

《水质 叠氮化物的测定 分光光度法
(征求意见稿)》编制说明

《水质 叠氮化物的测定 分光光度法》

标准编制组

二〇一九年十月

项目名称：水质 叠氮化物的测定 分光光度法

项目统一编号：2016-18

承担单位：洛阳市环境监测站、黎明化工研究设计院有限责任公司

编制组主要成员：王万祥、刘睿、靳朝喜、陈军锋、郭甜甜、贺煦辰、
王剑平、王洋、梁亚洁、刘晨

标准所技术管理负责人：张虞

环境监测司项目负责人：李江

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	叠氮化物简介.....	3
2.2	叠氮化物的危害.....	5
2.3	相关环保标准和环保工作的需要.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	7
3.2	国内外相关分析方法研究.....	8
3.3	本方法与国内外相关标准的联系与区别.....	9
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	11
4.1	标准制订的基本原则.....	11
4.2	标准制订的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	方法原理.....	12
5.3	试剂和材料.....	13
5.4	仪器和设备.....	15
5.5	样品.....	15
5.6	分析步骤.....	23
6	方法验证.....	39
6.1	方法验证方案.....	39
6.2	方法验证过程.....	40
6.3	方法验证结论.....	41
7	与开题报告的差异说明.....	42
8	参考文献.....	42
附	方法验证报告.....	44

《水质 叠氮化物的测定 分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为进一步完善国家环境保护标准体系，原环境保护部办公厅公布了《关于开展 2016 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633 号），下达了《水质 叠氮化物的测定 比色法》标准制订计划，洛阳市环境监测站为本项目的承担单位，项目统一编号为 2016-18。根据工作需要，签订计划任务书时增加黎明化工研究设计院有限责任公司为本项目的协作单位。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2016 年 4 月，洛阳市环境监测站接到任务后，立即成立了《水质 叠氮化物的测定 比色法》标准编制组，并根据需要对组内成员进行分工。成员为多年从事水质监测的专业技术人员，参与过环境保护标准制修订编制和实验室验证工作，具备完成该标准编制的能力。

1.2.2 查询相关标准和文献，确定初步工作方案和技术路线

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（原国家环境保护总局公告 2006 年第 41 号）和《国家环境保护标准制修订项目计划管理办法》（环办〔2010〕86 号）的相关规定，标准编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求开展了广泛而深入的调查和研究，经对比、筛选后确定了初步工作方案和标准制订技术路线。根据确定的初步工作方案和技术路线，同时参考我国职业卫生标准《工作场所空气中有毒物质的测定 无机含氮化合物》（GBZ/T 160.29-2004）中第 6 部分：叠氮酸和叠氮化物的三氯化铁分光光度法、《国家排放污染物标准编制说明和分析方法（2）》（原城乡建设环境保护部环保局标准处，1984 年）中叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅和 D.S 共晶工业废水监测分析方法：叠氮根的定性鉴定两个测定方法，标准编制组初步开展了实验条件研究，根据实验结果，完善了工作方案和标准制订技术路线。

1.2.3 召开专家咨询论证会

2016 年 11 月，标准编制组邀请中国船舶重工集团公司第七二五研究所、黎明化工研究设计院有限责任公司、河南省环境监测中心、河南师范大学、洛阳理工学院共 6 名化工、分析测试、标准研究方面的专家在洛阳市环境监测站召开了关于本标准制定的专家咨询论证会，对工作方案和标准制订技术路线进行深入探讨。专家们提出的主要意见和建议有：

- （1）建议将方法名称更改为《水质 叠氮化物的测定 分光光度法》更为合适；
- （2）对标准方法适用于测定的水质类别、适用于测定叠氮化物的种类作出准确界定；

(3) 该测定方法的干扰物可从文献资料、测定特征污染企业废水和实验室内加标实验相结合的方法予以确定，并研究消除干扰的方法；

(4) 对复杂基质的样品（如颜色较深、干扰物较难去除），应采取合适的样品预处理方法，可考虑对样品进行蒸馏预处理，使叠氮化物以叠氮酸的形式蒸馏出来，用吸收液吸收后进行测定，可消除大多数干扰物，但要注意回收率是否符合要求；

(5) 显色剂的选择要合适；

(6) 显色反应要考察 pH 值、温度、显色剂加入量、时间等因素的影响；

(7) 检出限、测定下限要满足我国现行的污染物排放控制标准要求，方法的精密度、准确度要符合相关要求；

(8) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求进一步开展实验，编制开题报告、验证方案和标准草案。

根据专家咨询论证会上各位专家提出的意见和建议，标准编制组对工作方案和标准制订技术路线进行了优化调整，完成了方法实验研究、开题报告编制、标准文本草案编制。

1.2.4 开题论证、确定标准制订的技术路线和制订原则

2017 年 2 月，原环境保护部环境监测司在北京组织召开了开题论证会。专家们提出的主要意见和建议有：

(1) 标准名称改为《水质 叠氮化物的测定 分光光度法》；

(2) 在编制说明中进一步补充说明叠氮化物的理化性质以及实验中应注意的安全环节；在方法研究中进一步补充干扰消除和影响实验；补充完善实际样品的保存条件和时间；

(3) 方法验证选择有代表性的实际样品（地表水、生活污水、工业废水等）；

(4) 通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标；

(5) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

标准编制组按照与会专家的意见和建议，确定了标准制订的技术路线，明确了术语和定义、删除了对全程空白要求、补充了前处理实验的原始数据、补充了对能测定出目标化合物的实际样品的实验。

1.2.5 开展实验研究工作、组织方法验证

2017 年 3 月至 11 月，标准编制组按照开题论证专家意见，对预处理条件、仪器分析条件、样品保存条件进行了优化实验，确定了实验室内方法准确度、精密度及检出限，并完善了方法标准草案和编制说明。2017 年 8 月至 11 月，组织了 6 家实验室进行了方法验证。

1.2.6 召开征求意见稿专家研讨会

2018 年 3 月，标准编制组组织在北京召开了标准征求意见稿专家研讨会，专家们提出的主要意见和建议有：

(1) 补充样品前处理方法相关条件的数据，考虑将样品完全蒸馏出的方式；

(2) 编制说明中明确工业废水的来源，补充质量控制要求中相关的数据支持，明确干

扰实验中重金属干扰离子的种类及氨基磺酸铵消除 NO_2^- 的对应质量关系；

(3) 对标准文本中叠氮化物的定义、方法原理等按要求重新进行文字编辑，补充显色反应方程式，结果计算中明确 A_0 的定义；

(4) 明确样品保存的温度范围。

会后，标准编制组根据专家意见，对蒸馏的影响条件进行了补充实验，明确了工业废水的来源，补充了质量控制要求中相关的数据支持，明确了干扰实验中重金属干扰离子的种类及氨基磺酸铵消除 NO_2^- 的对应质量关系。对标准文本中叠氮化物的定义、方法原理等按要求重新进行了文字编辑，在结果计算中明确了 A_0 的定义，明确了样品保存的温度范围。完善了标准文本征求意见稿和编制说明征求意见稿。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2018年8月28日，环境监测司在北京组织召开了征求意见稿技术审查会，审查会专家组通过质询、讨论，认为本标准承担单位提供的材料齐全、内容较完整；对国内外方法标准及文献进行了较充分的调研；标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善，可公开征求意见。同时提出修改意见和建议，主要有：

(1) 编制说明中补充叠氮化物的毒性和理化性质；补充高浓度点样品的蒸馏条件实验数据；补充低浓度样品保存实验数据；进一步确认 CN^- 、 SCN^- 的干扰结果；

(2) 根据补充实验，在标准文本中完善蒸馏条件、样品保存时间、干扰和消除的表述；增加防爆的注意事项；完善计算公式；核实精密度再现性限的数据；

(3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)对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，进行了补充实验，进一步完善了标准文本征求意见稿和编制说明征求意见稿。

2 标准制订的必要性分析

2.1 叠氮化物简介

叠氮化物 (azides)，是叠氮酸 (HN_3) 的衍生物，根据 Panling 的经典电负性概念^[1]，叠氮基团的电负性是 2.95 和 3.18^[2]，与氯的电负性 3.0 相接近，因此早期的叠氮化物的分类都是以传统的类卤化物的概念，根据电离度来划分叠氮化物。随着近代科学技术的发展，为了表明叠氮化物的结构与性能之间的关系，采用按化学键结构不同来定义叠氮化物，把叠氮化物化分为：离子叠氮化物、重金属叠氮化物、共价键叠氮化物和叠氮配位化合物等^[3]。随着测定晶体结构的物理方法迅速发展，根据分子轨道理论，通过实验，将叠氮化物分为两类^[3]：一类是具有对称性叠氮基团在某种程度上有离子结合的无机叠氮化物组，即含有叠氮根离子 (N_3^-) 的化合物；另一类是具有共价键的有机叠氮化物组，即含有叠氮基 ($-\text{N}_3$) 高能活性官能团的化合物。

总之，叠氮化物通式为 $\text{R}(\text{N}_3)_x$ ，R 表示几乎所有的金属原子、氢原子、卤素原子、铵基及有机基团 (如烷基、芳基、脂烃基、酰基、磺酰基等)，常见的无机叠氮化物有：叠氮化钠 (NaN_3)、叠氮化铅 ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$)、叠氮酸 (HN_3) 等，常见的有机叠氮化物有：叠氮苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$)、

三甲硅基叠氮 (TMSA)、二苯基磷酰基叠氮 (DPPA)、叠氮乙酸乙酯 (AAE)、叠氮化四丁基铵 (TBAA)等。常见典型叠氮化物理化性质见表 1、表 2。

表1 常见典型无机叠氮化合物理化性质^[4]

中文名称	叠氮化钠	叠氮化铅	叠氮酸 (叠氮化氢)
英文名称	Sodium azide	lead azide	Hydragoic acid
分子式	NaN ₃	Pb(N ₃) ₂	HN ₃
CAS 号	26628-22-8	13424-46-9	7782-79-8
分子量	65.01	291.26	43.03
密度	1.846	4.8	1.126 (0℃)
熔点	275℃	-	-80℃
沸点	300℃	-	35.8℃
闪点	300℃	320-360℃	-
性状	无色六方晶体	白色晶体	无色有刺激性气味的液体或气体
安全性	有剧毒	极易爆炸, 有剧毒。	易爆、高毒, 引爆剂。
溶解性	溶于水和液氨, 微溶于乙醇, 不溶于乙醚。	微溶于水, 几乎不溶于乙醇。	易溶于水, 混溶于乙醇。
化学性质	在约 300℃时分解, 用于制备叠氮化铅和药物等。	敏感度较雷汞小, 但起爆能力则较大, 对特屈儿的极限起爆药量为 0.030 g。易于铜作用生成非常敏感的叠氮化铜。对铝不起作用。通常与其他起爆药或炸药合装于雷管中使用, 以保证顺利发火或提高雷管威力。	对热十分稳定, 但受撞击就爆炸, 在水溶液中是稳定的, 在水中略有电离, 酸性类似于醋酸, $K_a=1.9 \times 10^{-5}$, 是种弱酸。稀溶液几乎不分解, 但受到撞击立即发生爆炸性分解为氮气和氢气。叠氮酸的正盐稳定, 但重金属盐受撞击时仍爆炸, 产生氮气。其碱金属、碱土金属盐加热只分解不爆炸。其锂盐加热生成氮化锂。

