《水和废水监测分析方法》（第四版 增补版）给出的离子色谱法和光度法测定硝酸盐氮的精密度指标（表 31）及浓度区间分类，在所有验证数据中，当样品含量 $\leq 4.00$  mg/L（0.030mg/L~3.82 mg/L）时，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 11\%$ ；当样品含量为 $> 4$  mg/L（4.77 mg/L~42.8 mg/L）时，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 6.7\%$ 。综合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 20 个或每批次样品（少于 20 个）至

少测定 10%的平行样,样品数量少于 10 个时,应至少测定 1 个平行样,当样品含量 $\leq 4.0$  mg/L 时,平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 之间;当样品含量为 $>4.0$  mg/L 时,平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 之间。

表 31 《水和废水监测分析方法》(第四版 增补版)给出的离子色谱法和光度法测定硝酸盐氮的质控指标

样品含量 范围 (mg/L)	精密度 (%)		准确度 (%)			适用的监测分析方法
	实验室内 相对偏差	实验室间 相对偏差	加标 回收率	实验室内 相对误差	实验室间 相对误差	
<0.5	$\leq 25$	$\leq 30$	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	酚二磺酸分光光度法, 离子色谱法,紫外分光 光度法
0.5~4	$\leq 20$	$\leq 25$	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	酚二磺酸分光光度法
>4	$\leq 15$	$\leq 20$	95~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	戴氏合金还原法

#### 5.10.4 正确度控制

标准样品相对误差范围根据 8 家验证实验室所有样品的统计结果确定。8 家验证实验室分别对有证标准物质 200848 ( $0.900$  mg/L $\pm 0.036$  mg/L)、200850 ( $1.90$  mg/L $\pm 0.09$  mg/L)、200849 ( $3.56$  mg/L $\pm 0.14$  mg/L)进行测定,相对误差范围分别为 $-3.1\% \sim 1.3\%$ 、 $-3.7\% \sim 2.8\%$ 、 $-2.2\% \sim 2.5\%$ ,相对误差最终值分别为 $-0.64\% \pm 3.6\%$ 、 $-0.18\% \pm 4.6\%$ 、 $0.51\% \pm 2.8\%$ 。

基体加标回收率范围根据 8 家验证实验室所有样品的统计结果确定。根据 8 家验证实验室的正确度数据,地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水样品硝酸盐氮基体加标回收率最终值范围为  $82.7\% \sim 112\%$ 。

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 20 个或每批次样品(少于 20 个)至少测定 1 个标准样品或基体加标回收样品,标准样品的测定值应在允许的范围,相对误差应在 $\pm 5\%$ 以内,加标回收率应在  $80\% \sim 120\%$ 之间。

## 6 方法比对

### 6.1 方法比对方案

#### 6.1.1 与原标准比对

与原标准《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2005)进行地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水样品的比对。原标准中使用的仪器是气液分离装置外置,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,采用原标准的试剂配比。通过分析地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水等不同类型的实际样品,对每类实际样品分析 7 个浓度水平接近的样品。对于硝酸盐氮检出浓度较低或未检出的样品,根据国家生态环境质量标准 and 标准曲线选择合适的加标浓度来进行比对检测,加标浓度为  $0.20$  mg/L $\sim 1.5$  mg/L。

### 6.1.2 与其他现行标准比对

地表水、地下水、工业废水和生活污水等类型样品与现行标准《水质 无机阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 84-2016）开展方法比对，该方法原理是水质样品中的阴离子，经阴离子色谱柱交换分离，抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量，该方法操作简便、灵敏度高等优点；与紫外法和经典分光光度法相比，检出限与本方法更为接近，即检出限：0.016 mg/L，且适用范围为地表水、地下水、工业废水和生活污水。

海水样品与现行标准《近岸海域环境监测规范》（HJ 442.3-2020 附录 D），即连续流动比色法测定河口与近岸海水中的硝酸盐氮与亚硝酸盐氮进行比对，该方法具有操作简便、干扰因素小、灵敏度高、方法检出限低等因素，与本方法操作简便、干扰因素小、灵敏度高、方法检出限低等因素相同，因而选择同类型方法进行比较。其方法原理是：样品通过镀铜的镉还原柱，在缓冲溶液中硝酸盐被还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐通过与磺胺和 N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐发生重氮偶氮反应，生成含氮的染料，然后在 540 nm 波长处测定。其吸光值与样品中的亚硝酸盐+硝酸盐浓度呈线性关系。硝酸盐浓度通过从亚硝酸盐+硝酸盐浓度中减去亚硝酸盐浓度获得，亚硝酸盐浓度是在没有通过镉柱的程序中测定。方法不存在明显的盐误差。方法检出限为 0.003 mg/L。

### 6.1.3 方法比对试验数据汇总统计

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 B 要求，采用配对样品 *t* 检验法判定比较修订标准与现行标准方法的测定结果是否具有显著差异。

a) 对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品，分别采用新方法 with 比对方法进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。对每个浓度样品新方法 with 比对方法均分别进行平行样测定，平行样测定的平均值分别记做新方法的测定值 (*A*) 和比对方法测定值 (*B*)，获得该浓度样品测定结果配对差值 (*d*)。

c) 计算检验统计量：
$$t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \sim t_{(n-1,0.95)}$$

d) 若“P 双尾” <  $\alpha$  (显著性水平) = 0.05，则 2 种方法的测定结果有显著差异；反之，则 2 种方法的测定结果没有显著差异。

## 6.2 方法比对过程及结论

### 6.2.1 与原标准比对结果

与原标准的方法比对结果见表 32，比对结果显示 2 种方法无显著差异。

表 32 新方法与原标准配对测定记录表与原标准比对数据结果

样品类型	样本数量 <i>n</i>	新方法测定值 <i>A</i> (mg/L)	比对方法测定值 <i>B</i> (mg/L)	配对差值 ( <i>d=A-B</i> ) (mg/L)	检验统计量 ( <i>t</i> )	$t_{(n-1,0.95)}$ ( <i>n=7</i> )
地表	1	1.03	1.05	-0.02	0.478	2.447

样品类型	样本数量 $n$	新方法测定值 $A$ (mg/L)	比对方法测定值 $B$ (mg/L)	配对差值 ( $d=A-B$ ) (mg/L)	检验统计量 ( $t$ )	$t_{(n-1,0.95)}$ ( $n=7$ )
水	2	1.15	1.08	0.07	0.263	2.447
	3	1.12	1.06	0.06		
	4	1.13	1.11	0.02		
	5	1.05	1.02	0.03		
	6	1.03	1.02	0.01		
	7	1.01	1.05	-0.04		
	地下水	1	0.952	0.943		
2		0.754	0.723	0.031		
3		0.925	0.952	-0.027		
4		0.878	0.893	-0.015		
5		0.823	0.846	-0.023		
6		0.417	0.436	-0.019		
7		0.477	0.475	0.002		
生活污水	1	4.75	4.65	0.10	0.947	2.447
	2	4.84	4.75	0.09		
	3	4.98	5.06	-0.08		
	4	4.91	5.03	-0.12		
	5	4.65	4.52	0.13		
	6	5.01	5.13	-0.12		
	7	4.54	4.52	0.02		
工业废水	1	5.56	5.52	0.04	0.146	2.447
	2	5.04	4.99	0.05		
	3	5.12	5.09	0.03		
	4	5.21	5.29	-0.08		
	5	5.16	5.04	0.12		
	6	5.54	5.42	0.12		
	7	5.34	5.32	0.02		
海水	1	1.12	1.14	-0.02	0.328	2.447
	2	1.23	1.24	-0.01		
	3	1.19	1.18	0.01		
	4	1.21	1.16	0.05		
	5	1.27	1.32	-0.05		
	6	1.13	1.16	-0.03		
	7	1.14	1.19	-0.05		

### 6.2.2 与其他现行标准比对结果

(1) 标准编制组采集 2 种地表水（湖库生活饮用水源和河流地表水）、1 种地下水、1 种生活污水和 2 种工业废水（农药行业和石油化工行业）的实际样品，每一种采集 7 个样品。分别采用本方法和离子色谱法（HJ 84-2016）测定。每种实际样品获得 7 组配对测定数据，

采用  $t$  检验法判定 2 种方法的测定结果是否有显著差异，具体结果见表 33。

(2) 标准编制组采集海水实际样品 7 个，分别采用本方法和连续流动注射比色法 (HJ 442-2008 附录 H) 测定。获得 7 组配对测定数据，采用  $t$  检验法判定 2 种方法的测定结果是否有显著差异，具体结果见表 34。

表 33 本方法与离子色谱法 HJ 84-2016 比对试验结果

样品种类	方法名称	测定结果 (mg/L)							平均值 (mg/L)	配对差值标准差	$t_{(计算)}$	$t_{(6,0.95)}$	差异性
		1	2	3	4	5	6	7					
地表水 1	本方法	1.05	1.03	1.00	1.02	1.01	1.00	1.00	1.02	0.017	1.449	2.365	无
	离子色谱	1.02	1.00	0.980	1.02	1.01	1.02	0.990	1.01				
	配对差值	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	-0.02	0.01	0.01				
地表水 2	本方法	1.16	1.17	1.15	1.16	1.20	1.14	1.15	1.16	0.020	1.591	2.365	无
	离子色谱	1.13	1.19	1.14	1.14	1.16	1.15	1.13	1.15				
	配对差值	0.03	-0.02	0.01	0.02	0.04	-0.01	0.02	0.01				
地下水	本方法	0.410	0.392	0.408	0.399	0.392	0.408	0.401	0.401	0.0089	-0.549	2.365	无
	离子色谱	0.400	0.405	0.410	0.415	0.390	0.410	0.394	0.403				
	配对差值	0.010	-0.013	-0.002	-0.016	0.002	-0.002	0.007	-0.002				
工业废水 1	本方法	16.4	16.4	16.5	16.5	16.3	16.5	16.3	16.4	0.13	-1.369	2.365	无
	离子色谱	16.6	16.5	16.6	16.5	16.5	16.3	16.4	16.5				
	配对差值	-0.20	-0.10	-0.10	0.00	-0.20	0.20	-0.10	-0.07				
工业废水 2	本方法	5.04	5.06	5.08	5.10	5.10	5.10	5.09	5.04	0.040	1.236	2.365	无
	离子色谱	5.09	5.08	5.07	5.05	5.05	5.07	5.02	5.09				
	配对差值	-0.05	-0.02	0.01	0.05	0.05	0.03	0.07	-0.05				
生活污水	本方法	4.68	4.7	4.68	4.68	4.69	4.68	4.64	4.68	0.041	1.000	2.365	无
	离子色谱	4.71	4.63	4.71	4.66	4.63	4.69	4.61	4.71				
	配对差值	-0.03	0.07	-0.03	0.02	0.06	-0.01	0.03	-0.03				

注：地表水 1 为湖库生活饮用水，地表水 2 为河流地表水，工业废水 1 为农药行业废水，工业废水 2 为石油化工行业废水。

表 34 本方法与连续流动注射比色法（HJ 442.3-2020 附录 D）比对试验结果

样品种类	方法名称	测定结果 (mg/L)							平均值 (mg/L)	配对差值标准差	$t_{(计算)}$	$t_{(6.0.95)}$	差异性
		1	2	3	4	5	6	7					
海水	本法	0.065	0.045	0.041	0.041	0.067	0.066	0.073	0.057	0.003	0.496	2.365	无
	连续流动	0.060	0.043	0.040	0.042	0.066	0.071	0.072	0.056				
	配对差值	0.005	0.002	0.001	-0.001	0.001	-0.005	0.001	0.001				

### 6.2.3 方法比对结论

若“P 双尾” $< \alpha=0.05$ ，则 2 种方法的测定结果有显著差异；反之，则 2 种方法的测定结果没有显著差异。由比对试验结果可知，计算得到的  $t$  的绝对值均小于置信度为 95% 时，当数据量为 7 时的理论值，因此对于地表水、地下水、生活污水和工业废水样品，本方法和经典的离子色谱法没有显著差异；对于海水样品，本方法与连续流动比色法没有显著差异。

## 7 方法验证

### 7.1 方法验证方案

#### 7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

选择有代表性的 8 家单位开展验证工作，参与方法验证的实验室分别是湖南省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、陕西省环境监测中心站、内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站、辽宁省大连生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、广东省东莞生态环境监测站、广西壮族自治区海洋环境监测中心站。所选实验室包括湖南、安徽、陕西、内蒙、辽宁、山东、广东和广西的省级和市级监测站，采用的仪器为市场上主流的品牌、光源的气相分子吸收光谱仪。参与方法验证的实验室及验证人员的基本情况分别见表 35 和表 36。

表 35 参加验证实验室情况

序号	实验室名称	仪器厂商	规格型号	光源	实验室资质
1	湖南省生态环境监测中心	北裕	GMA376	镉空心阴极灯	CMA
2	安徽省环境监测中心	北裕	GMA3202C	氘灯	CMA
3	陕西省环境监测中心站	安杰	AJ3700	氘灯	CMA
4	内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站	安杰	AJ3760	氘灯	CMA
5	辽宁省大连生态环境监测中心	安杰	AJ3700	氘灯	CMA
6	山东省青岛生态环境监测中心	安杰	AJ3000	镉空心阴极灯	CMA
7	广东省东莞生态环境监测站	北裕	GMA376	氘灯	CMA
8	广西壮族自治区海洋环境监测中心站	北裕	GMA376	氘灯	CMA

表 36 参加验证人员的基本情况

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	湖南省生态环境监测中心	朱瑞瑞	女	36	高级工程师	分析化学	9
		龙雯琪	女	30	工程师	环境工程	6
		魏 凤	女	32	工程师	环境监测	8
		刘艳菊	女	50	工程师	化学工程	15
		陈 燕	女	37	工程师	环境工程	11
		刘 沛	男	36	高级工程师	分析化学	7
2	安徽省生态环境监测中心	朱 琳	女	39	工程师	化学	14
		徐冬梅	女	37	工程师	化学	13
		赵 彬	男	37	工程师	分析化学	12
3	陕西省环境监测中心站	田渭花	女	38	高级工程师	分析化学	12
		郭晋君	女	38	高级工程师	环境工程	12
		薛 婷	女	34	工程师	环境工程	11
		周 弛	男	40	高级工程师	分析化学	14
		张秦铭	男	40	高级工程师	分析化学	13
4	内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站	李云环	女	39	高级工程师	应用化学	16年
		钱凤珍	女	40	高级工程师	应用化学	16年
5	辽宁省大连生态环境监测中心	彭 晓	女	35	工程师	有机化学	10
		程 萌	女	33	工程师	分析化学	8
6	山东省青岛生态环境监测中心	徐 静	女	35	工程师	环境科学	7
		石仁德	男	42	高级工程师	环境工程	18
7	广东省东莞生态环境监测站	龙晓娟	女	36	工程师	环境科学	11
		郭瑞银	女	35	\	环境科学	10
		丘 浚	男	35	工程师	应用化学	8
8	广西壮族自治区海洋环境监测中心站	杨 爽	女	34	工程师	环境工程与管理	9
		陈 燕	女	31	工程师	环境工程	8
		莫绍焜	男	30	助理工程师	环境规划与管理	8

## 7.1.2 验证方案

### 7.1.2.1 方法验证方案

选取 8 家实验室，统一准备验证需要的标准溶液和实际样品（验证样品涵盖标准方法的全部适用范围，包括标准样品、地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水），然后与验证单位确定验证时间。标准编制组按类别统一准备验证样品，分发至各个实验室，各验证实验室在接到样品 24 h 内进行分析测定，并进行低、中、高浓度加标测定，加标浓度为实际



样品浓度 0.5 倍~3 倍。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。

#### 7.1.2.2 检出限的验证

对实验用水不定期进行多次测定，确认均无硝酸盐氮检出。向实验用水中加标，配制合适浓度的硝酸盐氮空白加标溶液，重复分析 7 次，计算均值、标准偏差、检出限及测定下限。空白样品加标浓度满足计算出的方法检出限的 3 倍~5 倍。各实验室方法检出限确定方法为按照 HJ 168-2020 规定计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。最终方法的检出限为各实验室方法检出限的最大值，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标化合物的测定下限。

#### 7.1.2.3 方法精密度的验证

（1）有证标准物质的测定：根据 HJ 168-2020 对有证标准物质/标准样品的高、中、低验证浓度要求，结合标准曲线浓度范围，选用生态环境部标准样品研究所 200848（0.900 mg/L ± 0.036 mg/L）、200850（1.90 mg/L ± 0.09 mg/L）、200849（3.56 mg/L ± 0.14 mg/L）的有证标准物质以及标准编制组统一配制的浓度为 0.030 mg/L 的标准样品，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：8 家实验室对统一分发的地表水、地下水、生活污水、典型工业废水（炼油厂出口、榨菜厂出口）和海水的实际样品及低、中、高浓度加标测定，验证单位收到样品后要求 24 h 之内测定，样品参考浓度及建议加标浓度见表 37，平行测定 6 次，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。

表 37 实际样品参考浓度及建议加标浓度（单位：mg/L）

样品类型	参考浓度	加标量 1（低）	加标量 2（中）	加标量 3（高）
地表水	1.80	1.00	2.00	4.00
地下水	0.95	0.500	1.00	2.00
海水	1.15	0.600	1.20	2.50
生活污水	4.75	2.50	5.00	10.0
工业废水 1	5.30	3.00	6.00	12.0
工业废水 2	23.0	10.0	20.0	/

注：超出标准曲线浓度范围样品，自动稀释到适当浓度进行测试。

#### 7.1.2.4 方法正确度的验证

（1）有证标准物质的测定：200848（0.900 mg/L ± 0.036 mg/L）、200850（1.90 mg/L

±0.09 mg/L)、200849 (3.56 mg/L±0.14 mg/L) 的有证标准物质, 按全程序每个样品平行测定 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: 8家实验室对统一分发的地表水、地下水、生活污水、典型工业废水(炼油厂出口、榨菜厂出口)和海水的实际样品及低、中、高浓度加标测定, 验证单位收到样品后要求24 h之内测定, 样品参考浓度及建议加标浓度见表35, 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。

## 7.2 方法验证过程及结论

### 7.2.1 主要验证过程

首先, 根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型、实验室主流仪器类型筛选确定方法验证单位。编制验证方案, 按照方法验证方案准备实验用品, 与验证单位确定验证时间。在方法验证前, 参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。验证单位根据验证方案开展实验。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。

《方法验证报告》见附件一。

### 7.2.2 验证结论

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。《方法验证报告》详见附件一。方法检出限、精密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结如下:

#### 7.2.2.1 方法检出限及测定下限

8家实验室加标样品测定平均值, 检出限计算值, 比值(检出限测定浓度平均值/检出限计算值)、仪器检出限、检出限、测定下限。具体结果见表 38。

表 38 方法检出限、检出下限汇总表

实验室号	硝酸盐氮					
	加标样品测定平均值 (mg/L)	检出限计算值 (mg/L)	比值	仪器检出限 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.024	0.006	4.0	0.006	0.006	0.024
2	0.029	0.006	4.8	0.006	0.006	0.024
3	0.023	0.005	4.6	0.006	0.006	0.024
4	0.010	0.003	3.3	0.006	0.006	0.024
5	0.031	0.007	4.4	0.006	0.007	0.028
6	0.030	0.008	3.8	0.006	0.008	0.032
7	0.025	0.006	4.2	0.006	0.006	0.024
8	0.035	0.008	4.4	0.008	0.008	0.032

结论：根据 HJ 168-2020 附录 A.1.1 中对于计算出来的检出限值合理性判断要求如下：对于针对单一组分的分析方法，对于初次加标样品测定平均值与检出限比值不在 3~5 之间的目标化合物，应调整加标样品浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。8 家实验室检出限测定结果均符合 HJ 168-2020 的要求。根据 HJ 168 中 6.2.1 检出限验证规定“各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”取 8 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，本方法的检出限为 0.008 mg/L，测定下限为 0.032 mg/L。

### 7.2.2.2 方法精密度

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限，方法精密度汇总数据见表 39。

表 39 方法精密度汇总表

样品类型	平均浓度 (mg/L)	实验室内标准 偏差范围 (%)	实验室间标 准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
统一标准样品 (0.030 mg/L)	0.028	3.8~7.4	15	0.005	0.010
有证标准物质 200848 (0.900 mg/L±0.036 mg/L)	0.894	0.26~1.6	1.8	0.019	0.048
有证标准物质 200850 (1.90 mg/L±0.09 mg/L)	1.90	0.26~0.85	2.3	0.034	0.13
有证标准物质 200849 (3.56 mg/L±0.14 mg/L)	3.58	0.23~1.5	1.4	0.083	0.16
地表水	1.82	0.26~4.4	1.1	0.15	0.25
地下水	0.932	0.23~4.1	4.9	0.11	0.16
海水	1.17	0.42~8.8	6.5	0.10	0.23
生活污水	4.77	0.18~4.8	1.2	0.24	0.27
工业废水 1	5.33	0.57~2.2	4.9	0.20	0.76
工业废水 2	22.9	0.00~5.0	3.1	1.4	2.3

### 7.2.2.3 方法正确度

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算其相对误差或加标回收率的均值及变动范围，方法正确度汇总数据见表 40 和 41。

表 40 方法正确度汇总表(加标回收)

样品类型	实际浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地表水	1.82	1.00	94.0~105	99.5	3.5	99.5±7.0
		2.00	96.0~106	99.9	3.5	99.9±6.9
		4.00	88.2~110	97.6	6.2	97.6±12
地下水	0.932	0.500	82.7~112	97.4	8.9	97.4±18

样品类型	实际浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_P$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
		1.00	88.4~108	99.4	6.2	99.4±12
		2.00	95.4~104	100	2.5	100±5.0
海水	1.17	0.600	86.7~105	98.5	5.7	98.5±11
		1.20	94.2~108	100	4.6	100±9.2
		2.50	92.8~101	98.4	3.0	98.4±5.9
生活污水	4.77	2.50	94.4~110	101	5.4	101±11
		5.00	93.0~102	96.9	3.8	96.9±7.6
		10.0	85.2~102	94.7	5.3	94.7±11
工业废水 1	5.33	3.00	94.7~111	101	5.8	101±12
		6.00	93.7~115	102	6.3	102±13
		12.0	93.9~107	99.4	4.9	99.4±9.8
工业废水 2	22.9	10.0	90.0~105	98.0	5.0	98.0±10
		20.0	86.5~108	99.7	6.6	99.7±13

表 41 方法正确度汇总表(有证标准物质)

有证标准物质编号	标准参考范围 (mg/L)	相对误差范围 (%)	相对误差最终值 (%)
200848	0.900±0.036	-3.1%~1.3%	-0.64%±3.6%
200850	1.90±0.09	-3.7%~2.8%	-0.18%±4.6%
200849	3.56±0.14	-2.2%~2.5%	0.51%±2.8%

#### 7.2.2.4 方法空白

8 家实验室验证实验室空白均低于方法检出限。

#### 7.2.2.5 方法验证结论

从方法验证结果可以看出,本方法检出限满足当前相关国家环境保护标准的要求,具有较好的重复性和再现性,方法的各项特性指标能达到预期要求。

### 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

2023 年 12 月 19 日,生态环境部生态环境监测司组织召开了征求意见稿技术审查会,与会专家通过技术审查,建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:①编制说明中补充完善样品保存时间的确定依据、干扰和消除的相关内容;②标准文本中进一步完善试剂和材料、质量保证和质量控制、准确度等章节,以及仪器参考条件;③按照《环境监测分析

方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。会后根据意见,标准编制组进行了相关实验的补充,以及文本和编制说明的修改完善,又经过专家再次函审,多次反复修改后,确定了最终征求意见稿。

## 10 参考文献

- [1]赵巍岩,赵挺洁,白耀东. 两种不同方法测定硝酸盐氮的比对[J]. 环境与发展, 2015(1):95-96.
- [2]赵灿方,李中贤,李琳等. 两种方法测定水中硝酸盐氮的比较分析[J]. 河南科学. 2011, 29(8):917-919.
- [3]张菊英,吴敏. 生活饮用水中硝酸盐氮含量分析[J]. 医学信息. 2008, 21(9):1673 -1674.
- [4]李长宏,孙婧妍. 气相分子光谱法测定水中硝酸盐氮的研究[J]. 地下水, 2018(40/4):107-108.
- [5]李斌. 石墨烯负载纳米铁去除地下水中硝酸盐氮的技术研究[D]. 长安大学, 2013.
- [6]陈建耀,王亚,张洪波,赵新峰. 地下水硝酸盐污染研究综述[J]. 地理科学进展, 2006(01):34-44.
- [7]刘海英. 浅谈镉柱还原法测定硝酸盐氮[J]. 福建环境, 1996,13( 3):34.
- [8]徐静,宋文静,夏娜娜. 海水硝酸盐氮测定方法的对比研究[J]. 科技风, 2020(2):218.
- [9]陈京京. 紫外分光光度法与气相分子吸收光谱法测定水中硝酸盐氮的比较[J]. 监测与分析,2017.
- [10]国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB 14848-2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [11]中华人民共和国卫生部、国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5750-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [12]国家环境保护局. 海水水质标准: GB3097-1997[S].北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [13] GB 2762-2017. 食品安全国家标准 食品中污染物限量. 国家卫生和计划生育委员会、国家食品药品监督管理总局[S].
- [14]国家环境保护总局、国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB 3838-2002
- [15]ISO 7890-3-1988. Water quality-Determination of nitrate-Part 3:Spectrometric method using sulfosalicylic acid.
- [16]JIS K0400-43-60-2000. Water quality-Determination of nitrate-Part 3:Spectrometric method using sulfosalicylic acid.
- [17]ISO 10304-1-2007. Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.
- [18]NF T90-042-1-2009. Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part1: determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.