无机叠氮化物大多数是水溶性的, 重金属盐叠氮化物具有高爆性, 碱盐叠氮化物一般无爆炸性, 其中叠氮化钠用途最广, 遇水分解, 释放出水解产物叠氮酸, 是生产起爆剂和其它叠氮化物的原料^[5], 如合成甲基巯基四唑、四唑乙酸、5-巯基-1H-1-甲磺酸二钠盐、头孢替胺侧链、叠氮酸、起爆药叠氮铅和高纯钠等。此外, 叠氮化钠还广泛用于汽车的安全气囊、自动血球计数仪、防腐及农用杀虫、杀菌剂等^[6]。

表2 常见典型无机叠氮化合物理化性质

中文名称	叠氮苯	叠氮乙酸乙酯	二苯基磷酰基叠氮
英文名称	Phenyl azide	Ethyl azidoacetate	Diphenyl phosphoryl azide
分子式	C ₆ H ₅ N ₃	C ₄ H ₇ N ₃ O ₂	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ O ₃ P
CAS 号	622-37-7	637-81-0	26386-88-9
分子量	119.12	129.12	275.20
密度	1.086	1.127	1.277
沸点	73.5℃	44℃~46℃	157℃
闪点	-12℃	25	112℃
性状	浅黄色油状液体，具芳香族胺气味。	无色或淡黄色油状液体	无色或淡黄色液体
安全性	易挥发，在挤压或与浓硫酸作用时易爆炸，具有较高的化学活性。	加热、震动易爆炸，有毒。	对水有危害的，勿排入周围环境。
溶解性	溶于乙醇、乙醚，不溶于水。	能溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂，微溶于水。	不溶于水，溶于大多数常规有机溶剂。
化学性质	与水合肼反应生成苯、氨和氮气。与钠汞齐及乙醇作用生成氢化偶氮苯。可用苯肼与亚硝酸在 0~10℃ 反应制得。用作有机合成试剂。用以合成异氰酸苯酯(与一氧化碳反应)等，是医药中间体、材料中间体。	可用一氯乙酸乙酯与叠氮化钠反应制得。用作有机合成试剂。	遇光和接触湿气发生颜色变化和分解。化学性质活泼，作为叠氮化钠的替代物，在有机合成、医药合成及肽类化合物合成方面有广泛应用。用于四苯吡啶-钴催化的烯烃的氮丙啶化，也用作制备大环内酰胺和醛糖还原酶抑制剂的激活剂，也是重要的有机磷试剂。

有机叠氮化物自 1864 年首次被合成以来，已经有 150 多年的历史，通常具有以下两个特征：可以画出共振结构式，可以“稳定”存在；同时具有亲核性与亲电性两种性质。近年来在化学生物学、点击化学、荧光标记、功能材料、临床医学等领域发挥了重要的作用。主要是通过含不饱和键及某些极性键的底物与能提供叠氮基的前体（最常用的是叠氮化钠）发生加成或亲核取代反应获得^[7]。烷基、芳基等有机叠氮化物在室温下较稳定，但见光、受热和震撞可分解释放出叠氮酸^[8]。

2.2 叠氮化物的危害

Klelnbofs^[9]认为，叠氮化合物的细胞毒性与氰化物相似，抑制细胞色素氧化酶，并能使体内氧合血红蛋白形成受阻，可导致磷酸化及细胞呼吸异常，如吸入、口服或经皮肤吸收，可引起中毒死亡。

叠氮化物还可释放出叠氮酸气体，叠氮酸属剧毒物质^[10]，吸入后会出现眩晕、虚弱无力、视觉模糊、呼吸困难、昏厥、血压降低、心动过缓等症状^[11]，大量或长期吸入会造成

中枢神经损害^{[12]-[13]}及具有强致突变作用^[14]。

马宝珊等^[15]的实验结果表明表明：在叠氮酸急性中毒实验中，高浓度下动物出现明显的刺激和中枢神经系统症状及肺充血、水肿、出血等病理改变，可见到过氧化氢酶的抑制及血压下降。大鼠吸入 4 小时 LC_{50} 为 194.9 mg/m^3 ，出现四肢无力，后肢瘫痪及呼吸衰减，阵挛性惊厥，最后呼吸衰竭死亡。在亚慢性吸入毒性实验中，高浓度组（ 25 mg/m^3 ）可见刺激症状，谷丙转氨酶明显升高，肝脏脏体比增大，肝、肺有病理组织学改变；低浓度组（ 5 mg/m^3 ）未见有意义的改变。

吕伯钦等^[16]对 31 名起爆药三硝基间苯二酚与叠氮化铅共沉淀结晶(D.S 共晶)作业工人进行了临床检查及研究，提出生产场所叠氮酸和叠氮化钠最高容许浓度分别为 0.2 mg/m^3 和 0.3 mg/m^3 。

美国政府工业医师协会^[17]对 30 名高血压患者，每天口服叠氮化钠 $0.6 \text{ mg} \sim 3.9 \text{ mg}$ 进行治疗，血压下降，有一例过性头沉，将剂量降低时，无脏器损害。

因此，必须严格控制叠氮化物的排放，防止造成环境污染和对动物及人体的伤害。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006-2020 年）》中明确指出“改善生态与环境是事关经济社会可持续发展和人民生活质量提高的重大问题”。环境监测是环境保护工作的基础，环境监测数据是制定环境标准、编制法规、评定效益、对环境进行综合整治、实行宏观调控和管理的重要依据。

通过检索美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）及国际标准化组织（ISO）相关标准，未检索到关于水和废水中叠氮化物的环境质量标准和排放控制标准。我国 2002 年颁布的《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）规定了火工药剂生产企业水污染物中叠氮化物的日均排放浓度，见表 3。

表3 火工药剂生产企业水污染物中叠氮化物的日均排放浓度限值

产品名称	污染物最高允许日排放浓度（mg/L） 叠氮化钠（以 N_3^- 计）
叠氮化铅	5.0
D.S 共沉淀起爆药	5.0
K.D 复盐起爆药	5.0
叠氮化钠	3.0

《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）中规定水污染物中叠氮化物的测定方法为限量比色法（方法来源于原城乡建设环境保护部环保局标准处 1984 年编制的《国家排放污染物标准编制说明和分析方法（2）》第 204-205 页中叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅和 D.S 共晶工业废水监测分析方法“叠氮根的定性鉴定”），方法原理为：在酸性介质中，叠氮根与三价铁盐能生成红色络合物，利用其红色的生成进行叠氮根的定性鉴别。

试样溶液所显现的红色，不超过标准溶液所显现的红色，即判定为该样品未超出浓度限值。该方法虽然操作简单，但仅能定性判断该样品是否超出浓度限值，而不能对样品中叠氮化钠（叠氮根）的浓度作出准确的定量，制约了环境管理和决策，因此迫切需要建立一种操作简便、灵敏度高、重现性好的监测分析方法用来定性和定量测定水质中叠氮化物（叠氮根）的含量，以满足我国环境保护工作的需要。

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标准分析方法研究

通过检索国内、美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）及国际标准化组织（ISO）相关资料，发现：国内水污染物中叠氮化物的测定方法为限量比色法，国际上还没有水中叠氮化物的测定的标准方法；我国卫生部及美国劳工部发布有工作场所空气中叠氮化物的标准分析方法；我国质量监督检验检疫总局发布的《工业叠氮化钠》（GB 26754-2011）、《叠氮化铅·三硝基间苯二酚共沉淀起爆药》（GB/T 14494-1993）及美国军方发布的《工业叠氮化钠》标准中有涉及工业叠氮化钠、叠氮化铅的检验方法。见表 4。

表4 叠氮化物国内及国际标准分析方法

方法来源	标准名称	分析方法	适用范围	备注
中华人民共和国原城乡建设环境保护部	《国家排放污染物标准编制说明和分析方法（2）》 叠氮根的定性鉴定	限量比色法	工业废水	定性鉴定 样品中叠氮根是否大于 0.5 mg/L
中华人民共和国原卫生部	《工作场所空气有毒物质测定 无机含氮化合物》 （GBZ/T 160.29-2004）第六部分：叠氮酸和叠氮化物的三氯化铁分光光度法	分光光度法	工作场所空气	检出限：叠氮酸0.4 mg/L 叠氮化钠0.6 mg/L； 最低检出浓度：叠氮酸0.08 mg/m ³ 叠氮化钠0.12 mg/m ³ （10 L样品） 测定范围：叠氮酸0.4 mg/L~12 mg/L 叠氮化钠0.6 mg/L~12 mg/L
美国劳工部职业安全与卫生管理局（OSHA）	ID-211 Sodium Azide and Hydrazoic Acid in Workplace Atmospheres	离子色谱法	工作场所空气	检出限：叠氮酸0.001×10 ⁻⁶ mol/mol 叠氮化钠0.003 mg/m ³ （5 L样品） 检测下限：叠氮酸0.004×10 ⁻⁶ mol/mol 叠氮化钠0.011 mg/m ³ （5 L样品）
中华人民共和国质量监督检验检疫总局	《工业叠氮化钠》 （GB 26754-2011）	滴定法 碘量法	工业叠氮化钠含量的检验	合格品：叠氮化钠质量分数≥98% 一等品：叠氮化钠质量分数≥98.5% 优等品：叠氮化钠质量分数≥99%
中华人民共和国国家技术监督局	《叠氮化铅·三硝基间苯二酚共沉淀起爆药》 （GB/T 14494-93）	滴定法	D.S共沉淀起爆药中叠氮化铅含量的测定	合格品：叠氮化铅含量≥60% 一等品：叠氮化铅含量≥60%

3.2 国内外相关分析方法研究

国内外文献中关于水中叠氮化物的分析方法主要有可见光分光光度法、紫外分光光度法、薄层-紫外法、离子色谱法和液相色谱法等，方法原理和特性比较见表5。

表5 国内外文献关于水中叠氮化物分析方法的比较

方法	原理	特点	方法检出限/测定范围
可见光分光光度法	用三氯化铁检查含有 N_3^- 离子的溶液，可产生鲜明的血红色，光度法定量 ^[18] 。	此反应非常灵敏。但三氯化铁不稳定，定量效果不好。	/
	在蒸馏瓶中将含叠氮根的溶液酸化，释放出叠氮酸气体，用硝酸铁溶液作为吸收液， Fe^{3+} 与 N_3^- 结合的生成物显血红色，进行定量测定 ^[19] 。	该方法要求在温度 $25 \pm 1^\circ C$ 下进行，温度要求严格，操作上有一定的难度，且检出限较高。	测定范围： 10 mg/L~80 mg/L
	在pH值为2.2的条件下，直接用高氯酸铁测定叠氮根 ^[20] 。	对pH值要求严格。当pH值大于3时，会形成水合氧化铁，被测溶液变浑浊而无法比色。由于显色过程中叠氮酸挥发，显色会逐步衰减，必须及时测定，且检出限较高。	测定范围： 5 mg/L~100 mg/L
	N_3^- 以叠氮酸气体的形式从溶液中蒸馏出来，用碱液吸收后与硝酸铜反应，在375nm波长处测定 $[CuN_3]^+$ 的吸光度 ^[21] 。	该方法实验装置较为复杂，不易于推广。	测定范围： 3.6 mg/L~23 mg/L
	在pH值为5的 CH_3COONH_4 - CH_3COOH 缓冲液存在下， N_3^- 与五氰基络铁化钠显色30 min，测定吸光度 ^[22] 。	该方法要求pH值在4.5~6，且测定范围浓度过低，不适于浓度高的水样。	测定范围： 0.42 mg/L~4.2 mg/L
	以叠氮化钠和六硝酸铈铵反应，通过测反应前后六硝酸铈铵的吸光度变化来确定 N_3^- 的含量 ^[23] 。	要求温度控制在 $23.0 \pm 0.6^\circ C$ 才能使分析精确度达到 $\pm 0.3\%$ ，温度要求苛刻，操作难度大。	
紫外分光光度法	在缓冲溶液 KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 介质中，有N-氯代十六烷基吡啶存在时， N_3^- 与 CS_2 反应产物 $CS_2N_3^-$ 在321 nm波长处有吸收峰 ^[24] 。	二硫化碳法操作简单、抗干扰能力强，但是二硫化碳有一定毒性，应避免采用，且线性范围较小。	测定范围： 0.5 mg/L~6.0 mg/L
薄层-紫外分光光度法	采用薄层-紫外分光光度法测定了混合物中叠氮化合物4-叠氮基-2,3,5,6-四氟苯甲酸(AFBA)的含量 ^[25] 。	方法简单，回收率较高，重现性好。但主要研究的是具有光敏性的叠氮化物，有一定的局限性。	测定范围： 2.69 mg/L~16.6 mg/L
离子色谱法	样品经onPacTAC-UPL1预浓缩富集进样，最后用电导检测器检测，外标法定量 ^[26] 。	方法选择性好、灵敏、快速、简便，但对于仪器条件要求较高，不易推广。	检出限：0.002 mg/L
	采用离子色谱法直接分析工业废水中	该方法快速、简便，但是测	线性范围：