- [19]JIS K0400-35-40-2000 Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 2:Determination of bromide,chloride,nitrate,nitrite,orthophosphate and sulfate in waste water.
- [20]ISO 13395-1996: Water quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis(CFA and FIA)and spectrometric detection.
- [21]JIS K0170-2-2011 Testing methods for water quality by flow analysis- Part 2:Nitrite nitrogen and nitrate nitrogen.
- [22]EPA 300.0-1993:Determination of inorganic anions by ion chromatography.
- [23]ASTM D4327-11:Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography.
- [24]ASTM D3867-2016:Standard Test Methods for Nitrite-Nitrate in Water.
- [25]HJ/T 198-2005, 水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法[S].
- [26]HJ/T 346-2007, 水质硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法(试行)[S].
- [27]GB/T 7480-1987, 水质硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法[S].
- [28]HJ 84-2016, 水质 无机阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的测定 离子色谱法[S].
- [29]陈晨,韩少强,赵志强,祝艳君.两种测定水中硝酸盐氮分析方法的比较[J]. 天津科技 2020(8):16-18.
- [30]邬宇茜,黄威,刘可.光谱法和色谱法测定水中硝酸盐氮的比对研究[J]. 低碳世界, 2019,9(08):42-43.
- [31]杨家宽,李焰,唐东岭. 裂解气相色谱法分析铸造用聚苯乙烯泡沫塑料热解产物[J]. 色谱, 1998(3):57-59.
- [32]Toyin A. Arowolo/Malcolm S.Cresser.Determination of nitrogen in solution by gas-phase molecular absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 1976,85(2): 253-259.
- [33]臧平安. 气相分子吸收光谱法简介. 光谱仪器与分析, 2000.1.
- [34]张寒奇, 田晶, 周琼. 吉林大学自然科学学报, 1988,(1):93-97.
- [35]臧平安. 气相分子吸收光谱测定硝酸根离子的研究. 宝钢技术, 1995,(3):24.
- [36]许宁辉, 唐武, 于艳红. X 荧光光谱法测定铌钨合金中钨、钼、锆元素[J]. 当代化工, 2020, 49(01):200-203.
- [37]彭晓.气相分子吸收光谱仪在环境无机物检测中的应用[J]. 化学工程与装备 2020(9):233-230.
- [38]臧平安.气相分子吸收光谱法测定水中的硝酸盐氮[J]. 中国环境监测, 1995, 11(3): 5-6.
- [39]齐文启,臧平安,郝俊,谢东花,刘丰奎,溥旺.气相分子吸收光谱仪光源优化方案探讨[J].现代科学仪器, 2016(06):53-55.
- [40]代阿芳,黄依凡,范慧,赵宣委,王祖林.气相分子吸收光谱法测定地下水中亚硝酸盐氮、氨氮、硝酸盐氮[J].化学分析计量, 2020(1):75-78.
- [41]何平,周侣艳,周珊.气相分子吸收光谱法测定海水中的硝酸盐氮[J]. 中国环境监测, 2015,2(31):99-103.

- [42]王建,曹民.气相分子吸收光谱法的新进展[J]. 河南科技, 2015,5(640)157-158.
- [43]刘燕,镉柱还原法测定地表水中硝酸盐氮的方法研究[J]. 化工管理, 2020,5:33-34
- [44] Jedlicková V,Paluch Z,Alusík S. Determination of Nitrate and Nitrite by High-performance Liquid Chromatography in Human Plasma[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2002, 780(1):193-197.
- [45] Ferreira I,Silva S.Quantification of Residual Nitrite and Nitrate in Ham by Reverse-phase High Performance Liquid Chromatography/diode Array Detector[J]. Talanta, 2008,74(5): 1598-1602.
- [46] Kodamatani H,Yamazaki S,Saito K,et al. Selective Determination Method for Measurement of Nitrite and Nitrate in Water Samples Using High-performance Liquid Chromatography with Postcolumn Photochemical Reaction and Chemiluminescence Detection.[J].Journal of Chromatography A, 2009,1216(1):3163-3167.
- [47] Gao L,Barber-Singh J,Kottegoda S,et al. Determination of Nitrate and Nitrite in Rat Brain Perfusates by Capillary Electrophoresis [J]. Electrophoresis, 2004,25(9): 1264-1269.
- [48] Gáspár A,Juhász P,Bágyi K. Application of Capillary Zone Electrophoresis to the Analysis and to a Stability Study of Nitrite and Nitrate in Saliva [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1065(2):327-331.
- [49] KazemzadehA,EnsafiAA. Sequential Flow Injection Spectrophotometric Determination of Nitrite and Nitrate in Various Samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 442(2): 319-326.
- [50] Fukushi K, Nakayama Y,Tsujimoto J. Highly Sensitive Capillary Zone Electrophoresis with Artificial Seawater as the Background Electrolyte and Transient Isotachophoresis as the On-line Concentration Procedure for Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate in Seawater. [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1005(1): 197-205.
- [51] Yue X F,Zhang Z Q, Yan H T. Flow Injection Catalytic Spectrophotometric Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate[J]. Talanta, 2004, 62(1): 97-101.
- [52] Zuo Y, Wang C, Van T. Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate in Dew,Rain, Snow and Lake Water Samples by Ion-pair High-performance Liquid Chromatography [J]. Talanta, 2006,70(2): 281-285.
- [53] Zhang M, Yuan D,Chen G,et al. Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate at Nanomolar Level in Seawater Using On-line Solid Phase Extraction Hyphenated with Liquid Waveguide Capillary Cell for Spectrophotometric Detection [J]. Microchimica Acta,2009, 165(3-4): 427-435.
- [54] Drolc A,Vrtovsek J. Nitrate and Nitrite Nitrogen Determination in Waste Water Using On-line Uv Spectrometric Method. [J]. Bioresource Technology, 2010,101(11): 4228-4233.
- [55] 夏明,双波长. k系数-紫外分光光度法同时测定水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J]. 环境研究与监测, 2011(3): 34-36.
- [56] 冯伟科,熊珺,罗佳玲,等. 离子色谱法同时测定牛奶及其制品中的亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐和硫氰酸盐[J]. 现代食品科技, 2011,27(9): 1157-1159.

- [57] Yaqoob M, Nabi A, Worsfold P J. Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Waters Using Flow Injection with Spectrophotometric Detection[J]. Journal-Chemical Society of Pakistan, 2013,35(2): 533-539.
- [58] Feng S, Zhang M, Huang Y, et al. Simultaneous Determination of Nanomolar Nitrite and Nitrate in Seawater Using Reverse Flow Injection Analysis Coupled with a Long Path Length Liquid Waveguide Capillary Cell[J]. Talanta, 2013,117(22): 456-462.
- [59] Brandao G C, Matos G D, Pereira R N, et al. Development of a Simple Method for the Determination of Nitrite and Nitrate in Groundwater by High-resolution Continuum Source Electrothermal Molecular Absorption Spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 806: 101-106.
- [60] 朱敬萍,胡红美,张小军,等.连续流动注射法同时测定海水中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2015,34(6): 543-547.
- [61] Shariati-Rad M, Irandoust M, Haghghi M. Introduction of a Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate in Water Samples Using Partial Least Squares [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2015,12(12): 3837-3842.
- [62] Santos JLO, Leite OD, Vieira ADM, et al. Use of a Digital Image in Flow Analysis: Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Waters[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015,27(1):287-288.
- [63] 尹力,叶翠红,申慧彦,等.紫外光谱结合间隔偏最小二乘法测定短程硝化过程中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的含量[J]. 绿色科技, 2017(20): 100-104.



附件一

# 方法验证报告

方法名称： 水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

项目主编单位： 中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

验证单位： 湖南省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、陕西省环境监测中心站、内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站、辽宁省大连生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、广东省东莞生态环境监测站、广西壮族自治区海洋环境监测中心站

单位项目负责人及职称： 张霖琳 正高级工程师

通讯地址： 北京市朝阳区安外大羊坊 8 号（乙） 电话： 010-84943101

报告编写人及职称： 陈莹 工程师（黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心）

报告日期： 2021 年 11 月 2 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见表 1-1~表 1-3。其中实验室编号 1 为湖南省生态环境监测中心，编号 2 为安徽省生态环境监测中心，编号 3 为陕西省环境监测中心站，编号 4 为内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站，编号 5 为辽宁省大连生态环境监测中心，编号 6 为山东省青岛生态环境监测中心，编号 7 为广东省东莞生态环境监测站，编号 8 为广西壮族自治区海洋环境监测中心站。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	湖南省生态环境监测中心	朱瑞瑞	女	36	高级工程师	分析化学	9
		龙雯琪	女	30	工程师	环境工程	6
		魏 凤	女	32	工程师	环境监测	8
		刘艳菊	女	50	工程师	化学工程	15
		陈 燕	女	37	工程师	环境工程	11
		刘 沛	男	36	高级工程师	分析化学	7
2	安徽省生态环境监测中心	朱 琳	女	39	工程师	化学	14
		徐冬梅	女	37	工程师	化学	13
		赵 彬	男	37	工程师	分析化学	12
3	陕西省环境监测中心站	田渭花	女	38	高级工程师	分析化学	12
		郭晋君	女	38	高级工程师	环境工程	12
		薛 婷	女	34	工程师	环境工程	11
		周 弛	男	40	高级工程师	分析化学	14
		张秦铭	男	40	高级工程师	分析化学	13
4	内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站	李云环	女	39	高级工程师	应用化学	16
		钱凤珍	女	40	高级工程师	应用化学	16
5	辽宁省大连生态环境监测中心	彭 晓	女	35	工程师	有机化学	10
		程 萌	女	33	工程师	分析化学	8
6	山东省青岛生态环境监测中心	徐 静	女	35	工程师	环境科学	7
		石仁德	男	42	高级工程师	环境工程	18
7	广东省东莞生态环境监测站	龙晓娟	女	36	工程师	环境科学	11
		郭瑞银	女	35	\	环境科学	10
		丘 浚	男	35	工程师	应用化学	8
8	广西壮族自治区海洋环境监测中心站	杨 爽	女	34	工程师	环境工程与管理	9
		陈 燕	女	31	工程师	环境工程	8
		莫绍焜	男	30	助理工程师	环境规划与管理	8

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相分子吸收光谱仪	北裕, GMA 376	10200337A001	良好	湖南省生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	北裕, GMA 3202C	07100110A	良好	安徽省生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	安杰, AJ-3700	09-09	良好	陕西省环境监测中心站
气相分子吸收光谱仪	安杰, AJ-3760	12-03	良好	内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站
气相分子吸收光谱仪	安杰, AJ-3700	10-09	良好	辽宁省大连生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	北裕, GMA 376	10200382A001	良好	山东省青岛生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	北裕, GMA 376	14100003A102	良好	广东省东莞生态环境监测站
气相分子吸收光谱仪	北裕, GMA 450	15100028A102	良好	广西壮族自治区海洋环境监测中心站

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	湖南省生态环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml/瓶	
三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司 500 ml/瓶	
氨基磺酸	国药集团化学试剂有限公司 100 g/瓶	
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	安徽省生态环境监测中心
盐酸	CNW 2.5 L	
三氯化钛	麦克林 500 ml	
氨基磺酸	国药 100 g	
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	陕西省环境监测中心站
盐酸	成都市科隆化学品有限公司 500 ml/瓶	
三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司 500 ml/瓶	
氨基磺酸	国药集团化学试剂有限公司 100 g/瓶	
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	
三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	
氨基磺酸	国药集团化学试剂有限公司 100 g	

名称	生产厂家、规格	验证单位
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	辽宁省大连生态环境监测中心
盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 ml	
三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	
氨基磺酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 100 g	
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	山东省青岛生态环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	
三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	
氨基磺酸	CNW 250 g	
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	广东省东莞生态环境监测站
盐酸	广州化学试剂厂 500 ml	
三氯化钛	天津市大茂化学试剂厂 500 ml	
氨基磺酸	广州化学试剂厂 100 g	
硝酸盐氮标准溶液	环境标准样品研究所 500 mg/L	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 mL	
三氯化钛	MACKLIN (麦克林) 500 mL	
氨基磺酸	天津市光复精细化工研究所 100 g	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

8家实验室以硝酸盐氮标准溶液，配制空白加标样品测定的方法检出限和测定下限原始测试数据见表1-4~表1-11。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-2021.8.19

平行号	硝酸盐氮	
测定结果 (mg/L)	1	0.0251
	2	0.0228
	3	0.0251
	4	0.0251
	5	0.0205
	6	0.0251
	7	0.0251
平均值 (mg/L)	0.024	
标准偏差 (mg/L)	0.0018	
相对标准偏差 (%)	7.5	
加标浓度 (mg/L)	0.027	
<i>t</i> 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.006	
测定下限 (mg/L)	0.024	
注：测定结果保留 4 位小数；平均值保留 3 位小数；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。加标浓度保留 3 位小数；检出限保留 1 位有效数字，且只入不舍；测定下限保留 3 位小数。		

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位:安徽省生态环境监测中心

测试日期: 2021.8.2

平行号	硝酸盐氮	
测定结果 (mg/L)	1	0.0310
	2	0.0271
	3	0.0271
	4	0.0310
	5	0.0271
	6	0.0310
	7	0.0310
平均值 (mg/L)		0.029
标准偏差 (mg/L)		0.0019
相对标准偏差 (%)		6.6
加标浓度 (mg/L)		0.025
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.006
测定下限 (mg/L)		0.024
注: 测定结果保留 4 位小数; 平均值保留 3 位小数; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。 加标浓度保留 3 位小数; 检出限保留 1 位有效数字, 且只入不舍; 测定下限保留 3 位小数。		

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位:陕西省环境监测中心站

测试日期: 2021.7.26

平行号	硝酸盐氮	
测定结果 (mg/L)	1	0.0229
	2	0.0216
	3	0.0203
	4	0.0242
	5	0.0216
	6	0.0242
	7	0.0229
平均值 (mg/L)		0.023
标准偏差 (mg/L)		0.0014
相对标准偏差 (%)		6.1
加标浓度 (mg/L)		0.025
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.005
测定下限 (mg/L)		0.020
注: 测定结果保留 4 位小数; 平均值保留 3 位小数; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。 加标浓度保留 3 位小数; 检出限保留 1 位有效数字, 且只入不舍; 测定下限保留 3 位小数。		

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位:内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站

测试日期: 2021.7.27

平行号		硝酸盐氮
测定结果 (mg/L)	1	0.0111
	2	0.0101
	3	0.0111
	4	0.0101
	5	0.0111
	6	0.0101
	7	0.0111
平均值 (mg/L)		0.011
标准偏差 (mg/L)		0.00064
相对标准偏差 (%)		5.8
加标浓度 (mg/L)		0.010
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.003
测定下限 (mg/L)		0.012
注: 测定结果保留 4 位小数; 平均值保留 3 位小数; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。 加标浓度保留 3 位小数; 检出限保留 1 位有效数字, 且只入不舍; 测定下限保留 3 位小数。		

表 1-8 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: 2021.08

平行号		硝酸盐氮
测定结果 (mg/L)	1	0.0313
	2	0.0334
	3	0.0318
	4	0.0337
	5	0.0297
	6	0.0284
	7	0.0296
平均值 (mg/L)		0.031
标准偏差 (mg/L)		0.0020
相对标准偏差 (%)		6.4
加标浓度 (mg/L)		0.030
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.007
测定下限 (mg/L)		0.028
注: 测定结果保留 4 位小数; 平均值保留 3 位小数; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。 加标浓度保留 3 位小数; 检出限保留 1 位有效数字, 且只入不舍; 测定下限保留 3 位小数。		

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021.07.21

平行号		硝酸盐氮
测定结果 (mg/L)	1	0.0299
	2	0.0299
	3	0.0299
	4	0.0266
	5	0.0333
	6	0.0266
	7	0.0333
平均值 (mg/L)		0.030
标准偏差 (mg/L)		0.0025
相对标准偏差 (%)		8.5
加标浓度 (mg/L)		0.030
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.008
测定下限 (mg/L)		0.032
注：测定结果保留 4 位小数；平均值保留 3 位小数；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。 加标浓度保留 3 位小数；检出限保留 1 位有效数字，且只入不舍；测定下限保留 3 位小数。		

表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2021.08.03

平行号		硝酸盐氮
测定结果 (mg/L)	1	0.0272
	2	0.0233
	3	0.0233
	4	0.0262
	5	0.0243
	6	0.0243
	7	0.0272
平均值 (mg/L)		0.025
标准偏差 (mg/L)		0.0017
相对标准偏差 (%)		6.8
加标浓度 (mg/L)		0.025
<i>t</i> 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.006
测定下限 (mg/L)		0.024
注：测定结果保留 4 位小数；平均值保留 3 位小数；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。 加标浓度保留 3 位小数；检出限保留 1 位有效数字，且只入不舍；测定下限保留 3 位小数。		

表 1-11 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境测中心站

测试日期：2021.08.19

平行号		硝酸盐氮
测定结果 (mg/L)	1	0.0360
	2	0.0371
	3	0.0338
	4	0.0327
	5	0.0371
	6	0.0382
	7	0.0327
平均值 (mg/L)		0.035
标准偏差 (mg/L)		0.0023
相对标准偏差 (%)		6.4
加标浓度 (mg/L)		0.033
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.008
测定下限 (mg/L)		0.032
注：测定结果保留 4 位小数；平均值保留 3 位小数；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。加标浓度保留 3 位小数；检出限保留 1 位有效数字，且只入不舍；测定下限保留 3 位小数。		

### 1.3 有证标准物质精密度和正确度测试数据

8家实验室以标准编制组统一寄送的有证标准物质和标准样品，测定方法精密度和正确度原始数据见表1-12~表1-19。

表 1-12 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-2021.8.19

平行号		统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
		0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
测定结果 (mg/L)	1	0.025	0.910	1.96	3.57
	2	0.023	0.906	1.95	3.59
	3	0.025	0.910	1.96	3.59
	4	0.025	0.913	1.95	3.59
	5	0.025	0.917	1.95	3.59
	6	0.025	0.915	0.915	1.95
平均值 (mg/L)		0.025	0.912	1.95	3.59
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)		0.030	0.900±0.036	1.90±0.09	3.56±0.14
相对误差 (%)		/	1.3	2.8	0.70



平行号	统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
	0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
标准偏差 (mg/L)	0.00094	0.0040	0.0052	0.0084
相对标准偏差 (%)	3.8	0.43	0.26	0.23
注: (1) $\mu^a$ : 有证标准物质的标准值±不确定度。 (2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。				

表 1-13 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位: 安徽省生态环境监测中心

测试日期: 2021.8.2

平行号	统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
	0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
测定结果 (mg/L)	1	0.031	0.878	1.94
	2	0.027	0.881	1.90
	3	0.027	0.875	1.91
	4	0.031	0.875	1.92
	5	0.027	0.875	1.92
	6	0.031	0.875	1.91
平均值 (mg/L)	0.029	0.876	1.92	3.48
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)	0.030	0.900±0.036	1.90±0.09	3.56±0.14
相对误差 (%)	/	-2.7	1.1	-2.2
标准偏差 (mg/L)	0.0021	0.0023	0.012	0.011
相对标准偏差 (%)	7.4	0.26	0.62	0.32
注: (1) $\mu^a$ : 有证标准物质的标准值±不确定度。 (2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。				

表 1-14 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位: 陕西省环境监测中心站

测试日期: 2021.7.26

平行号	统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
	0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
测定结果 (mg/L)	1	0.023	0.904	1.88
	2	0.022	0.912	1.86
	3	0.020	0.894	1.88
	4	0.024	0.903	1.90
	5	0.022	0.919	1.89
	6	0.024	0.895	1.90
平均值 (mg/L)	0.022	0.904	1.88	3.65

平行号	统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
	0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)	0.030	0.900	1.90	3.56
相对误差 (%)	/	0.44	-1.1	2.5
标准偏差 (mg/L)	0.0016	0.0097	0.015	0.034
相对标准偏差 (%)	7.0	1.1	0.80	0.93
注: (1) $\mu^a$ : 有证标准物质的标准值±不确定度。 (2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。				

表 1-15 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位: 内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站

测试日期: 2021.07.27

平行号	统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3	
	0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)	
测定结果 (mg/L)	1	0.030	0.905	1.92	3.62
	2	0.029	0.907	1.89	3.56
	3	0.025	0.904	1.91	3.62
	4	0.031	0.907	1.90	3.59
	5	0.026	0.899	1.91	3.60
	6	0.029	0.909	1.92	3.56
平均值 (mg/L)	0.028	0.905	1.91	3.59	
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)	0.030	0.900±0.036	1.90±0.09	3.56±0.14	
相对误差 (%)	/	0.56	0.53	0.84	
标准偏差 (mg/L)	0.0020	0.0035	0.012	0.027	
相对标准偏差 (%)	6.9	0.39	0.63	0.75	
注: (1) $\mu^a$ : 有证标准物质的标准值±不确定度。 (2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字; 标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。					

表 1-16 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2021.08

平行号	统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3	
	0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)	
测定结果 (mg/L)	1	0.031	0.867	1.83	3.55
	2	0.033	0.883	1.83	3.59
	3	0.032	0.893	1.84	3.53
	4	0.034	0.883	1.82	3.52

平行号		统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
		0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
	5	0.030	0.881	1.82	3.58
	6	0.028	0.867	1.82	3.56
平均值 (mg/L)		0.031	0.879	1.83	3.56
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)		0.030	0.900±0.036	1.90±0.09	3.56±0.14
相对误差 (%)		/	-2.3	-3.7	0.00
标准偏差 (mg/L)		0.0021	0.010	0.0082	0.027
相对标准偏差 (%)		6.6	1.6	0.45	0.77
注：(1) $\mu^a$ ：有证标准物质的标准值±不确定度。 (2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。					

表 1-17 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26

平行号		统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
		0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
测定结果 (mg/L)	1	0.030	0.889	1.92	3.54
	2	0.030	0.897	1.90	3.57
	3	0.030	0.894	1.89	3.58
	4	0.027	0.907	1.92	3.53
	5	0.030	0.907	1.89	3.55
	6	0.027	0.892	1.90	3.58
平均值 (mg/L)		0.029	0.898	1.90	3.56
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)		0.030	0.900±0.036	1.90±0.09	3.56±0.14
相对误差 (%)		/	-0.22	0.00	0.00
标准偏差 (mg/L)		0.0017	0.0070	0.012	0.020
相对标准偏差 (%)		5.9	0.78	0.66	0.55
注：(1) $\mu^a$ ：有证标准物质的标准值±不确定度。 (2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。					

表 1-18 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：2021.08.27

平行号		统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
		0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
测定结果 (mg/L)	1	0.027	0.912	1.95	3.61
	2	0.023	0.898	1.94	3.61

平行号		统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
		0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
	3	0.023	0.904	1.95	3.59
	4	0.026	0.918	1.92	3.67
	5	0.024	0.907	1.94	3.64
	6	0.024	0.908	1.91	3.62
平均值 (mg/L)		0.025	0.908	1.94	3.62
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)		0.030	0.900±0.036	1.90±0.09	3.56±0.14
相对误差 (%)		/	0.89	2.1	1.7
标准偏差 (mg/L)		0.0016	0.0068	0.016	0.028
相对标准偏差 (%)		6.4	0.75	0.85	0.77

注：(1)  $\mu^a$ ：有证标准物质的标准值±不确定度。  
(2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。

表 1-19 有证标准物质精密度和正确度测试数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心

测试日期：2021.08.18

平行号		统一标准样品	有证标准物质 1	有证标准物质 2	有证标准物质 3
		0.030	200848 (0.900±0.036)	200850 (1.90±0.09)	200849 (3.56±0.14)
测定结果 (mg/L)	1	0.036	0.883	1.84	3.62
	2	0.037	0.876	1.86	3.63
	3	0.034	0.871	1.84	3.60
	4	0.033	0.868	1.84	3.52
	5	0.037	0.871	1.83	3.61
	6	0.038	0.864	1.82	3.50
平均值 (mg/L)		0.036	0.872	1.84	3.58
有证标准物质浓度 $\mu^a$ (mg/L)		0.030	0.900±0.036	1.90±0.09	3.56±0.14
相对误差 (%)		/	-3.1	-3.2	0.56
标准偏差 (mg/L)		0.0021	0.0066	0.013	0.055
相对标准偏差 (%)		6.0	0.76	0.71	1.5

注：(1)  $\mu^a$ ：有证标准物质的标准值±不确定度。  
(2) 相对误差一般保留 2 位有效数字。测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。

#### 1.4 实际样品方法精密度和准确度测试数据

8 家实验室以标准编制组统一寄送的实际样品，自行配制高、中、低 3 个浓度梯度的实际样品加标样进行精密度和准确度测定，地表水、地下水、海水原始数据见表 1-20~表 1-27，生活污水、工业废水原始数据见表 1-28~表 1-35。