方法	原理	特点	方法检出限/测定范围
	叠氮化物 ^[27] 。	定范围浓度太小。	0.01 mg/L~1 mg/L
高效液相色谱法	用柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液萃取粘剂样品，经浓缩后用3,5-二硝基苯甲酰氯在弱酸性条件下进行紫外衍生，对生成物用反相高效液相色谱法分离，使用紫外检测器在254 nm下进行检测 ^[28] 。	该方法用于固体或固液混合样品中的叠氮化物，柱前衍生的方法操作性较为复杂。	检出限：2 ng

色谱法（离子色谱法、液相色谱法）测定水中叠氮化物优点是检出限及最低检出浓度较低，但对仪器性能要求较高，且大部分需要较为复杂的前处理，操作不够简便，不利于推广。

分光光度法使用较广泛，仪器普及率高，操作简单，技术基础好，易于推广。目前国内外叠氮化物的测定方法研究大多采用分光光度法。

3.3 本方法与国内外相关标准的联系与区别

未查询到国外关于使用分光光度法测定叠氮化物的标准，本方法与国内相关标准的联系与区别见表6。

表6 本方法与国内相关标准的联系与区别

项目	本方法	《国家排放污染物标准编制说明和分析方法(2)》(1984年)	《工作场所空气有毒物质测定 无机含氮化合物》(GBZ/T 160.29-2004)
方法名称	高氯酸铁分光光度法	高氯酸铁限量比色法	三氯化铁分光光度法
适用范围	地表水、地下水、生活污水和工业废水中叠氮化物的测定	工业废水中叠氮根的定性鉴定	工作场所空气中叠氮酸和叠氮化物的测定
方法原理	样品中叠氮化物在酸性介质中，加热转化为叠氮酸，随水蒸气馏出，经氢氧化钠溶液吸收后，叠氮根离子与三价铁离子反应可生成棕红色络合物，在 454 nm 处测定其吸光度。在一定浓度范围内，其吸光度与叠氮根离子含量成正比。	在酸性介质中，叠氮根与三价铁盐能生成红色络合物，利用其红色的生成进行叠氮根的定性鉴别。	空气中的叠氮酸或叠氮化物用氢氧化钾溶液采集，与三价铁反应生成红色络合物，在 454 nm 波长下测量吸光度，进行测定。
样品采集与保存	样品采集后，加入适量氢氧化钠调节样品 pH 值至 9~11，室温下避光保存，7 天内分析完毕。	采样后立即调至中性，同时进行鉴定。	用装有 10 ml 氢氧化钾吸收液的多孔玻板吸收管采集空气样品。采样后，立即封闭吸收管进出气口，置于清洁的容器内运输和保存，样品尽量在当天测定。
干扰及消除	经加热蒸馏对样品进行前处理，可有效消除色度、重金属离子、亚硝酸根离子等对样品测定的影响，未	对于 D.S 共晶废水，当硝基酚含量较高时，应在标准管中加入三硝	二氧化氮可使溶液褪色，加入 25 mg 氨基磺酸铵可消除 1 mg 二氧化氮的干扰。

项目	本方法	《国家排放污染物标准编制说明和分析方法(2)》(1984年)	《工作场所空气有毒物质测定 无机含氮化合物》(GBZ/T 160.29-2004)
	发现明显干扰物影响测定。	基间苯二酚溶液,使其浓度与试样比色管中硝基酚浓度基本相同,然后再进行比色鉴定。	
样品前处理	取 150 ml 样品于 500 ml 蒸馏烧瓶中,放入数粒玻璃珠,将馏出液导管插入盛有 10 ml 氢氧化钠吸收液的 100 ml 比色管中,加热前加入 1.0 mol/L 的盐酸溶液 2 ml,迅速盖紧瓶盖,缓慢加热,馏出液接近 100 ml 时停止加热,用实验用水冲洗冷凝管内壁及馏出液导管,定容至 100 ml。	取约 100 ml 水样于 250 ml 烧杯中,用氢氧化铵或硫酸调整 pH 值到 6 左右,此时若有沉淀或浑浊生成,应过滤分离。	用采过样的吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次,取出 5.0 ml 于具塞比色管中,供测定。若浓度超过测定范围,用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
检出限及测定范围	方法检出限为 0.08 mg/L,测定下限为 0.32 mg/L	定性鉴定样品中叠氮根是否大于 0.5 mg/L	检出限:叠氮酸0.4 mg/L,叠氮化钠0.6 mg/L;最低检出浓度:叠氮酸0.08 mg/m ³ ,叠氮化钠0.12 mg/m ³ ;测定范围:叠氮酸0.4~12 mg/L,叠氮化钠0.6~12 mg/L。
校准曲线	取 6 只具塞比色管,分别加入 0、0.05、0.20、0.50、1.00、1.50 ml 叠氮化钠标准使用液,用浓度为 40 mg/L 的氢氧化钠溶液定容至 10.0 ml,配成含 N ₃ ⁻ 质量浓度分别为 0 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L 的标准系列溶液。向各比色管中加入浓度为 50 g/L 的高氯酸铁溶液 0.5 ml,摇匀。在 454 nm 波长处,用 10 mm 比色皿,以实验用水为参比,测量各标准系列溶液的吸光度,20 min 内测定完毕。用 N ₃ ⁻ 质量浓度(mg/L)与对应的扣除试剂空白(零浓度)的吸光度建立标准曲线。	在比色管中加入 N ₃ ⁻ 浓度为 50 mg/L 的叠氮化钠标准溶液,用水稀释至 25 ml,再加入加入 1 ml 浓度为 6.3 g/L 的高氯酸铁溶液,摇匀。	取7只具塞比色管,分别加入 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20 ml N ₃ ⁻ 标准溶液,各加吸收液至 5.0 ml,配成 0.00、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0、120.0 μgN ₃ ⁻ 的标准系列。向各标准管加入浓度为 50 g/L 的氨基磺酸铵溶液 0.5 ml,摇匀;加浓度为 50 g/L 的三氯化铁溶液 0.5 ml,摇匀;在 454 nm 波长下测量吸光度,以吸光度对应的 N ₃ ⁻ 含量(μg)绘制标准曲线。
样品测定	样品和空白试样经过蒸馏处理,取 10.0 ml 馏出液,按测定标准系列的操作步骤进行测定。	取 25 ml 溶液与比色管中,加入 1 ml 浓度为 1 g/L 的高氯酸铁溶液,摇匀。	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。
样品含量计算	从校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 N ₃ ⁻ 的浓度(mg/L)。	试样溶液所显现的红色不应超过标准溶液所显现的红色。	样品的吸光度减去空白对照的吸光度后,由标准曲线计算得 N ₃ ⁻ 的含量(μg)。

项目	本方法	《国家排放污染物标准编制说明和分析方法(2)》(1984年)	《工作场所空气有毒物质测定 无机含氮化合物》(GBZ/T 160.29-2004)
结果表示	测定结果以叠氮根(N ₃ ⁻)计,单位mg/L。当测定结果小于1.00 mg/L时,保留小数点后两位;当测定结果大于等于1.00 mg/L时,保留三位有效数字。	样品中叠氮根浓度是否大于0.5 mg/L	以叠氮酸或叠氮化钠计,单位mg/m ³ 。由N ₃ ⁻ 换算成叠氮酸的系数为1.024,换算成叠氮化钠为1.548。
警告	实验中使用的标准物质为剧毒试剂、具有爆炸性,盐酸具有强挥发性和腐蚀性,高氯酸铁具有强氧化性和腐蚀性。试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行,操作时应按要求佩戴防护器具,避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。	无	无
废物处理	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。	无	无

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)、《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(原国家环境保护总局公告2006年第41号)、《标准化工作导则》(GB/T1.1-2000)、《标准编写规则第4部分:化学分析方法》(GB/T20001.4-2001)及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)的要求,参考国内外已使用的较成熟的同类标准及文献。标准制修订的基本原则如下:

- (1) 方法检出限和测定范围满足《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》(GB 14470.2-2012)的限值要求。
- (2) 方法准确可靠,能够满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法操作简单,具有安全性、普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制订依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研,分析标准建立的可行性,然后将通过一系列实验建立完善样品采集、保存、预处理、分析条件,考察干扰情况,完成特性指标参数优化及质量保证和质量控制等内容,并组织进行方法验证。技术路线见图1。

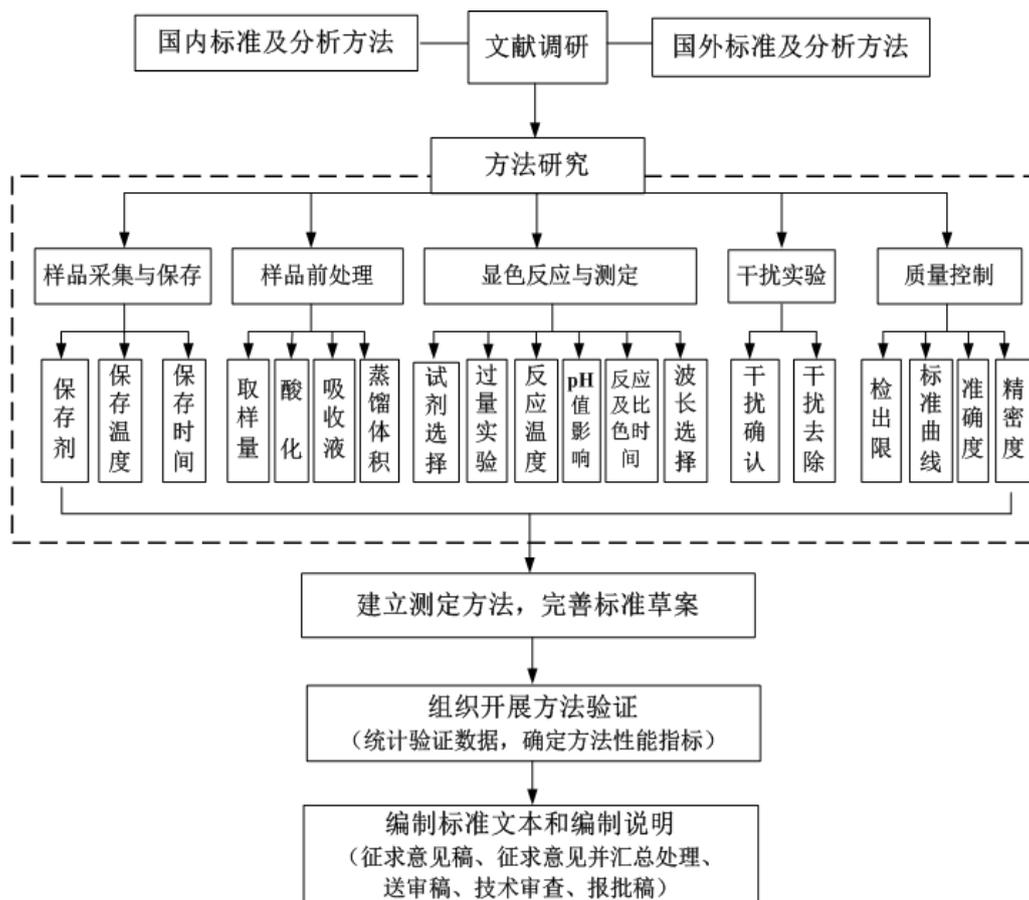


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准拟建立适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中叠氮化物测定的分光光度法，并通过实际样品的验证实验证明适用性。