表 1-20 实际样品精密度和准确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-2021.8.19

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.86	2.85	3.84	5.63	1.03	1.56	2.10	3.09	1.22	1.82	2.44	3.72
	2	1.81	2.84	3.80	5.72	1.02	1.57	2.08	3.08	1.22	1.82	2.44	3.73
	3	1.85	2.83	3.81	5.71	1.01	1.59	2.08	3.06	1.20	1.82	2.44	3.72
	4	1.84	2.80	3.83	5.69	1.01	1.58	2.11	3.06	1.20	1.82	2.44	3.73
	5	1.88	2.82	3.77	5.73	1.00	1.57	2.10	3.10	1.20	1.82	2.46	3.74
	6	1.86	2.82	3.85	5.70	1.01	1.56	2.09	3.09	1.19	1.82	2.45	3.74
平均值 (mg/L)		1.85	2.83	3.82	5.70	1.01	1.57	2.09	3.08	1.21	1.82	2.45	3.73
加标量 (mg/L)		/	1.0	2.0	4.0	/	0.5	1.0	2.0	/	0.6	1.2	2.5
加标回收率 (%)		/	97.6	98.3	96.2	/	112	108	104	/	102	103	101
标准偏差 (mg/L)		0.12	0.088	0.15	0.19	0.10	0.012	0.012	0.017	0.012	0.00	0.0084	0.0089
相对标准偏差 (%)		1.2	0.62	0.78	0.66	1.0	0.74	0.58	0.54	1.0	0.00	0.34	0.24

表 1-21 实际样品精密度和正确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021.8.2 /2021.8.5/2021.8.20

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.82	2.85	3.80	5.67	0.941	1.45	1.95	2.94	1.12	1.75	2.32	3.55
	2	1.82	2.85	3.77	5.75	0.941	1.46	1.95	2.93	1.13	1.76	2.34	3.56
	3	1.81	2.83	3.75	5.67	0.937	1.46	1.98	2.91	1.12	1.75	2.33	3.56
	4	1.81	2.82	3.74	5.67	0.929	1.44	1.97	2.92	1.13	1.74	2.32	3.57
	5	1.82	2.85	3.75	5.75	0.945	1.43	1.97	2.91	1.12	1.75	2.33	3.56
	6	1.82	2.84	3.74	5.75	0.941	1.47	1.95	2.91	1.12	1.74	2.32	3.57
平均值 (mg/L)		1.82	2.84	3.76	5.71	0.939	1.45	1.96	2.92	1.12	1.75	2.33	3.56
加标量 (mg/L)		/	1.00	2.00	4.00	/	0.50	1.00	2.00	/	0.60	1.20	2.50
加标回收率 (%)		/	102	97.0	97.2	/	102	102	99.0	/	105	101	97.6
标准偏差 (mg/L)		0.0047	0.012	0.021	0.040	0.0050	0.013	0.012	0.012	0.0047	0.0069	0.0075	0.0069
相对标准偏差 (%)		0.26	0.42	0.56	0.70	0.53	0.90	0.61	0.41	0.42	0.39	0.32	0.19

表 1-22 实际样品精密度和正确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2021.7.29-8.20

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.84	2.90	3.84	5.82	0.913	1.45	1.90	2.96	1.03	1.64	2.26	3.63
	2	1.82	2.87	3.77	5.74	0.916	1.46	1.93	2.97	1.01	1.59	2.21	3.47
	3	1.79	2.82	3.71	5.62	0.908	1.36	1.86	2.91	1.02	1.64	2.25	3.51
	4	1.87	2.93	3.84	5.91	0.907	1.38	1.87	2.86	1.01	1.58	2.16	3.42
	5	1.84	2.88	3.82	5.78	0.912	1.43	1.87	2.96	1.02	1.62	2.25	3.50
	6	1.82	2.86	3.73	5.67	0.908	1.38	1.90	2.95	1.01	1.57	2.10	3.39
平均值 (mg/L)		1.83	2.88	3.78	5.76	0.911	1.41	1.89	2.94	1.02	1.61	2.20	3.49
加标量 (mg/L)		/	1.0	2.0	4.0	/	0.5	1.0	2.0	/	0.6	1.2	2.5
加标回收率 (%)		/	105	97.5	98.2	/	99.8	97.9	101	/	98.3	98.3	98.8
标准偏差 (mg/L)		0.027	0.037	0.057	0.10	0.0036	0.042	0.026	0.042	0.0082	0.031	0.063	0.084
相对标准偏差 (%)		1.5	1.3	1.5	1.7	0.40	3.0	1.4	1.4	0.8	1.9	2.9	2.4

表 1-23 实际样品精密度和正确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站

测试日期：2021.7.30-8.22

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.82	2.70	3.94	5.65	0.952	1.46	1.97	2.92	1.15	1.75	2.32	3.63
	2	1.80	2.72	3.94	5.48	0.951	1.48	2.10	2.99	1.14	1.77	2.33	3.63
	3	1.82	2.72	3.94	5.51	0.948	1.47	1.94	2.95	1.13	1.79	2.32	3.63
	4	1.82	2.76	3.94	5.54	0.946	1.45	2.00	2.99	1.13	1.75	2.33	3.63
	5	1.81	2.79	3.93	5.48	0.948	1.46	2.00	2.97	1.14	1.75	2.34	3.63
	6	1.82	2.79	3.93	5.49	0.950	1.47	2.04	2.97	1.14	1.75	2.35	3.63
平均值 (mg/L)		1.81	2.75	3.94	5.52	0.949	1.46	2.01	2.96	1.14	1.76	2.33	3.63
加标量 (mg/L)		/	1.0	2.0	4.0	/	0.5	1.0	2.0	/	0.6	1.2	2.5
加标回收率 (%)		/	94.0	106	92.8	/	102	106	101	/	103	99.2	99.6
标准偏差 (mg/L)		0.0055	0.039	0.0063	0.066	0.0022	0.012	0.056	0.027	0.008	0.017	0.012	0.00
相对标准偏差 (%)		0.30	1.4	0.16	1.2	0.23	0.82	2.8	0.91	0.70	0.97	0.52	0.00



表 1-24 实际样品精密度和正确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021.08

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.73	2.82	3.89	5.46	0.899	1.36	1.67	2.87	1.01	1.71	2.37	3.74
	2	1.84	2.80	3.73	5.54	0.913	1.37	1.99	2.89	1.23	1.68	2.32	3.81
	3	1.86	2.84	3.96	5.21	0.919	1.37	1.89	2.85	1.22	1.78	2.38	3.56
	4	1.95	2.80	3.95	5.11	0.919	1.49	1.69	2.84	1.24	1.66	2.61	3.62
	5	1.81	2.80	3.83	5.23	0.902	1.29	1.75	2.87	1.18	1.82	2.57	3.67
	6	1.75	2.89	3.98	5.56	0.916	1.28	1.78	3.32	1.04	1.81	2.46	3.66
平均值 (mg/L)		1.82	2.83	3.89	5.35	0.911	1.36	1.80	2.94	1.15	1.74	2.45	3.68
加标量 (mg/L)		/	1.00	2.00	4.00	/	0.5	1.00	2.00	/	0.6	1.20	2.50
加标回收率 (%)		/	100	103	88.2	/	89.7	88.4	101	/	98.3	108	101
标准偏差 (mg/L)		0.080	0.036	0.096	0.19	0.0087	0.075	0.12	0.19	0.10	0.069	0.12	0.088
相对标准偏差 (%)		4.4	1.3	2.5	3.6	0.96	5.5	6.9	6.4	8.8	4.0	4.8	2.4

表 1-25 实际样品精密度和正确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021.07.31—08.20

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.83	2.80	3.81	5.84	0.932	1.41	1.94	2.95	1.20	1.75	2.34	3.51
	2	1.81	2.82	3.85	5.86	0.958	1.45	1.98	2.92	1.20	1.72	2.33	3.54
	3	1.81	2.84	3.76	5.80	0.961	1.41	1.94	2.91	1.21	1.72	2.34	3.50
	4	1.82	2.83	3.78	5.79	0.968	1.40	1.95	2.92	1.23	1.72	2.33	3.53
	5	1.82	2.82	3.79	5.80	0.935	1.44	1.93	2.92	1.19	1.72	2.31	3.50
	6	1.84	2.82	3.80	5.76	0.951	1.44	1.97	2.93	1.19	1.70	2.31	3.53
平均值 (mg/L)		1.82	2.82	3.80	5.81	0.951	1.42	1.95	2.92	1.20	1.72	2.33	3.52
加标量 (mg/L)		/	1.00	2.00	4.00	/	0.500	1.00	2.00	/	0.600	1.20	2.50
加标回收率 (%)		/	100	99.0	99.8	/	93.8	99.9	98.4	/	86.7	94.2	92.8
标准偏差 (mg/L)		0.011	0.012	0.028	0.033	0.013	0.019	0.018	0.013	0.014	0.015	0.012	0.016
相对标准偏差 (%)		0.59	0.43	0.74	0.57	1.4	1.3	0.91	0.43	1.1	0.85	0.54	0.45

表 1-26 实际样品精密度和正确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：21.08.07、21.07.31、21.08.20

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.81	2.78	3.75	5.72	0.941	1.43	1.88	2.83	1.22	1.77	2.37	3.69
	2	1.84	2.76	3.71	5.74	0.930	1.41	1.91	2.83	1.21	1.78	2.33	3.56
	3	1.81	2.78	3.70	5.79	0.941	1.42	1.93	2.84	1.20	1.77	2.34	3.61
	4	1.79	2.77	3.78	5.74	0.926	1.41	1.91	2.84	1.20	1.76	2.33	3.61
	5	1.84	2.80	3.77	5.82	0.937	1.41	1.93	2.87	1.20	1.78	2.32	3.57
	6	1.82	2.76	3.73	5.77	0.925	1.43	1.90	2.86	1.20	1.80	2.37	3.55
平均值 (mg/L)		1.82	2.78	3.74	5.76	0.933	1.42	1.91	2.84	1.21	1.78	2.34	3.60
加标量 (mg/L)		/	1.00	2.00	4.00	/	0.50	1.00	2.00	/	0.60	1.20	2.50
加标回收率 (%)		/	96.0	96.0	98.5	/	97.4	97.7	95.4	/	95.0	94.2	95.6
标准偏差 (mg/L)		0.019	0.015	0.032	0.037	0.0073	0.0098	0.019	0.016	0.0084	0.014	0.022	0.052
相对标准偏差 (%)		1.0	0.54	0.86	0.64	0.78	0.69	0.99	0.56	0.69	0.79	0.94	1.4

表 1-27 实际样品精密度和正确度测试数据表（地表水、地下水、海水）

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心

测试日期：21.07.30、21.08.08、21.08.19

平行号		实际样品											
		样品 1（地表水）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	1.75	2.65	3.82	6.23	0.912	1.23	1.80	2.89	1.28	1.89	2.49	3.84
	2	1.77	2.79	3.81	6.16	0.830	1.25	1.68	2.86	1.26	1.83	2.50	3.89
	3	1.77	2.85	3.81	6.16	0.849	1.27	1.80	2.84	1.30	1.85	2.50	3.78
	4	1.78	2.76	3.89	6.18	0.828	1.25	1.87	2.88	1.25	1.87	2.48	3.73
	5	1.81	2.81	3.79	6.21	0.814	1.26	1.80	2.85	1.26	1.82	2.52	3.85
	6	1.78	2.85	3.83	6.18	0.846	1.30	1.83	2.79	1.26	1.94	2.46	3.70
平均值 (mg/L)		1.78	2.79	3.83	6.19	0.850	1.26	1.80	2.85	1.27	1.87	2.49	3.80
加标量 (mg/L)		/	1.0	2.0	4.0	/	0.5	1.0	2.0	/	0.6	1.2	2.5
加标回收率 (%)		/	101	102	110	/	82.7	95.0	100	/	99.7	102	101
标准偏差 (mg/L)		0.020	0.075	0.034	0.028	0.035	0.024	0.063	0.035	0.017	0.044	0.020	0.074
相对标准偏差 (%)		1.1	2.7	0.90	0.45	4.1	1.9	3.5	1.2	1.4	2.4	0.82	2.0

表 1-28 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-2021.8.19

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）				样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.76	7.17	9.40	14.02	5.65	8.64	11.59	16.64	22.44	32.53	41.66	/
	2	4.88	7.20	9.47	13.97	5.61	8.59	11.56	16.71	22.54	32.53	42.57	/
	3	4.82	7.18	9.47	13.91	5.64	8.59	11.44	16.59	22.59	31.73	42.22	/
	4	4.79	7.15	9.45	13.99	5.61	8.59	11.50	17.31	22.44	31.73	41.92	/
	5	4.83	7.18	9.52	13.98	5.60	8.67	11.43	17.34	22.44	32.03	42.17	/
	6	4.77	7.25	9.44	13.94	5.56	8.56	11.43	17.37	22.74	32.13	42.52	/
平均值 (mg/L)		4.81	7.19	9.46	13.8	5.61	8.61	11.5	17.0	22.5	32.1	42.2	/
加标量 (mg/L)		/	2.5	5.0	10.0	/	3.0	6.0	12.0	/	10.0	20.0	/
加标回收率 (%)		/	95.2	93.0	91.6	/	100	98.0	94.8	/	95.8	98.2	/
标准偏差 (mg/L)		0.044	0.034	0.040	0.039	0.032	0.040	0.070	0.38	0.12	0.36	0.35	/
相对标准偏差 (%)		0.92	0.48	0.42	0.28	0.57	0.47	0.61	2.2	0.53	1.1	0.83	/