本标准测定的叠氮化物，是指在本标准规定的条件下，经加热蒸馏，可形成叠氮酸的叠氮化物的总称，以叠氮根计。

《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）中火工药剂生产企业水污染物涉及叠氮化物（以 N_3^- 计）指标的限值为 3.0 mg/L、5.0 mg/L。本方法的测定下限不应高于上述指标。

5.2 方法原理

样品中叠氮化物在酸性介质中，加热转化为叠氮酸，随水蒸气馏出，经氢氧化钠溶液吸收后，叠氮根离子与三价铁离子反应可生成棕红色络合物，在 454 nm 处测定其吸光度。在一定浓度范围内，其吸光度与叠氮根离子含量成正比。

5.3 试剂和材料

5.3.1 试剂和材料的选择

5.3.1.1 标准物质的选择

根据确定的方法原理及适用范围,选择了有代表性、使用较广泛、相对较安全、已商品化且易购买的叠氮化钠作为本方法的标准物质,用于配制标准贮备液。

5.3.1.2 标准物质稀释溶剂的选择

根据叠氮化钠遇水分解,释放出水解产物叠氮酸的性质,应该使用碱性物质作为稀释溶剂,分别选择氢氧化钾溶液和氢氧化钠溶液作为稀释溶剂,进行标准贮备液配制。对两种稀释溶剂配制的标准贮备液进行实验发现,氢氧化钾作为溶剂的空白吸光度明显高于氢氧化钠,另外考虑实验过程尽量避免引入过多其它离子,故选择价格相对便宜、实验室使用较广泛的氢氧化钠作为稀释溶剂配制叠氮化钠标准贮备液。

5.3.1.3 显色剂的选择

原城乡建设环境保护部环保局标准处 1984 年编制的《国家排放污染物标准编制说明和分析方法(2)》中叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅和 D.S 共晶工业废水监测分析方法原理为:在酸性介质中,叠氮根与三价铁盐能生成红色络合物,利用其红色的生成进行叠氮根的定性鉴别。实验过程中使用的显色剂为高氯酸铁。

原卫生部颁布的《工作场所空气有毒物质测定 无机含氮化合物》(GBZ/T 160.29-2004)方法原理为:空气中的叠氮酸或叠氮化物用氢氧化钾溶液采集,与三价铁反应生成红色络合物,在 454 nm 波长下测量吸光度,进行测定。实验过程中使用的显色剂为三氯化铁。

标准编制组根据这两个方法,分别选择常用的三氯化铁和高氯酸铁两种三价铁盐作为显色剂,配制浓度均为 50 mg/ml 的溶液进行实验,实验结果见表 7。

表7 不同三价铁盐显色剂与 N_3^- 反应生成络合物的吸光度实验数据

N_3^- 浓度 (mg/L)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0	15.0
三氯化铁 (50 mg/ml) 作为显色剂络合物的吸光度	0.134	0.176	0.217	0.299	0.501	0.790	0.971	1.45
高氯酸铁 (50 mg/ml) 作为显色剂络合物的吸光度	0.028	0.053	0.073	0.110	0.234	0.363	0.435	0.638

由表 7 可明显看出,三氯化铁作为显色剂时,试剂空白的吸光度较高,为 0.134, N_3^- 浓度为 8.00 mg/L 时,吸光度已达 0.790,导致线性范围小、检出限高、灵敏度差;高氯酸铁作为显色剂时,试剂空白的吸光度较小,为 0.028, N_3^- 含量为 15.0 mg/L 时,吸光度为 0.638,满足光度法控制最大吸光度小于 0.8 的基本原则,线性范围宽、检出限低、灵敏度高。故选用高氯酸铁作为显色剂。

5.3.1.4 显色剂稀释溶剂的选择

根据高氯酸铁的理化性质，分别选取实验室新制备的实验用水、盐酸溶液配制高氯酸铁溶液，发现：高氯酸铁在两种溶剂中均能很好溶解；但用实验用水配制的高氯酸铁溶液颜色明显较重，会增大空白实验的吸光度；而用盐酸溶液配制的高氯酸铁颜色较浅。故选用盐酸溶液作为稀释溶剂配制高氯酸铁溶液。

由于市场上仅能购买到化学纯的高氯酸铁，标准编制组实验研究使用的高氯酸铁试剂为化学纯。

5.3.2 试剂和材料的制备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.3.2.1 氢氧化钠 (NaOH)。

5.3.2.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.3.2.3 高氯酸铁 $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ：化学纯。

5.3.2.4 氨基磺酸铵 ($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)。

5.3.2.5 叠氮化钠： $w(\text{NaN}_3) \geq 99.5\%$ 。

5.3.2.6 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 400 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.40 g 氢氧化钠 (5.3.2.1)，用少量水溶解，转移至 1000 ml 容量瓶中并稀释定容至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中。

5.3.2.7 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ mg/L}$ 。

移取 100 ml 氢氧化钠溶液 (5.3.2.6) 至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中。

5.3.2.8 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

移取 8.3 ml 盐酸 (5.3.2.2) 至 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，贮于磨口玻璃瓶中。

5.3.2.9 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

移取 10.0 ml 盐酸溶液 (5.3.2.8) 至 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，贮于磨口玻璃瓶中。

5.3.2.10 高氯酸铁溶液： $\rho[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 50 \text{ g/L}$ 。

称取 5.00 g 高氯酸铁 (5.3.2.3)，用 20 ml 盐酸溶液 (5.3.2.9) 溶解，转移至 100 ml 容量瓶中并用水稀释定容至标线，摇匀，贮于棕色磨口玻璃瓶中。编制组根据叠氮化钠标准贮备液的保存实验可以看出，高氯酸铁溶液 (即试剂空白) 的吸光度在第 30 d、60 d、90 d 时未发生明显变化，见表 8，由此确定高氯酸铁溶液 4℃ 以下冷藏避光可保存三个月。

5.3.2.11 氨基磺酸铵溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2) = 150 \text{ g/L}$ 。

称取 15.00 g 氨基磺酸铵 (5.3.2.4)，用少量水溶解，转移至 100 ml 容量瓶中并稀释定容至标线，摇匀。临用现配。

5.3.2.12 叠氮化钠标准贮备液： $\rho(\text{N}_3^-) = 1.00 \text{ g/L}$ 。

准确称取 0.1548 g 叠氮化钠 (5.3.2.5)，用少量氢氧化钠溶液 (5.3.2.7) 溶解，转移至

100 ml 容量瓶中并用氢氧化钠溶液（5.3.2.7）稀释定容至标线，摇匀，贮于聚乙烯塑料瓶中，4℃以下冷藏避光。标准编制组于标准贮备液配制后第 30 d、60 d、90 d 时分别取样，稀释至相同浓度（10 g/L），显色后比色，吸光度未发生明显变化，见表 8。表明：叠氮化钠标准贮备液采用此配制方法，4℃以下冷藏避光可保存三个月。

表8 标准贮备液放置时间实验数据

放置时间 (d)	试剂空白吸光度	吸光度	扣除试剂空白的吸光度
0	0.030	0.438	0.408
30	0.028	0.431	0.403
60	0.027	0.430	0.403
90	0.028	0.429	0.401

5.3.2.13 叠氮化钠标准使用液： $\rho(\text{N}_3^-) = 100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.0 ml 叠氮化钠标准贮备液（5.3.2.12）至 100 ml 容量瓶中，用氢氧化钠溶液（5.3.2.7）稀释定容至标线，摇匀。临用现配。

5.3.2.14 玻璃珠：4 mm~6 mm。

蒸馏前取数粒玻璃珠放入蒸馏烧瓶，防止蒸馏过程中发生暴沸。

5.4 仪器和设备

根据方法原理，选用以下仪器和设备开展方法研究。除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.4.1 可见分光光度计：配有 10 mm 比色皿。

5.4.2 功率可调电炉。

5.4.3 蒸馏装置：全玻璃蒸馏器（配 500 ml 蒸馏烧瓶、冷凝管）、接收瓶、馏出液导管组成。

5.4.4 具塞比色管：10 ml。

5.4.5 采样瓶：棕色玻璃瓶。

5.4.6 一般实验室常用仪器。

5.5 样品

5.5.1 样品采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。为保证试样的制备，采集样品体积不少于 500 ml。

5.5.2 样品的保存

标准编制组首先进行了样品保存初步实验，用氢氧化钠溶液、盐酸溶液配制成含 N_3^- 为 8.00 mg/L 的 6 个实验用水加标样品，pH 值分别约为 11、10、9、7、6、4，在 0℃~4℃ 避

光条件下保存，分别在 6 h、12 h、24 h、36 h、48 h、72 h 时分析样品，实验数据见表 9。

表9 样品保存实验数据

样品 pH 值	不同放置时间 N_3^- 的加标回收率 (%)					
	6 h	12 h	24 h	36 h	48 h	72 h
11.05	100	99.3	98.8	97.8	95.0	94.1
10.12	100	99.0	98.0	96.1	94.6	93.5
9.00	98.9	98.1	96.4	95.3	94.4	93.3
8.83	94.3	93.5	93.4	93.3	92.9	91.5
6.73	93.6	93.0	93.0	92.6	90.4	86.3
5.98	93.3	92.0	92.0	90.9	88.9	84.3
3.80	86.1	85.9	83.3	80.5	80.1	72.0

由表 9 可以看出，在碱性条件下， N_3^- 衰减较慢；当样品 pH 值为 11.05，72 h 时 N_3^- 加标回收率为 94.1%，当样品 pH 值为 8.83，72 h 时 N_3^- 加标回收率仍为 91.5%。由此可见，样品在 pH 值 ≥ 9 的环境中较容易保存。

在该实验结果的基础上，根据叠氮化物宜在避光和碱性条件下保存的性质，选择 pH 值为 10 作为样品保存的环境。配制实验用水、地表水、地下水、生活污水和工业废水的加标样品，其中实验用水 N_3^- 加标浓度为 0.50 mg/L 和 4.00 mg/L，其他样品 N_3^- 加标浓度均为 4.00 mg/L，在避光、室温（22℃~27℃）条件下放置不同时间，按照样品前处理方法，取 150ml 进行蒸馏测定，考察了 N_3^- 浓度随时间的变化情况，实验数据见表 10。