表 1-29 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021.8.2 /2021.8.5

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）				样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.69	7.27	9.88	14.7	5.04	8.08	11.4	17.2	23.4	33.0	44.7	/
	2	4.73	7.26	9.90	14.7	5.12	7.96	11.4	17.4	23.9	33.0	44.5	/
	3	4.74	7.24	9.88	14.6	5.20	8.20	11.4	17.4	23.9	33.8	44.3	/
	4	4.76	7.26	9.85	14.6	5.20	8.12	11.3	17.4	23.3	33.6	44.7	/
	5	4.76	7.19	9.75	14.6	5.16	8.04	11.3	17.4	23.7	33.8	44.9	/
	6	4.78	7.30	9.88	14.6	5.16	8.16	11.3	17.3	24.1	33.4	45.1	/
平均值 (mg/L)		4.74	7.25	9.86	14.6	5.15	8.09	11.4	17.4	23.7	33.4	44.7	/
加标量 (mg/L)		/	2.50	5.00	10.0	/	3.00	6.00	12.0	/	10.0	20.0	/
加标回收率 (%)		/	100	102	98.6	/	98.0	104	102	/	97.0	105	/
标准偏差 (mg/L)		0.029	0.034	0.050	0.047	0.055	0.079	0.050	0.076	0.29	0.33	0.26	/
相对标准偏差 (%)		0.61	0.47	0.51	0.32	1.1	0.98	0.44	0.67	1.2	0.99	0.58	/

表 1-30 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2021.7.29-8.6

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）				样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.68	7.11	9.52	14.4	5.10	8.00	10.9	17.6	23.1	33.9	42.9	/
	2	4.70	7.32	9.62	14.1	5.22	8.31	11.4	18.1	23.1	34.1	43.7	/
	3	4.68	7.20	9.46	14.1	5.14	8.05	11.2	17.7	23.1	33.2	44.3	/
	4	4.68	7.12	9.50	14.1	5.00	7.83	10.9	16.8	23.1	33.2	42.7	/
	5	4.69	7.26	9.53	14.1	5.16	8.29	11.0	17.9	23.1	33.0	42.0	/
	6	4.68	7.17	9.50	14.0	5.06	7.88	11.0	17.5	23.1	32.9	42.1	/
平均值 (mg/L)		4.68	7.20	9.52	14.1	5.11	8.06	11.1	17.6	23.1	33.4	43.0	/
加标量 (mg/L)		/	2.5	5	10	/	3.0	6.0	12.0	/	10.0	20.0	/
加标回收率 (%)		/	101	96.8	94.2	/	98.3	99.8	104	/	103	99.5	/
标准偏差 (mg/L)		0.0084	0.082	0.054	0.14	0.078	0.20	0.20	0.45	0.00	0.50	0.90	/
相对标准偏差 (%)		0.18	1.1	0.57	0.99	1.5	2.5	1.8	2.6	0.00	1.5	2.1	/

表 1-31 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站

测试日期：2021.7.30-8.22

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）				样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.74	7.32	9.50	14.2	5.06	7.96	10.6	16.6	22.9	32.9	42.9	/
	2	4.75	7.07	9.39	14.2	5.07	7.95	10.8	16.2	23.3	33.3	42.5	/
	3	4.85	7.13	9.39	14.3	5.08	7.90	10.9	16.4	23.0	32.6	42.7	/
	4	4.73	7.07	9.57	14.2	5.16	7.90	10.5	16.3	23.3	33.2	42.7	/
	5	4.79	7.08	9.54	14.4	5.04	7.90	10.6	16.5	23.0	32.7	42.6	/
	6	4.75	7.09	9.49	14.3	5.04	7.89	10.7	16.7	23.0	33.4	42.4	/
平均值 (mg/L)		4.77	7.13	9.48	14.3	5.08	7.92	10.7	16.4	23.1	33.0	42.6	/
加标量 (mg/L)		/	2.5	5.0	10.0	/	3.0	6.0	12.0	/	10	20	/
加标回收率 (%)		/	94.4	94.2	95.3	/	94.7	93.7	94.3	/	99.0	97.5	/
标准偏差 (mg/L)		0.045	0.097	0.075	0.089	0.045	0.030	0.15	0.19	0.17	0.33	0.18	/
相对标准偏差 (%)		0.94	1.4	0.79	0.62	0.89	0.38	1.4	1.2	0.74	1.0	0.42	/



表 1-32 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021.08

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）			样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）				
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.81	7.47	9.88	15.1	5.78	9.14	11.7	16.3	21.7	33.6	42.4	/
	2	4.81	7.52	9.89	14.0	5.72	9.08	12.3	16.8	22.4	30.4	43.7	/
	3	4.82	7.65	10.0	15.3	5.94	9.04	11.8	17.2	23.8	31.5	43.6	/
	4	4.78	7.53	9.76	15.7	5.72	9.21	12.4	17.4	22.2	32.3	43.6	/
	5	4.81	7.71	9.79	14.1	5.54	9.14	11.4	16.9	20.8	30.4	45.9	/
	6	4.82	7.54	10.2	15.6	5.76	8.23	11.8	17.5	23.5	32.1	44.5	/
平均值 (mg/L)		4.81	7.57	9.92	15.0	5.74	8.97	11.9	17.0	22.4	31.7	44.0	/
加标量 (mg/L)		/	2.50	5.00	10.0	/	3.0	6.0	12.0	/	10.0	20.0	/
加标回收率 (%)		/	110	102	102	/	108	103	93.9	/	93.2	108	/
标准偏差 (mg/L)		0.015	0.091	0.16	0.74	0.13	0.37	0.38	0.44	1.1	1.2	1.2	/
相对标准偏差 (%)		0.31	1.2	1.6	5.0	2.2	4.1	3.2	2.6	5.0	3.9	2.7	/

表 1-33 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021.07.31-08.06

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）				样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.66	7.19	9.50	14.8	5.21	8.23	11.3	17.1	23.2	32.6	41.4	/
	2	4.68	7.17	9.80	14.4	5.10	8.33	11.5	17.3	23.6	32.9	41.4	/
	3	4.68	7.19	9.81	14.5	5.14	8.16	11.5	17.2	23.7	32.5	40.8	/
	4	4.71	7.12	9.54	14.5	5.10	8.08	11.2	17.2	23.6	32.8	41.3	/
	5	4.70	7.17	9.67	14.7	5.10	8.30	11.2	17.0	24.0	32.9	40.5	/
	6	4.70	7.17	9.70	14.5	5.12	7.93	11.4	17.3	24.0	32.4	40.5	/
平均值 (mg/L)		4.69	7.17	9.67	14.6	5.13	8.17	11.4	17.2	23.7	32.7	41.0	/
加标量 (mg/L)		/	2.50	5.00	10.0	/	3.00	6.00	12.0	/	10.0	20.0	/
加标回收率 (%)		/	99.2	99.6	99.1	/	101	104	101	/	90.0	86.5	/
标准偏差 (mg/L)		0.017	0.023	0.12	0.14	0.039	0.14	0.13	0.11	0.27	0.20	0.40	/
相对标准偏差 (%)		0.36	0.33	1.2	1.0	0.77	1.7	1.1	0.62	1.2	0.60	0.97	/

表 1-34 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：21.07.30、21.08.07、21.08.06

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）				样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.81	7.36	9.65	14.2	5.34	8.18	11.3	17.0	23.1	33.4	42.5	/
	2	4.85	7.34	9.54	14.0	5.27	8.15	11.3	16.9	22.7	33.7	41.7	/
	3	4.84	7.18	9.46	14.0	5.25	8.07	11.3	16.8	22.7	32.5	41.8	/
	4	4.80	7.26	9.56	14.1	5.25	8.18	11.1	17.1	22.7	32.2	42.4	/
	5	4.80	7.26	9.50	13.6	5.29	8.17	11.1	17.1	22.6	32.5	42.4	/
	6	4.78	7.26	9.44	13.8	5.21	8.09	11.2	17.1	22.5	32.5	42.8	/
平均值 (mg/L)		4.81	7.28	9.52	14.0	5.27	8.14	11.2	17.0	22.7	32.8	42.3	/
加标量 (mg/L)		/	2.50	5.00	10	/	3.00	6.00	12	/	10.0	20.0	/
加标回收率 (%)		/	98.8	94.2	91.9	/	95.7	98.8	97.8	/	101	98.0	/
标准偏差 (mg/L)		0.027	0.065	0.076	0.22	0.044	0.048	0.098	0.13	0.20	0.60	0.43	/
相对标准偏差 (%)		0.56	0.89	0.80	1.6	0.83	0.59	0.87	0.76	0.88	1.8	1.0	/

表 1-35 实际样品精密度和正确度测试数据表（生活污水、工业废水）

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心

测试日期：21.07.30、21.08.08

平行号		实际样品											
		样品 4（生活污水）				样品 5（工业废水 1）				样品 5（工业废水 2）（榨菜废水）			
		实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）	实样含量	加标量 1 （低）	加标量 2 （中）	加标量 3 （高）
测定结果 (mg/L)	1	4.93	7.41	9.42	13.4	5.48	8.76	12.8	18.5	20.5	31.7	42.6	/
	2	4.94	7.48	9.79	13.3	5.52	8.80	12.0	18.6	21.4	32.1	43.6	/
	3	4.91	7.55	9.55	13.5	5.52	9.07	12.2	18.4	21.8	31.9	43.2	/
	4	4.41	7.37	9.64	13.1	5.73	9.05	12.8	18.6	21.9	32.1	41.9	/
	5	4.65	7.83	9.36	13.4	5.61	8.81	12.7	18.4	21.3	32.2	41.5	/
	6	5.01	7.31	9.17	13.3	5.45	8.85	12.2	18.1	22.4	32.4	42.9	/
平均值 (mg/L)		4.81	7.49	9.49	13.3	5.55	8.89	12.4	18.4	21.6	32.1	42.6	/
加标量 (mg/L)		/	2.5	5.0	10.0	/	3.0	6.0	12.0	/	10	20	/
加标回收率 (%)		/	107	93.6	85.2	/	111	115	107	/	105	105	/
标准偏差 (mg/L)		0.23	0.19	0.22	0.14	0.10	0.13	0.36	0.19	0.65	0.24	0.79	/
相对标准偏差 (%)		4.8	2.5	2.3	1.0	1.8	1.5	2.9	1.0	3.0	0.76	1.9	/

### 1.5 标准曲线测试数据

8家实验室配制标准曲线测试原始数据见附表1-36~附表1-43。

表 1-36 标准曲线数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-2021.8.19

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线 相关系数	中间点浓度 理论值 (mg/L)	中间点浓度 测定值 (mg/L)	中间点浓度 测定偏差 (%)	测试 日期
1	0.100、0.200、 0.400、0.800、 2.00、4.00	$y=0.0438x+0.00030$	0.9999	2.0	2.026	1.3	2021.07.26
2	0.100、0.200、 0.400、0.800、 2.00、4.00	$y=0.0412x+0.00050$	0.9999	2.0	2.044	2.2	2021.08.06
3	0.100、0.200、 0.400、0.800、 2.00、4.00	$y=0.0389x+0.00039$	0.9999	0.8	0.828	3.5	2021.08.10
4	0.100、0.200、 0.400、0.800、 2.00、4.00	$y=0.0441x+0.00022$	0.9999	2.0	1.942	-2.9	2021.08.19
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小数点后四位，测定偏差保留 2 位有效数字。							

表 1-37 标准曲线数据表

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021.8.2 /2021.8.5/2021.8.20

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线 相关系数	中间点浓度 理论值 (mg/L)	中间点浓度 测定值 (mg/L)	中间点浓度 测定偏差 (%)	测试 日期
1	0.250、0.500、 1.00、2.50、5.00	$y=0.0250x+0.000500$	0.9995	1.0000	0.9611	-3.9%	2021.8. 2
2	0.250、0.500、 1.00、2.50、5.00	$y=0.0254x+0.000560$	0.9995	2.5000	2.5808	3.2%	2021.8. 5
3	0.250、0.500、 1.00、2.50、5.00	$y=0.0272x+0.000950$	0.9996	1.2000	1.1792	-1.7%	2021.8. 20
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小数点后四位，测定偏差保留 2 位有效数字。							