表10 样品保存实验数据

样品类型	N_3^- 加标浓度 (mg/L)	不同放置时间 N_3^- 的加标回收率 (%)								
		0 h	8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
实验用水	0.50	100	99.0	93.8	93.8	88.7	88.7	88.7	83.6	83.6
	4.00	100	95.8	95.8	95.8	95.3	92.0	89.8	86.8	87.3
地下水	4.00	96.8	96.0	98.3	99.0	94.0	98.3	97.5	96.8	94.8
地表水	4.00	99.8	98.3	95.3	94.8	94.0	96.0	95.3	93.3	90.3
生活污水	4.00	100	99.3	98.0	98.8	95.5	91.8	93.5	87.3	87.8
工业废水	4.00	99.8	98.3	95.3	94.0	93.3	97.5	96.8	94.8	94.0

由表 10 可以看出，水样在 pH 值为 10 的条件下，五种类型加标样品中 N_3^- 衰减较慢，在第 7 d 时 N_3^- 加标回收率为 83.6%~94.8%。因此，确定样品保存条件为：pH 值为 9~11，避光，室温下可保存 7 d。

5.5.3 样品的预处理

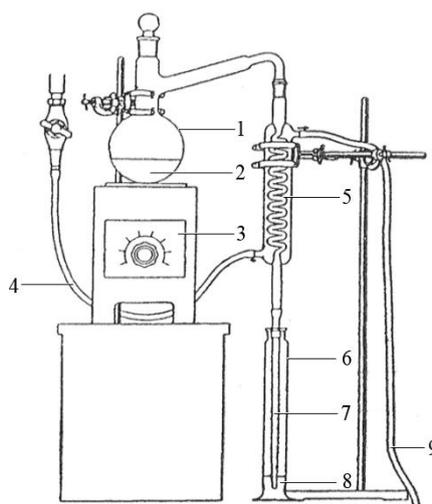
5.5.3.1 预处理方法的选择

采用实验用水加标，配制含 N_3^- 浓度分别为 1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的三个样品。样品未经过前处理，直接测定，方法精密度、准确度均非常好。但对地表水、生活污水和工业废水加标样品进行直接测定时，发现样品在现场用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节水样 pH 值 ≥ 9 时，会有微量沉淀析出或浑浊产生，且空白样品及加标样品经显色反应后，吸光度有大幅度增加；采用过滤的方法对样品进行预处理，效果不明显。表明：样品中的复杂基质会严重干扰测定结果，样品必须进行合适的预处理后才能进行测定。

经参考专家建议和国内外已使用的较成熟的同类标准及文献，标准编制组选用加热蒸馏的方法对样品进行预处理。

5.5.3.2 蒸馏装置

蒸馏装置主要包括以下几个部分：全玻璃蒸馏器（蒸馏烧瓶和冷凝管）、功率可调电炉、接收瓶、馏出液导管等，示意图见图 2。



1—蒸馏烧瓶；2—样品；3—功率可调电炉；4—冷凝水入口；5—冷凝管；
6—接收瓶；7—馏出液导管；8—吸收液；9—冷凝水出口。

图2 蒸馏装置示意图

5.5.3.3 蒸馏条件影响实验

(1) 取样体积的影响

取不同体积的实验用水加标样品，参照同类方法《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）加入 1.0 mol/L 的盐酸溶液 2 ml 对样品进行酸化，用 0.4 g/L 的氢氧化钠溶液 10 ml 对馏出液进行吸收，馏出液定容至 100 ml，考察样品的加标回收率，结果见表 11。

表11 蒸馏条件影响实验—取样体积

取样体积 (ml)	N ₃ ⁻ 加标浓度 (mg/L)	N ₃ ⁻ 测定浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	平均加标回收率 (%)
100	5.00	4.74	94.7	93.5
	5.00	4.63	92.5	
	5.00	4.71	94.2	
	5.00	4.63	92.5	
	10.0	9.25	92.5	93.6
	10.0	9.51	95.1	
	10.0	9.31	93.1	
	10.0	9.39	93.9	
120	5.00	4.68	93.6	95.1
	5.00	4.76	95.2	
	5.00	4.74	94.7	
	5.00	4.84	96.9	
	10.0	9.54	95.4	95.4
	10.0	9.51	95.1	
	10.0	9.47	94.7	
	10.0	9.62	96.2	
150	5.00	4.81	96.3	99.4
	5.00	4.99	99.9	
	5.00	4.99	99.9	
	5.00	5.07	101	
	10.0	9.85	98.5	98.7
	10.0	9.93	99.3	
	10.0	9.87	98.7	
	10.0	9.83	98.3	
200	10.0	9.59	95.9	96.6
	10.0	9.68	96.8	
	10.0	9.61	96.1	
	10.0	9.74	97.4	

由结果看出，随着取样量的增加，加标回收率不断增加。当取样量为 150 ml，馏出液为 100 ml 时，平均加标回收率已达 98.7%和 99.4%，表明 N₃⁻已基本被完全蒸馏出来。由此确

定样品的取样体积为 150 ml。

(2) 酸加入体积影响

取 150 ml 实验用水加标样品，分别加入不同体积的 1.0 mol/L 的盐酸溶液对样品进行酸化，用 0.4 g/L 的氢氧化钠溶液 10 ml 对馏出液进行吸收，馏出液定容至 100 ml，考察样品的加标回收率。结果见表 12，图 3。

表12 蒸馏条件影响实验—酸加入体积

酸加入体积 (ml)	N_3^- 加标浓度 (mg/L)	N_3^- 测定浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	平均加标回收率 (%)
0.5	5.0	4.69	93.8	95.0
0.5	5.0	4.76	95.2	
0.5	5.0	4.80	95.9	
1.0	5.0	4.94	98.8	96.8
1.0	5.0	4.87	97.4	
1.0	5.0	4.71	94.1	
2.0	5.0	5.01	100	101
2.0	5.0	4.99	99.9	
2.0	5.0	5.10	102	
4.0	5.0	5.03	101	100
4.0	5.0	4.99	99.9	
4.0	5.0	5.03	101	

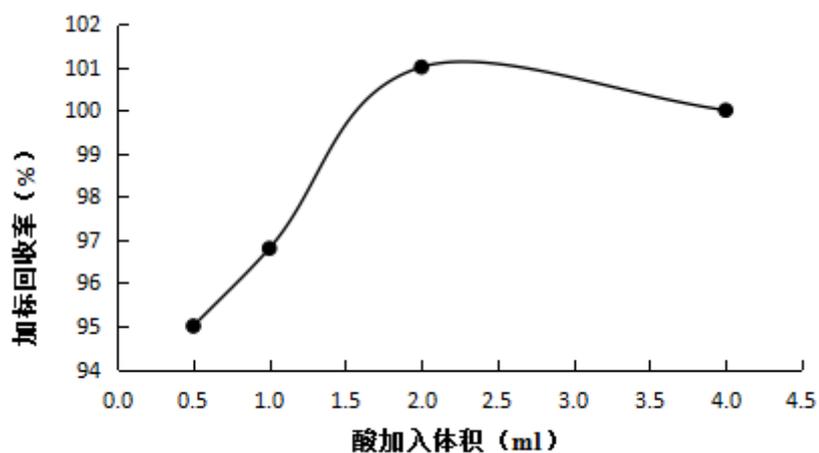


图3 酸加入体积对加标回收率的影响

由图 3 可以看出，随着酸加入量的增加，样品的加标回收率不断增加。加入 2.0 ml 时， N_3^- 加标回收率已达到 100%，之后趋于稳定。因此，最终确定盐酸溶液的加入体积为 2.0 ml。

(3) 氢氧化钠吸收液浓度的影响

根据叠氮化物在酸性介质中经加热转化成叠氮酸，可被碱性溶液吸收的性质，取 150 ml 实验用水加标样品，加入 1.0 mol/L 的盐酸溶液 2 ml 进行酸化，选用不同浓度的 10 ml 氢氧化钠溶液作为吸收液进行实验，考察样品的加标回收率，实验数据见表 13，图 4。

表13 蒸馏条件影响实验—氢氧化钠溶液浓度

氢氧化钠溶液浓度 (g/L)	N ₃ ⁻ 加标浓度 (mg/L)	N ₃ ⁻ 测定浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	平均加标回收率 (%)
0.1	5.0	4.68	93.6	93.3
0.1	5.0	4.70	94.0	
0.1	5.0	4.62	92.4	
0.4	5.0	4.98	99.6	99.7
0.4	5.0	4.96	99.2	
0.4	5.0	5.02	100	
1.0	5.0	4.98	99.6	99.6
1.0	5.0	5.01	100	
1.0	5.0	4.95	99.0	

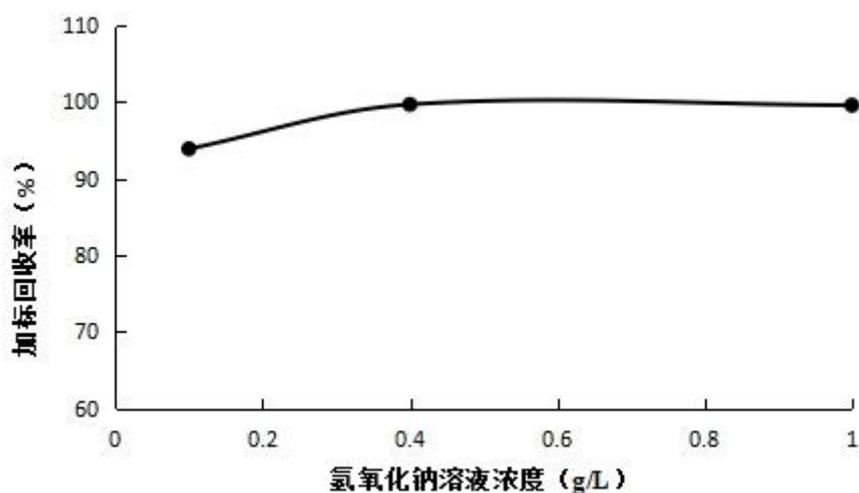


图4 氢氧化钠溶液浓度对加标回收率的影响

由图 4 可以看出，随着氢氧化钠溶液浓度的增大，样品的加标回收率随之增加。0.4 g/L 时 N₃⁻加标回收率已接近 100%，之后趋于稳定。

最终确定蒸馏条件为：取 150 ml 样品于 500 ml 蒸馏烧瓶中，放入数粒玻璃珠，将馏出液导管插入盛有 10 ml 0.4g/L 氢氧化钠吸收液的 100 ml 比色管中，在加热前加入 1.0 mol/L 的盐酸溶液 2 ml，迅速盖紧瓶盖，缓慢加热，馏出液接近 100 ml 时停止加热，用少量实验用水冲洗冷凝管内壁及馏出液导管，定容至 100 ml。

5.5.3.4 蒸馏过程注意事项

(1) 为防止叠氮酸挥发，保证吸收效率，应先将馏出液导管插入吸收液液面下，然后将样品加入蒸馏烧瓶，再加入盐酸，并立即盖上瓶塞。

(2) 为防止蒸馏过程中发生暴沸，顶开瓶塞，应在蒸馏烧瓶内加入数粒直径为 4 mm~6 mm 的玻璃珠，电炉应缓慢升温。

(3) 加热蒸馏速度不宜过快，馏出液以 2 ml/min~3 ml/min 速度馏出，蒸馏过程控制在 30 min~45 min 为宜。

(4) 为保证回收率，当接收瓶内试样体积接近 100 ml 时，关闭电炉，停止蒸馏，待管路中馏出液全部流入接收瓶内时，用少量实验用水冲洗冷凝管及馏出液导管，汇入接收瓶，定容至标线，待测。

(5) 由于叠氮化物的毒性较强，蒸馏过程应在通风橱内进行，操作人员应采取必要的安全防护措施。

5.5.4 干扰及消除

标准编制组根据表 5 文献调研情况，考察了常见干扰因素对叠氮化物测定的影响，配制浓度为 5.00 mg/L 的叠氮化钠实验用水加标样品，分别加入表 14 中不同的干扰物质，采用直接测定和蒸馏后测定两种方式，计算 N_3^- 的浓度，见表 14。

表14 干扰因素消除实验

编号	干扰物质名称	干扰物质加入浓度 (mg/L)	直接测定测定值 (mg/L)	蒸馏后测定值 (mg/L)
1	CO_3^{2-}	25.0	5.10	5.02
2	$S_2O_3^{2-}$	25.0	5.12	5.08
3	NO_3^-	25.0	5.02	5.00
4	Cl^-	25.0	5.07	5.04
5	SO_4^{2-}	25.0	4.97	5.01
6	Na^+	25.0	4.69	4.95
7	K^+	25.0	4.81	4.97
8	COD	500	5.18	5.10
9	氨氮	50.0	4.70	4.92
10	CN^-	1.00	6.21	4.80
11	SCN^-	5.00	9.09	4.90
12	Ca^{2+}	25.0	1.19	4.85
13	Mg^{2+}	25.0	1.19	4.85
14	汞	0.50	32.7	4.81
15	砷	5.00	33.3	4.87
16	硒	5.00	33.3	4.87
17	24 种金属元素混标	0.05	2.57	4.84

编号	干扰物质名称	干扰物质加入浓度 (mg/L)	直接测定测定值 (mg/L)	蒸馏后测定值 (mg/L)
18	24种金属元素混标	1.00	1.16	4.81
19	24种金属元素混标	5.00	-0.26	4.83
20	NO ₂ ⁻	5.00	0	1.33
21	NO ₂ ⁻	25.0	0.16	0.21

注：24种金属元素混标为As、Hg、Se、Al、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn的混合物。

由表 14 可以看出：CO₃²⁻、S₂O₃²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺加入后直接测定 N₃⁻均无干扰；CN⁻、SCN⁻、Mg²⁺、Ca²⁺、As、Hg、Se、Al、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 加入后直接测定时存在干扰，经蒸馏预处理后测定，干扰可有效消除；NO₂⁻加入后，直接测定和经蒸馏后测定均存在较大负干扰。

标准编制组通过查阅文献，采用加入氨基磺酸铵溶液来消除 NO₂⁻的干扰，氨基磺酸铵的氨基被羟基替换发生放氮反应，从而消除了 NO₂⁻的影响，反应方程式为：



在 N₃⁻浓度为 5.00 mg/L 的 150 ml 实验用水加标样品中，加入 25.0 mg/L NO₂⁻，在分别加入浓度为 150 g/L 的不同体积氨基磺酸铵溶液，样品的加标回收率随之不断增加，当加入 5.00 ml 氨基磺酸铵溶液后，N₃⁻加标回收率达到 100%，继续增大加入量，加标回收率变化不大，见图 5。

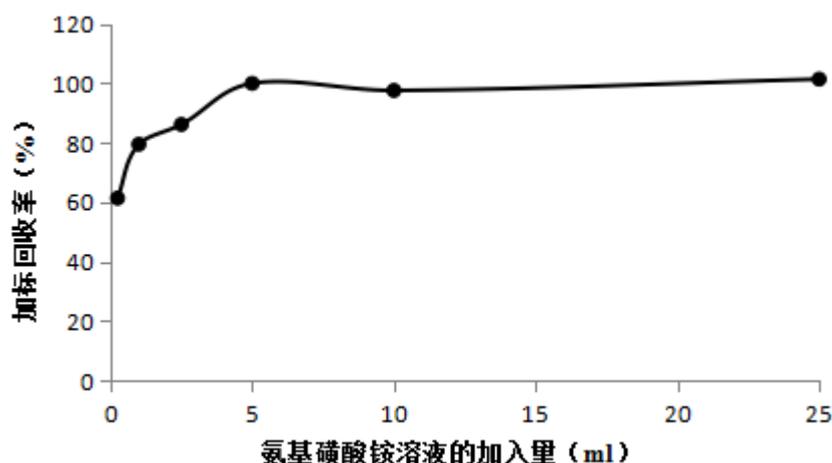


图5 氨基磺酸铵溶液消除干扰实验

实验表明：样品经加热蒸馏预处理，可有效消除色度、CN⁻、SCN⁻及常见金属离子对测定的影响。样品中存在 NO₂时，会干扰叠氮化物测定，可在蒸馏前加入氨基磺酸铵消除干

扰，5 ml 浓度为 150 g/L 的氨基磺酸铵溶液可以消除 25.0 mg/L 亚硝酸根的干扰。

5.5.5 试样的制备

5.5.5.1 试样

量取 150 ml 样品，移入蒸馏烧瓶中，加入 150 g/L 的氨基磺酸铵溶液 5.0 ml，放入数粒玻璃珠，将馏出液导管插入盛有 10 ml 氢氧化钠吸收液的接收瓶中，打开冷凝水，在蒸馏烧瓶中加入 2.0 ml 盐酸溶液，迅速盖紧蒸馏烧瓶瓶塞，打开功率可调电炉，缓慢升温，加热蒸馏速度不宜过快，馏出液以 2 ml/min~3 ml/min 速度馏出，待接收瓶中馏出液接近 100 ml 时停止加热，用少量水冲洗冷凝管内壁及馏出液导管，汇入接收瓶，定容至 100 ml，待测。蒸馏过程控制在 30 min~45 min 为宜。

5.5.5.2 空白试样

用实验用水代替样品，按照与试样的制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

5.6 分析步骤

5.6.1 实验条件的确定

5.6.1.1 测定波长的选择

选取 N_3^- 浓度为 15.0 mg/L 的样品与显色剂高氯酸铁进行络合反应。用可见分光光度计在可见光区间内（400~800 nm）测定反应溶液的吸光度，发现在 454 nm 处有最大吸收峰出现，实验结果见图 6。同时测定叠氮化钠溶液、高氯酸铁溶液的试剂空白吸光度，在可见光区间内（400~800 nm）吸光度非常平稳，无明显的吸收峰出现。因此，可以判断 N_3^- 与 Fe^{3+} 生成的棕红色络合物与 $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$ 在 454 nm 处有最大吸收峰，故选定 454 nm 为该标准方法的测定波长。

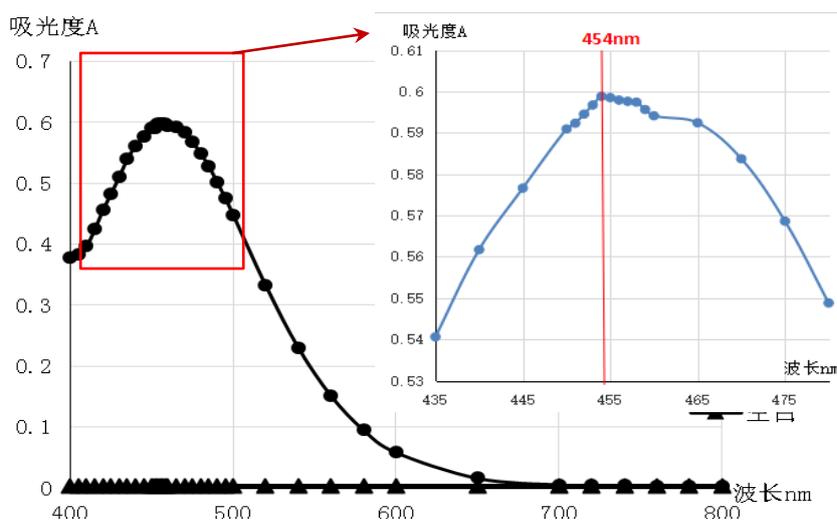


图6 络合物、试剂空白在可见光区间内（400~800nm）的吸光度

5.6.1.2 显色剂高氯酸铁溶液过量实验

选取用 40 mg/L 氢氧化钠溶液配制的含 N_3^- 为 15.0 mg/L 的样品 10 ml, 分别加入不同体积的 50 g/L 高氯酸铁溶液进行络合反应, 测定 454 nm 处的吸光度, 实验结果见图 7。

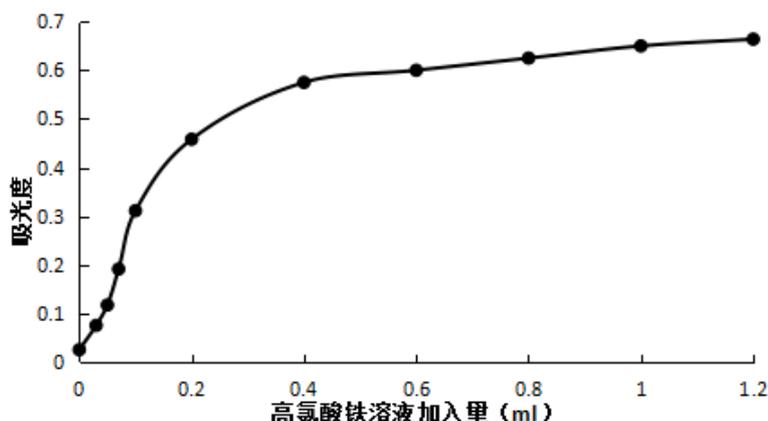


图7 高氯酸铁溶液过量实验

经查阅相关文献^[29], 显色反应方程为 $3 N_3^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe(N_3)_3$, 经理论计算得出, 150 μg 的 N_3^- 与 445 μg 的 Fe^{3+} 可完全反应, 即 50 g/L 高氯酸铁溶液加入量为 0.01 ml。根据实际实验数据, 由图 7 可以看出, 当 50 g/L 高氯酸铁溶液加入量为 0.4 ml 时, N_3^- 与 Fe^{3+} 已基本完全络合, 之后的吸光度增长缓慢且趋于平稳, 是高氯酸铁溶液过量导致 (高氯酸铁溶液本身有一定的颜色), 考虑过量原则及操作的方便性, 故选择 50 g/L 高氯酸铁溶液加入量为 0.5 ml。

5.6.1.3 显色反应影响因素实验

(1) pH 值对显色反应的影响

选取 40 mg/L 氢氧化钠溶液配制的含 N_3^- 为 5.00 mg/L 的样品 10 ml, 分别加入 0 μl 、10 μl 、50 μl 、100 μl 、500 μl 浓度为 200 g/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 值, 再加入 0.5 ml 浓度为 50 g/L 高氯酸铁溶液进行络合反应, 观察反应效果, 同时测定反应溶液的 pH 值。实验结果见表 15。

表15 pH 值对显色反应的影响

样品		调节 pH 值		显色反应			
N_3^- 浓度 (mg/L)	pH 值	200 g/L 氢氧化钠溶液加入量 (μl)	pH 值	50 g/L 高氯酸铁溶液加入量 (ml)	吸光度	pH 值	反应效果描述
5.00	10.75	0	10.75	0.5	0.233	3.00	呈均质棕红色溶液
5.00	10.75	10	12.16	0.5	0.439	3.30	基本呈均质棕红色溶液, 有微量红色悬浊沉淀
5.00	10.75	50	12.74	0.5	0.550	12.13	有较多棕红色悬浊沉淀物产生
5.00	10.75	100	12.89	0.5	0.186	12.64	有大量棕红色沉淀产生,