表 1-38 标准曲线数据表

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2021.7.26-2021.8.20

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线相关系数	中间点浓度理论值 (mg/L)	中间点浓度测定值 (mg/L)	中间点浓度测定偏差 (%)	测试日期
1	0.000、0.200、0.400、1.00、2.00、4.00	$y=0.0812x+0.000728$	0.9999	0.4	0.411	2.7	2021.7.26
2	0.000、0.200、0.400、1.00、2.00、4.00	$y=0.0824x+0.000936$	0.9999	1.0	1.01	1.0	2021.7.27
3	0.000、0.200、0.400、1.00、2.00、4.00	$y=0.0872x+0.000958$	0.9999	1.0	0.998	-0.20	2021.7.29
4	0.000、0.200、0.400、1.00、2.00、4.00	$y=0.0840x+0.000222$	0.9999	0.4	0.402	0.50	2021.8.6
5	0.000、0.200、0.400、1.00、2.00、4.00	$y=0.0765x+0.00114$	0.9999	1.0	1.02	2.0	2021.8.20
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小数点后四位，测定偏差保留 2 位有效数字。							

表 1-39 标准曲线数据表

验证单位：内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站

测试日期：2021.7.27-8.22

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线相关系数	中间点浓度理论值 (mg/L)	中间点浓度测定值 (mg/L)	中间点浓度测定偏差 (%)	测试日期
1	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0945x-0.00300$	0.9999	1.25	1.26	0.80	2021.7.27
2	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0953x-0.000772$	0.9999	1.25	1.30	4.0	2021.7.30
3	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0942x-0.000362$	0.9999	1.25	1.29 1.33 1.32	5.1	2021.7.30
4	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0960x-0.00239$	0.9999	1.25	1.27 1.30	2.8	2021.8.5
5	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0953x-0.000772$	0.9999	1.25	1.30	4.0	2021.8.5
6	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0893x-0.00153$	0.9999	1.25	1.26	0.80	2021.8.5
7	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0923x-0.00187$	0.9999	1.25	1.26	0.80	2021.8.7

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线相关系数	中间点浓度理论值 (mg/L)	中间点浓度测定值 (mg/L)	中间点浓度测定偏差 (%)	测试日期
	5.00						
8	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0983x-0.00152$	0.9999	1.25	1.25 1.26	0.40	2021.8.22
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小数点后 4 位，测定偏差保留 2 位有效数字。							

表 1-40 标准曲线数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021.08

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线相关系数	中间点浓度理论值 (mg/L)	中间点浓度测定值 (mg/L)	中间点浓度测定偏差 (%)	测试日期
1	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0788x+0.00384$	0.9998	1.2500	1.2763	2.1%	2021.8.1
2	0.000、0.250、0.500、1.25、2.50、5.00	$y=0.0967x-0.00181$	0.9999	1.2500	1.2325	-1.4%	2021.8.7
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小数点后 4 位，测定偏差保留 2 位有效数字。							

表 1-41 标准曲线数据表

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-08.20

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线相关系数	中间点浓度理论值 (mg/L)	中间点浓度测定值 (mg/L)	中间点浓度测定偏差 (%)	测试日期
1	0.000、0.250、0.500、1.00、2.50、5.00	$y=0.0385x+0.001$	0.9998	1.0000	0.9930	-0.70	2021.7.26
2	0.000、0.250、0.500、1.00、2.50、5.00	$y=0.0306x+0.001$	0.9998	1.0000	0.9730	-2.7	2021.7.31
3	0.000、0.250、0.500、1.00、2.50、5.00	$y=0.0300x+0.001$	0.9998	1.0000	1.0301	3.0	2021.8.5
4	0.000、0.250、0.500、1.00、2.50、5.00	$y=0.0301x+4.90\times 10^{-4}$	0.9999	1.0000	1.0334	3.3	2021.8.6
5	0.000、0.250、0.500、1.00、2.50、5.00	$y=0.0333x-2.20\times 10^{-4}$	0.9999	1.0000	1.0240	2.4	2021.8.20
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小数点后 4 位，测定偏差保留 2 位有效数字。							

表 1-42 标准曲线数据表

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：21.07.30-08.27

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线相关系数	中间点浓度理论值 (mg/L)	中间点浓度测定值 (mg/L)	中间点浓度测定偏差 (%)	测试日期
1	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.0833x-0.000170$	0.9999	1.0000	0.9678	-3.2	2021.7.31
2	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.0854x-0.000290$	0.9999	1.0000	0.9724	-1.4	2021.7.31
3	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.102x-0.000290$	0.9999	0.5000	0.4799	-4.0	2021.8.3
4	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.0923x+0.00391$	0.9996	2.0000	1.9012	-4.9	2021.8.6
5	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.114x+0.00303$	0.9998	2.0000	1.9403	-3.0	2021.8.7
6	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.101x+0.00441$	0.9995	2.0000	1.9653	-1.7	2021.8.7
7	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.102x-0.00113$	0.9999	2.0000	1.9670	-1.6	2021.8.20
8	0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00	$y=0.115x-0.000890$	0.9999	2.0000	1.9525	-2.4	2021.8.27
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小数点后 4 位，测定偏差保留 2 位有效数字。							

表 1-43 标准曲线数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：21.08.08-21.08.19

编号	浓度点 (mg/L)	标准曲线	标准曲线相关系数	中间点浓度理论值 (mg/L)	中间点浓度测定值 (mg/L)	中间点浓度测定偏差 (%)	测试日期
1	0.000、0.250、0.500、1.00、2.50、5.00	$y = 0.09194x - 0.00211$	0.9998	2.50	2.63	4.0	2021.8.19
2	0.000、0.250、0.500、1.00、2.50、5.00	$y = 0.08981x - 0.00197$	0.9998	2.00	2.00	0.00	2021.8.08
注：（1）中间点浓度测定偏差为所有测定偏差平均值。 （2）a、b 值保留 3 位有效数字；相关系数保留小数点后 4 位；中间点浓度理论值和测定值保留小							



数点后 4 位，测定偏差保留 2 位有效数字。

## 1.6 实验室空白数据

8家实验室实验室空白数据见表1-44~表1-51。

表 1-44 实验室空白数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-2021.8.19

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0011	0.000	2021.07.26
2	0.0017	0.000	2021.08.06
3	0.0014	0.000	2021.08.10
4	0.0007	0.000	2021.08.19

表 1-45 实验室空白数据表

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021.8.2/2021.8.5/2021.8.20

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0032	0.0000	8.2
2	0.0039	0.0000	8.5
3	0.0011	0.0000	8.20

表 1-46 实验室空白数据表

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2021.7.26-2021.8.20

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0018	0.0000	2021.7.26
2	0.0019	0.0000	2021.7.27
3	0.0023	0.0000	2021.7.29
4	0.0031	0.0000	2021.8.6
5	0.0024	0.0000	2021.8.20

表 1-47 实验室空白数据表

验证单位：内蒙古自治区鄂尔多斯生态环境监测站

测试日期：2021.7.27-8.22

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0016	0.0000	2021.7.27
2	0.0013	0.0000	2021.7.30
3	0.0023	0.0000	2021.7.30

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
4	0.0019	0.0000	2021.8.5
5	0.0018	0.0000	2021.8.5
6	0.0023	0.0000	2021.8.5
7	0.0019	0.0000	2021.8.7
8	0.0019	0.0000	2021.8.22

表 1-48 实验室空白数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2021.08

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0034	0.0000	2021.8.1
2	0.0026	0.0000	2021.8.7

表 1-49 实验室空白数据表

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021.07.26-08.20

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0013	0.0000	2021.7.26
2	0.0009	0.0000	2021.7.31
3	0.0013	0.0000	2021.8.5
4	0.0009	0.0000	2021.8.6
5	0.0010	0.0000	2021.8.20

表 1-50 实验室空白数据表

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

测试日期：21.07.30-08.27

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0010	0.0000	2021.7.30
2	0.0010	0.0000	2021.7.31
3	0.0009	0.0000	2021.8.3
4	0.0010	0.0000	2021.8.6
5	0.0011	0.0000	2021.8.7
6	0.0014	0.0000	2021.8.7
7	0.0004	0.0000	2021.8.20
8	0.0005	0.0000	2021.8.27

表 1-51 实验室空白数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：21.08.08-21.08.19

编号	空白吸光度	空白值	测试日期
1	0.0005	0.0000	2021.8.19
2	0.0006	0.0000	2021.8.19
3	0.0009	0.0000	2021.8.19
4	0.0009	0.0000	2021.8.19
5	0.0006	0.0000	2021.8.18
6	0.0006	0.0000	2021.8.18
7	0.0007	0.0000	2021.8.08
8	0.0004	0.0000	2021.8.08
9	0.0000	0.0000	2021.7.30

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

8 家验证单位进行检出限的验证工作，按照方法分析条件平行测定 7 次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见表 2-1。

表 2-1 方法检出限、检出下限汇总表

实验室号	硝酸盐氮					
	加标样品测定平均值 (mg/L)	检出限计算值 (mg/L)	比值	仪器检出限 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.024	0.006	4.0	0.006	0.006	0.024
2	0.029	0.006	4.8	0.006	0.006	0.024
3	0.023	0.005	4.6	0.006	0.006	0.024
4	0.010	0.003	3.3	0.006	0.006	0.024
5	0.031	0.007	4.4	0.006	0.007	0.028
6	0.030	0.008	3.8	0.006	0.008	0.032
7	0.025	0.006	4.2	0.006	0.006	0.024
8	0.035	0.008	4.4	0.008	0.008	0.032

结论：根据 HJ 168-2020 附录 A.1.1 中对于计算出来的检出限值合理性判断要求如下：对于针对单一组分的分析方法，对于初次加标样品测定平均值与检出限比值不在 3~5 的目标化合物，应调整加标样品浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5。8 家实验室检出限测定结果均符合 HJ 168-2020 的要求。根据 HJ 168 中 6.2.1 检出限验证规定“各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”取 8 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，本方法的检出限为 0.008

mg/L，测定下限为 0.032 mg/L。

## 2.2 方法精密度汇总

8 家实验室对 3 种不同浓度的有证标准物质和地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水等 6 种实际样品进行 6 次平行测定，方法精密度测定数据汇总表为表 2-2 和表 2-3。

表 2-2 方法精密度测试数据汇总表 1

实验室号 样品类型		1	2	3	4	5	6	7	8	总平均值 (mg/L)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
		统一标准样品 (0.030)	$\bar{x}$ (mg/L)	0.025	0.029	0.022	0.028	0.031	0.029	0.025	0.036	0.028	3.8~7.4	15
$S$ (mg/L)	0.00094		0.0021	0.0016	0.0020	0.0021	0.0017	0.0016	0.0021					
RSD (%)	3.8		7.4	7.0	6.9	6.6	5.9	6.4	6.0					
有证标准物质 200848 (0.900±0.036)	$\bar{x}$ (mg/L)	0.912	0.876	0.904	0.905	0.879	0.898	0.908	0.872	0.894	0.26~1.6	1.8	0.019	0.048
	$S$ (mg/L)	0.0040	0.0023	0.0097	0.0035	0.010	0.0070	0.0068	0.0066					
	RSD (%)	0.43	0.26	1.1	0.39	1.6	0.78	0.75	0.76					
有证标准物质 200850 (1.90±0.09)	$\bar{x}$ (mg/L)	1.95	1.92	1.88	1.91	1.83	1.90	1.94	1.84	1.90	0.26~0.85	2.3	0.034	0.13
	$S$ (mg/L)	0.0052	0.012	0.015	0.012	0.0082	0.012	0.016	0.013					
	RSD (%)	0.26	0.62	0.80	0.63	0.45	0.66	0.85	0.71					
有证标准物质 200849 (3.56±0.14)	$\bar{x}$ (mg/L)	3.59	3.48	3.65	3.59	3.56	3.56	3.62	3.58	3.58	0.23~1.5	1.4	0.083	0.16
	$S$ (mg/L)	0.0084	0.011	0.034	0.027	0.027	0.020	0.028	0.055					
	RSD (%)	0.23	0.32	0.93	0.75	0.77	0.55	0.77	1.5					
地表水	$\bar{x}$ (mg/L)	1.85	1.82	1.83	1.81	1.82	1.82	1.82	1.78	1.82	0.26~4.4	1.1	0.15	0.25
	$S$ (mg/L)	0.12	0.0047	0.027	0.0055	0.080	0.011	0.019	0.020					
	RSD (%)	1.2	0.26	1.5	0.30	4.4	0.59	1.0	1.1					