样品		调节 pH 值		显色反应			
N_3^- 浓度 (mg/L)	pH 值	200 g/L 氢氧化钠溶液加入量 (μ l)	pH 值	50 g/L 高氯酸铁溶液加入量 (ml)	吸光度	pH 值	反应效果描述
							溶液呈浅棕红色
5.00	10.75	500	13.46	0.5	0.148	13.43	有大量棕红色沉淀产生, 溶液呈浅棕红色

由表 15 可以看出, 样品的 pH 值对显色反应的有一定的影响。当样品的 pH 值大于 12, 加入高氯酸铁溶液后, 生成水合氧化铁, 致使被测溶液变浑浊或产生沉淀, 影响比色结果。

(2) 显色反应温度、显色反应时间的影响

选取 40 mg/L 氢氧化钠溶液配制的含 N_3^- 分别为 0 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的样品 10 ml, 加入 0.5 ml 浓度为 50 g/L 高氯酸铁溶液后分别置于 10°C、20°C、30°C、40°C、50°C、60°C 下进行显色反应, 然后在 0 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 时分别进行比色, 实验结果见表 16。

表16 显色反应温度、显色反应时间的影响

反应温度	比色时间	不同浓度样品的吸光度			
		0 mg/L	1.00 mg/L	5.00 mg/L	10.0 mg/L
10°C	0 min	0.026	0.064	0.225	0.434
	10 min	0.026	0.063	0.220	0.426
	20 min	0.026	0.062	0.215	0.418
	30 min	0.026	0.060	0.209	0.410
	40 min	0.026	0.509	0.206	0.403
	50 min	0.026	0.507	0.201	0.392
	60 min	0.027	0.057	0.196	0.385
20°C	0 min	0.029	0.062	0.225	0.436
	10 min	0.029	0.061	0.218	0.429
	20 min	0.029	0.060	0.214	0.421
	30 min	0.029	0.059	0.210	0.411
	40 min	0.029	0.058	0.204	0.402
	50 min	0.029	0.056	0.200	0.394
	60 min	0.029	0.056	0.196	0.390
30°C	0 min	0.028	0.064	0.216	0.424
	10 min	0.028	0.064	0.215	0.421
	20 min	0.028	0.063	0.210	0.414
	30 min	0.028	0.062	0.209	0.410
	40 min	0.028	0.062	0.206	0.403

反应温度	比色时间	不同浓度样品的吸光度			
		0 mg/L	1.00 mg/L	5.00 mg/L	10.0 mg/L
	50 min	0.028	0.061	0.203	0.396
	60 min	0.028	0.061	0.200	0.393
	0 min	0.027	0.069	0.226	0.419
40℃	10 min	0.027	0.069	0.223	0.412
	20 min	0.027	0.068	0.219	0.406
	30 min	0.027	0.067	0.215	0.399
	40 min	0.027	0.066	0.211	0.394
	50 min	0.027	0.065	0.209	0.388
	60 min	0.027	0.065	0.203	0.378
	0 min	0.286	0.336	0.435	0.580
50℃	10 min	0.285	0.335	0.434	0.557
	20 min	0.284	0.332	0.431	0.569
	30 min	0.284	0.332	0.426	0.560
	40 min	0.284	0.330	0.420	0.551
	50 min	0.284	0.330	0.417	0.545
	60 min	0.284	0.330	0.415	0.536
	0 min	0.982	1.019	1.023	1.145
60℃	10 min	0.979	1.014	1.020	1.139
	20 min	0.976	1.009	1.017	1.131
	30 min	0.974	1.006	1.016	1.127
	40 min	0.972	1.003	1.015	1.122
	50 min	0.970	1.000	1.013	1.116
	60 min	0.968	0.998	1.012	1.114

由表 16 中的实验结果可以看出：

a) 温度：在 10℃、20℃、30℃、40℃ 时进行显色反应，不同温度的反应溶液在等时间间隔时的吸光度差别不大；在 50℃、60℃ 时进行显色反应，反应溶液的吸光度急剧升高，50℃ 时空白样品的吸光度已达 0.28 以上，60℃ 时已超过 0.9，可明显看到待测溶液中有浑浊悬浊物质，应为水合氧化铁胶体，从而导致吸光度增大。因此显色反应须控制在 40℃ 以下。最终确定在室温下进行测定。

b) 时间：空白样品的吸光度在不同的时间间隔下非常稳定；1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 三个浓度的样品随时间吸光度不断衰减；低浓度 1.00 mg/L 样品 1h 内衰减约 7%，中浓度 5.00 mg/L 和高浓度 10.0 mg/L 样品 1h 内衰减约 10%。标准编制组经进一步实验，确定了室温下的比色时间。在室温下，选取用 40mg/L 氢氧化钠溶液配制的含 N_3^- 分别为 0 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的样品 10 ml，加入 0.5 ml 浓度为 50 g/L 的高氯

酸铁溶液后，分别于 0min、10min、20min、30min、40 min 时进行比色，实验数据见表 17。可以看出，加入高氯酸铁溶液后，反应溶液吸光度随着时间而衰减，表明在高氯酸铁溶液混匀后，显色反应即已完成，应在加入高氯酸铁溶液后 20 min 内完成比色。

表17 显色时间对显色反应的影响

比色时间	不同浓度样品的吸光度			
	0 mg/L	1.00 mg/L	5.00 mg/L	10.0 mg/L
0 min	0.027	0.066	0.223	0.399
10 min	0.026	0.064	0.216	0.385
20 min	0.026	0.064	0.214	0.378
30 min	0.026	0.062	0.208	0.366
40 min	0.026	0.061	0.202	0.363

5.6.2 线性范围的确定及校准曲线的建立

取 12 只 10 ml 具塞比色管，分别加入适量浓度为 100 mg/L 的叠氮化钠标准使用液，用浓度为 40 mg/L 的氢氧化钠溶液定容至 10.0 ml，配制成含 N_3^- 质量浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L、20.0 mg/L、25.0 mg/L、30.0 mg/L 的标准系列。向各比色管中加入浓度为 50 g/L 的高氯酸铁溶液 0.5 ml，摇匀，用 10 mm 比色皿，分光光度计在 454 nm 波长下，以实验用水为参比，由低含量至高含量测量各标准系列溶液的吸光度，20 min 内测定完毕。观察吸光度及线性关系，见表 18。

注：显色反应在室温下进行，40℃以上会影响测定。

表18 N_3^- 含量与对应吸光度数据

N_3^- 浓度 (mg/L)	0	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
吸光度	0.030	0.034	0.037	0.050	0.068	0.109	0.223	0.407	0.590	0.747	0.947	1.108
扣除试剂空白吸光度	0.000	0.004	0.007	0.020	0.038	0.079	0.193	0.377	0.560	0.717	0.917	1.078
线性关系	$y = 0.005 + 0.0361x \quad r = 0.9998$											

根据表 18，观察 N_3^- 浓度在 0.10 mg/L~30.0 mg/L 范围内的吸光度发现：当 N_3^- 浓度为 0.10 mg/L、0.20 mg/L 时，吸光度分别为 0.034、0.037，与试剂空白吸光度 0.030 差别不大；当 N_3^- 浓度为 25.0 mg/L、30.0 mg/L 时，吸光度分别为 0.947、1.108，超过光度法控制最大吸光度小于 0.8 的基本原则要求；当 N_3^- 浓度为 20.0 mg/L 时，吸光度为 0.747，接近 0.8 的控制要求；当 N_3^- 浓度为 15.0 mg/L 时，吸光度为 0.590，根据确定的样品预处理方法，此试

样对应的未经蒸馏预处理样品浓度为 10.0 mg/L，满足《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）中火工药剂生产企业水污染物涉及叠氮化物（以 N_3^- 计）限值为 3.0 mg/L、5.0mg/L 的监测需求。

因此，标准编制组选择 N_3^- 浓度在 0.50 mg/L~15.0 mg/L 范围内，优选 N_3^- 浓度分别为 0 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L 的标准系列点，以叠氮根的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的扣除试剂空白（零浓度）的吸光度为纵坐标，建立校准曲线，线性关系良好， $r=0.9999$ 。见图 8、表 19。

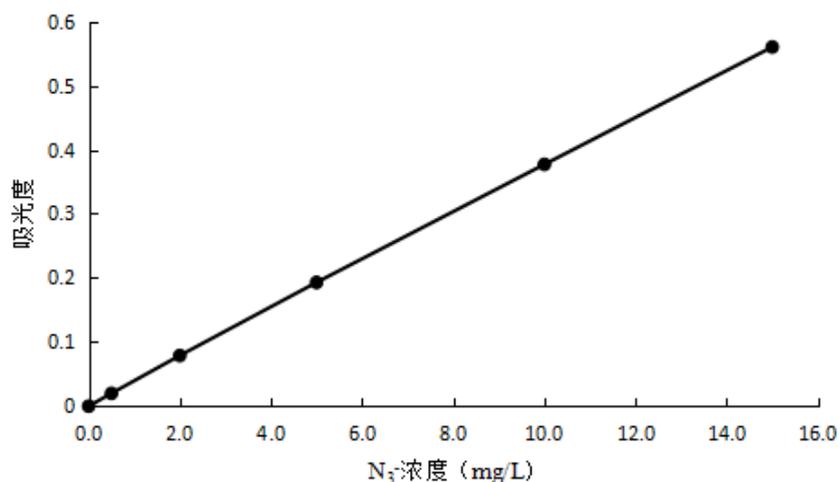


图8 N_3^- 浓度与吸光度线性关系图

表19 叠氮化物校准曲线数据

N_3^- 浓度 (mg/L)	0	0.50	2.00	5.00	10.0	15.0
吸光度	0.030	0.050	0.109	0.223	0.407	0.590
扣除试剂空白的吸光度	0	0.020	0.079	0.193	0.377	0.560
校准曲线	$y = a + bx$ $a = 0.003$ $b = 0.0373$ $r = 0.9999$					

5.6.3 试样的测定

移取 10.0 ml 试样作为试料，于具塞比色管中，按照与建立校准曲线相同的步骤，进行试样的测定。如果测定结果超过校准曲线最高浓度点，应将样品进行稀释，按照试样制备的步骤重新制备试样。

5.6.4 结果计算与表示

5.6.4.1 结果计算

样品中叠氮化物（以叠氮根计）的质量浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho_{N_3^-} = (\rho - \rho_0) \times \frac{V_1}{V} \quad (1)$$

式中： $\rho_{N_3^-}$ ——样品中叠氮化物（以叠氮根计）的质量浓度，mg/L；

ρ ——从校准曲线中查得的试样的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——从校准曲线中查得的空白试样的质量浓度，mg/L；

V_1 ——试样定容体积，ml；

V ——取样体积，ml。

5.6.4.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后两位；当测定结果大于等于 1.00 mg/L 时，保留三位有效数字。