样品类型		实验室号								总平均值 (mg/L)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
		1	2	3	4	5	6	7	8					
地下水	$\bar{x}$ (mg/L)	1.01	0.939	0.911	0.949	0.911	0.951	0.933	0.850	0.932	0.23~4.1	4.9	0.11	0.16
	$S$ (mg/L)	0.10	0.0050	0.0036	0.0022	0.0087	0.013	0.0073	0.035					
	RSD (%)	1.0	0.53	0.40	0.23	0.96	1.4	0.78	4.1					
海水	$\bar{x}$ (mg/L)	1.21	1.12	1.02	1.14	1.15	1.20	1.21	1.27	1.17	0.42~8.8	6.5	0.10	0.23
	$S$ (mg/L)	0.012	0.0047	0.0082	0.008	0.10	0.014	0.0084	0.017					
	RSD (%)	1.0	0.42	0.8	0.70	8.8	1.1	0.69	1.4					
生活污水	$\bar{x}$ (mg/L)	4.81	4.74	4.68	4.77	4.81	4.69	4.81	4.81	4.77	0.18~4.8	1.2	0.24	0.27
	$S$ (mg/L)	0.044	0.029	0.0084	0.045	0.015	0.017	0.027	0.23					
	RSD (%)	0.92	0.61	0.18	0.94	0.31	0.36	0.56	4.8					
工业废水 1	$\bar{x}$ (mg/L)	5.61	5.15	5.11	5.08	5.74	5.13	5.27	5.55	5.33	0.57~2.2	4.9	0.20	0.76
	$S$ (mg/L)	0.032	0.055	0.078	0.045	0.13	0.039	0.044	0.10					
	RSD (%)	0.57	1.1	1.5	0.89	2.2	0.77	0.83	1.8					
工业废水 2	$\bar{x}$ (mg/L)	22.5	23.7	23.1	23.1	22.4	23.7	22.7	21.6	22.9	0.0~5.0	3.1	1.4	2.3
	$S$ (mg/L)	0.36	0.29	0.00	0.17	1.1	0.27	0.20	0.65					
	RSD (%)	1.1	1.2	0.0	0.74	5.0	1.2	0.88	3.0					

表 2-3 方法精密度测试数据汇总表 2

样品类型	平均浓度 (mg/L)	实验室内标准偏差范围 (%)	实验室间标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
统一标准样品 (0.030 mg/L)	0.028	3.8~7.4	15	0.005	0.010
有证标准物质 200848 (0.900 mg/L±0.036 mg/L)	0.894	0.26~1.6	1.8	0.019	0.048
有证标准物质 200850 (1.90 mg/L±0.09 mg/L)	1.90	0.26~0.85	2.3	0.034	0.13
有证标准物质 200849 (3.56 mg/L±0.14 mg/L)	3.58	0.23~1.5	1.4	0.083	0.16
地表水	1.82	0.26~4.4	1.1	0.15	0.25
地下水	0.932	0.23~4.1	4.9	0.11	0.16
海水	1.17	0.42~8.8	6.5	0.10	0.23
生活污水	4.77	0.18~4.8	1.2	0.24	0.27
工业废水 1	5.33	0.57~2.2	4.9	0.20	0.76
工业废水 2	22.9	0.00~5.0	3.1	1.4	2.3

结论：8 家实验室对含硝酸盐氮浓度为 0.030 mg/L 的统一标准样品以及 (0.900±0.036) mg/L、(1.90±0.09) mg/L、(3.56±0.14) mg/L 等 3 个统一有证标准物质重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~7.4%、0.26%~1.6%、0.26%~0.85%、0.23%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、1.8%、2.3%、1.4%；重复性限分别为 0.005 mg/L、0.019 mg/L、0.034 mg/L、0.083 mg/L；再现性限分别为 0.010 mg/L、0.048 mg/L、0.13 mg/L、0.16 mg/L。

8 家实验室分别对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水 1 和工业废水 2 统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.26%~4.4%、0.23%~4.1%、0.42%~8.8%、0.18%~4.8%、0.57%~2.2%、0.0%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为 1.1%、4.9%、6.5%、1.2%、4.9%、3.1%；重复性限分别为 0.15 mg/L、0.11 mg/L、0.10 mg/L、0.24 mg/L、0.20 mg/L、1.4 mg/L；再现性限分别为 0.25 mg/L、0.16 mg/L、0.23 mg/L、0.27 mg/L、0.76

mg/L、2.3 mg/L。

### 2.3 方法正确度汇总

表 2-4~表 2-7 为 8 家实验室方法正确度汇总情况表，具体如下：

表 2-4 有证标准物质测试数据汇总表 1

实验室号	有证标准物质 1 200848 (0.900 mg/L±0.036 mg/L)		有证标准物质 2 200850 (1.90 mg/L±0.09 mg/L)		有证标准物质 3 200849 (3.56 mg/L±0.14 mg/L)	
	平均浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	平均浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	平均浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
1	0.912	1.3	1.95	2.8	3.59	0.70
2	0.876	-2.7	1.92	1.1	3.48	-2.2
3	0.904	0.44	1.88	-1.1	3.65	2.5
4	0.905	0.56	1.91	0.53	3.59	0.84
5	0.879	-2.3	1.83	-3.7	3.56	0.00
6	0.898	-0.22	1.90	0.00	3.56	0.00
7	0.908	0.89	1.94	2.1	3.62	1.7
8	0.872	-3.1	1.84	-3.2	3.58	0.56
相对误差平均值 (%)	-0.64		-0.18		0.51	
相对误差标准偏差 (%)	1.8		2.3		1.4	



表 2-5 有证标准物质测试数据汇总表 2

有证标准物质编号	相对误差范围 (%)	相对误差最终值 (%)
有证标准物质 200848 (0.900±0.036) mg/L	-3.1~1.3	-0.64±3.6
有证标准物质 200850 (1.90±0.09) mg/L	-3.7~2.8	-0.18±4.6
有证标准物质 200849 (3.56±0.14) mg/L	-2.2~2.5	0.51±2.8

结论：8 家实验室对含硝酸盐氮浓度为 0.900 mg/L±0.036 mg/L、1.90 mg/L±0.09 mg/L、3.56 mg/L±0.14 mg/L 的统一有证标准物质重复测定 6 次，相对误差范围分别为-3.1%~1.3%、-3.7%~2.8%、-2.2%~2.5%；相对误差最终值分别为-0.64%±3.6%、-0.18%±4.6%、0.51%±2.8%。

表 2-6 实际样品方法准确度测试数据汇总表 1

实验室号 样品类型	加标浓度 (mg/L)	回收率 (%)								$\bar{P}$ (%)	$S_p$ (%)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8				
地表水	1.00	97.6	102	105	94.0	100	100	96.0	101	99.5	3.5	94.0~105	99.5±7.0
	2.00	98.3	97.0	97.5	106	103	99.0	96.0	102	99.9	3.5	96.0~106	99.9±6.9
	4.00	96.2	97.2	98.2	92.8	88.2	99.8	98.5	110	97.6	6.2	88.2~110	97.6±12
地下水	0.500	112	102	99.8	102	89.7	93.8	97.4	82.7	97.4	8.9	82.7~112	97.4±18
	1.00	108	102	97.9	106	88.4	99.9	97.7	95.0	99.4	6.2	88.4~108	99.4±12
	2.00	104	99.0	101	101	101	98.4	95.4	100	100	2.5	95.4~104	100±5.0
海水	0.600	102	105	98.3	103	98.3	86.7	95.0	99.7	98.5	5.7	86.7~105	98.5±11
	1.20	103	101	98.3	99.2	108	94.2	94.2	102	100	4.6	94.2~108	100±9.2
	2.50	101	97.6	98.8	99.6	101	92.8	95.6	101	98.4	3.0	92.8~101	98.4±5.9
生活污水	2.50	95.2	100	101	94.4	110	99.2	98.8	107	101	5.4	94.4~110	101±11
	5.00	93.0	102	96.8	94.2	102	99.6	94.2	93.6	96.9	3.8	93.0~102	96.9±7.6

实验室号 样品类型	加标浓度 (mg/L)	回收率 (%)								$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8				
	10.0	91.6	98.6	94.2	95.3	102	99.1	91.9	85.2	94.7	5.3	85.2~102	94.7±11
工业废水 1	3.00	100	98.0	98.3	94.7	108	101	95.7	111	101	5.8	94.7~111	101±12
	6.00	98.0	104	99.8	93.7	103	104	98.8	115	102	6.3	93.7~115	102±13
	12.0	94.8	102	104	94.3	93.9	101	97.8	107	99.4	4.9	93.9~107	99.4±9.8
工业废水 2	10.0	95.8	97.0	103	99.0	93.2	90.0	101	105	98.0	5.0	90.0~105	98.0±10
	20.0	98.2	105	99.5	97.5	108	86.5	98.0	105	99.7	6.6	86.5~108	99.7±13

表 2-7 实际样品方法准确度测试数据汇总表 2

样品类型	实际浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地表水	1.82	1.00	94.0~105	99.5	3.5	99.5±7.0
		2.00	96.0~106	99.9	3.5	99.9±6.9
		4.00	88.2~110	97.6	6.2	97.6±12
地下水	0.932	0.500	82.7~112	97.4	8.9	97.4±18
		1.00	88.4~108	99.4	6.2	99.4±12
		2.00	95.4~104	100	2.5	100±5.0
海水	1.17	0.600	86.7~105	98.5	5.7	98.5±11
		1.20	94.2~108	100	4.6	100±9.2
		2.50	92.8~101	98.4	3.0	98.4±5.9
生活污水	4.77	2.50	94.4~110	101	5.4	101±11
		5.00	93.0~102	96.9	3.8	96.9±7.6

样品类型	实际浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
		10.0	85.2~102	94.7	5.3	94.7±11
工业废水 1	5.33	3.00	94.7~111	101	5.8	101±12
		6.00	93.7~115	102	6.3	102±13
		12.0	93.9~107	99.4	4.9	99.4±9.8
工业废水 2	22.9	10.0	90.0~105	98.0	5.0	98.0±10
		20.0	86.5~108	99.7	6.6	99.7±13

结论：8家实验室分别对硝酸盐氮平均测定浓度为 1.82 mg/L，加标浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 94.0%~105%、96.0%~106%、88.2%~110%；加标回收率最终值分别为 99.5%±7.0%、99.9%±6.9%、97.6%±12%。

8家实验室分别对硝酸盐氮平均测定浓度为 0.932 mg/L，加标浓度为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的地下水统一样品进行了重复测定 6 次：加标回收率分别为 82.7%~112%、88.4%~108%、95.4%~104%；加标回收率最终值分别为 97.4%±18%、99.4%±12%、100%±5.0%。

8家实验室分别对硝酸盐氮平均测定浓度为 1.17 mg/L，加标浓度为 0.600 mg/L、1.20 mg/L、2.50 mg/L 的海水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 86.7%~105%、94.2%~108%、92.8%~101%；加标回收率最终值分别为 98.5%±11%、100%±9.2%、98.4%±5.9%。

8家实验室分别对硝酸盐氮平均测定浓度为 4.77 mg/L，加标浓度为 2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 94.4%~110%、93.0%~102%、85.2%~102%；加标回收率最终值分别为 101%±11%、96.9%±7.6%、94.7%±11%。

8家实验室分别对硝酸盐氮平均测定浓度为 5.33 mg/L，加标浓度为 3.00 mg/L、6.00 mg/L、12.0 mg/L 的工业废水 1 统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 94.7%~111%、93.7%~115%、93.9%~107%；加标回收率最终值分别为 101%±12%、102%±13%、99.4%±9.8%。

8家实验室分别对硝酸盐氮平均测定浓度为 22.9 mg/L，加标浓度为 10.0 mg/L、20.0 mg/L 的工业废水 2 统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 90.0%~105%、86.5%~108%；加标回收率最终值分别为 98.0%±10%、99.7%±13%。

## 2.4 方法校准数据及实验室空白汇总

表 2-8 为 8 家实验室校准数据及实验室空白数据汇总情况表，具体如下：

表 2-8 校准数据及实验室空白数据汇总表

实验室号	硝酸盐氮		
	标准曲线相关系数	曲线中间点相对误差 (%)	空白吸光度
1	0.9999	-2.9~3.5	0.0007~0.0014
2	0.9995~0.9996	-3.9~3.2	0.0011~0.0039
3	0.9999	-0.20~2.7	0.0018~0.0031
4	0.9999	-0.40~5.1	0.0013~0.0023
5	0.9998~0.9999	-1.4~2.1	0.0026~0.0034
6	0.9998~0.9999	-2.7~3.3	0.0009~0.0013
7	0.9995~0.9999	-4.9~-1.4	0.0004~0.0014
8	0.9998	0.00~4.0	0.0000~0.0009

结论：8 家实验室标准曲线相关系数范围在 0.9995~0.9999，曲线中间点相对误差范围在 0.0%~5.1%。8 家实验室空白吸光度范围在 0.0000~0.0039。

## 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) 8 家实验室验证结果表明，方法检出限为 0.008 mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。对有证标准物质和实际样品进行测定，该方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为 0.005 mg/L~1.4 mg/L；实验室间再现性限为 0.010 mg/L~2.3 mg/L；对不同浓度不同基质样品进行加标测定，加标回收率最终值为 94.7%±11%~102%±13%。

(3) 从方法验证结果可以看出，该方法检出限为 0.008 mg/L，远低于我国水环境质量相关评价标准（2 mg/L~30 mg/L），所以本方法检出限满足现在及以后环保标准的要求。方法的各项特性指标能达到预期要求。