5.6.5 方法操作流程及 pH 值体系

由于该方法各个操作步骤对 pH 值的要求相对较为严格，通过实验，标准编制组建立了较固定的 pH 值体系，见图 9。

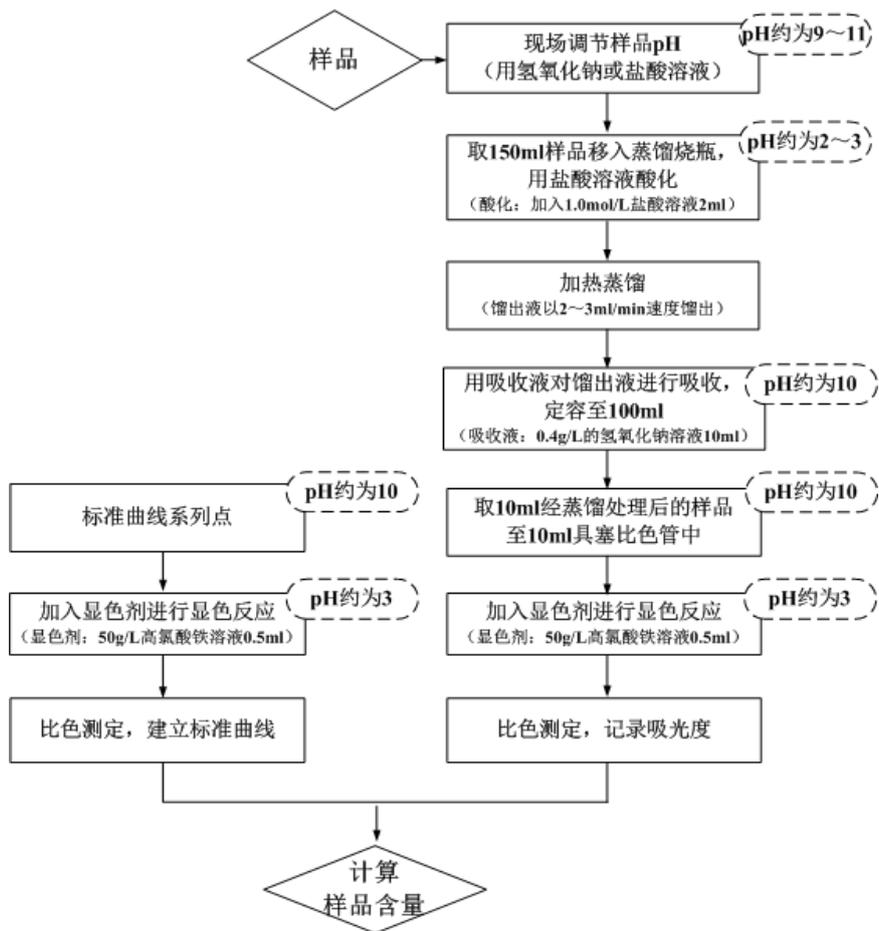


图9 方法操作流程及 pH 值体系

5.6.6 方法检出限和测定下限

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A 方法特性指标确定方法中 A.1.1 的规定,按照样品分析的全步骤,重复分析 7 次实验用水空白,将各测定结果换算为样品中的浓度或含量,计算方法检出限。以 4 倍检出限作为测定下限。

分别取 150 ml 实验用水,加入 150 g/L 的氨基磺酸铵 5.00 ml,进行 7 次平行测定,分别进行酸化、蒸馏,至馏出液接近 100 ml,用实验用水定容到 100 ml。按建立校准曲线的步骤测定馏出液。经计算可得:该方法检出限为 0.07 mg/L,测定下限为 0.28 mg/L。实验数据表见表 20。

表20 方法检出限、测定下限和测定上限实验数据

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.410
	2	0.460
	3	0.410
	4	0.427

平行样品编号		试样	备注
	5	0.443	
	6	0.410	
	7	0.443	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.429	
标准偏差 S (mg/L)		0.020	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.07	取样体积为 150 ml
测定下限 (mg/L)		0.28	

5.6.7 方法精密度

标准样品的测定：由于无市售的有证标准物质，方法精密度验证，采用实验用水加标测定进行验证。各取 0.500 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 三个浓度的实验用水加标样品 150 ml 进行 6 次平行测定，加入 150 g/L 的氨基磺酸铵 5.00 ml，然后分别进行酸化、蒸馏至馏出液接近 100 ml，用实验用水定容至 100 ml，按建立校准曲线的步骤测定馏出液。按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 附录 A 方法特性指标确定方法中 A.3 的规定计算方法精密度。实验数据见表 21。

表21 方法精密度实验数据—空白实验水加标

平行号		试样		
		浓度 1 (0.500 mg/L)	浓度 2 (4.00 mg/L)	浓度 3 (8.00 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.467	4.09	7.46
	2	0.520	4.04	7.39
	3	0.493	4.01	7.41
	4	0.520	4.12	7.32
	5	0.467	3.99	7.38
	6	0.493	4.01	7.46
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.493	4.04	7.40
标准偏差 S (mg/L)		0.024	0.051	0.053
相对标准偏差 RSD (%)		4.8	1.3	0.7

实际样品及加标测定：采集 4 种不同类型的 5 个实际水样，包括 1 个地下水（当地地下水饮用水源）、1 个地表水（当地备用地表水饮用水源）、1 个生活污水（当地污水处理厂出口）、工业废水样品 1[#]（当地不使用叠氮化物企业的总排口废水）和工业废水样品 2[#]（当地某使用叠氮化物化工企业的工艺废水）。工业废水样品 2[#]中叠氮化物有检出，其余水样中均未检出叠氮化物。

对检出叠氮化物的工业废水样品 2[#]，取 150 ml，平行测定 6 次，蒸馏前加入 150 g/L 的氨基磺酸铵 5.00 ml，然后分别进行酸化、蒸馏至馏出液接近 100 ml，用实验用水定容至 100 ml，按建立校准曲线的步骤测定馏出液。

对未检出叠氮化物的样品进行加标测定。加入适量的叠氮化钠贮备液，使其最终浓度分别为 0.500 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L，然后按上述方法平行测定 6 次，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A 方法特性指标确定方法中 A.3 的规定计算方法精密度。实验数据见表 22~表 26。

表22 方法精密度实验数据—地下水加标

平行号		地下水加标样品		
		浓度 1 (0.500 mg/L)	浓度 2 (4.00 mg/L)	浓度 3 (8.00 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.493	3.99	7.46
	2	0.520	3.96	7.47
	3	0.547	3.97	7.42
	4	0.547	3.96	7.44
	5	0.493	3.99	7.54
	6	0.520	3.97	7.52
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.520	3.97	7.47
标准偏差 S (mg/L)		0.024	0.014	0.042
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	0.3	0.6

表23 方法精密度实验数据—地表水加标

平行号		地表水加标样品		
		浓度 1 (0.500 mg/L)	浓度 2 (4.00 mg/L)	浓度 3 (8.00 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.467	3.72	7.55
	2	0.467	3.74	7.50
	3	0.440	3.70	7.56
	4	0.493	3.75	7.47
	5	0.520	3.75	7.50
	6	0.493	3.70	7.55
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.480	3.73	7.52
标准偏差 S (mg/L)		0.028	0.023	0.035
相对标准偏差 RSD (%)		5.8	0.63	0.5

表24 方法精密度实验数据—生活污水加标

平行号		生活污水加标样品		
		浓度 1 (0.500 mg/L)	浓度 2 (4.00 mg/L)	浓度 3 (8.00 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.440	3.64	7.49
	2	0.467	3.56	7.49
	3	0.440	3.54	7.41
	4	0.467	3.53	7.60
	5	0.493	3.58	7.50
	6	0.467	3.53	7.50
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.462	3.56	7.50
标准偏差 S (mg/L)		0.020	0.042	0.060
相对标准偏差 RSD (%)		4.3	1.2	0.8

表25 方法精密度实验数据—工业废水加标

平行号		工业废水 1#加标样品		
		浓度 1 (0.500 mg/L)	浓度 2 (4.00 mg/L)	浓度 3 (8.00 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.440	3.87	7.40
	2	0.493	3.94	7.45
	3	0.440	3.89	7.42
	4	0.467	3.87	7.40
	5	0.467	3.85	7.49
	6	0.493	3.97	7.47
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.467	3.90	7.43
标准偏差 S (mg/L)		0.024	0.047	0.038
相对标准偏差 RSD (%)		5.1	1.2	0.5

表26 方法精密度实验数据—工业废水

平行号		工业废水 2#样品
测定结果 (mg/L)	1	1.32
	2	1.40
	3	1.35
	4	1.37
	5	1.40
	6	1.37

平行号	工业废水 2#样品
平均值 \bar{x} (mg/L)	1.37
标准偏差 S (mg/L)	0.031
相对标准偏差 RSD (%)	2.3

5.6.8 方法准确度及加标回收率

由于无市售的有证标准物质，故采用实际水样加标测定来验证方法准确度及计算加标回收率。采集 4 种不同类型的 5 个实际水样，包括 1 个地下水（当地地下水饮用水源）、1 个地表水（当地备用地表水饮用水源）、1 个生活污水（当地污水处理厂出口）、工业废水样品 1#（当地不使用叠氮化物企业的总排口废水）和工业废水样品 2#（当地某使用叠氮化物化工企业的工艺废水）。工业废水样品 2# 中叠氮化物有检出，其余水样中均未检出叠氮化物。

在实际水样中加入适量的叠氮化钠贮备液，使其最终样品浓度分别为 0.500 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L，每个类型样品取 150 ml，平行测定 6 次，蒸馏前加入 150 g/L 的氨基磺酸铵 5.00 ml，然后分别进行酸化、蒸馏至馏出液接近 100 ml，用实验用水定容至 100 ml，按建立校准曲线的步骤测定馏出液。按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A 方法特性指标确定方法中 A.4 的规定计算方法准确度和加标回收率。实验数据表见表 27~表 30。

表27 方法准确度实验数据—地下水

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
地下水	未检出	0.500	1	0.493	98.6	104
			2	0.520	104	
			3	0.547	109	
			4	0.547	109	
			5	0.493	98.6	
			6	0.520	104	
		4.00	1	3.99	99.8	99.2
			2	3.96	99.0	
			3	3.97	99.3	
			4	3.96	99.0	
			5	3.99	99.8	
			6	3.97	99.3	
	8.00	1	7.46	93.3	93.4	
		2	7.47	93.4		

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
			3	7.42	92.8	
			4	7.44	93.0	
			5	7.54	94.3	
			6	7.52	94.0	

表28 方法准确度实验数据—地表水

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
地表水	未检出	0.500	1	0.467	93.4	96.0
			2	0.467	93.4	
			3	0.440	88.0	
			4	0.493	98.6	
			5	0.520	104	
			6	0.493	98.6	
		4.00	1	3.72	93.0	93.2
			2	3.74	93.5	
			3	3.70	92.5	
			4	3.75	93.8	
			5	3.75	93.8	
			6	3.70	92.5	
		8.00	1	7.55	84.2	94.0
			2	7.50	83.8	
			3	7.56	84.4	
			4	7.47	83.4	
			5	7.50	83.8	
			6	7.55	84.2	

表29 方法准确度实验数据—生活污水

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
生活污水	未检出	0.500	1	0.440	88.0	92.4
			2	0.467	93.4	
			3	0.44	88.0	
			4	0.467	93.4	

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)		
			5	0.493	98.6			
			6	0.467	93.4			
			4.00	1	3.64		82.8	89.0
				2	3.56		81.0	
				3	3.54		80.5	
				4	3.53		80.2	
		5		3.58	81.2			
		6		3.53	80.2			
		8.00	1	7.49	85.1	93.8		
			2	7.49	85.1			
			3	7.41	84.2			
			4	7.60	86.4			
			5	7.50	85.2			
			6	7.50	85.2			

表30 方法准确度实验数据—工业废水

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
工业废水 1 [#]	未检出	0.500	1	0.440	88.0	93.4
			2	0.493	98.6	
			3	0.440	88.0	
			4	0.467	93.4	
			5	0.467	93.4	
			6	0.493	98.6	
		4.00	1	3.87	96.8	97.5
			2	3.94	98.5	
			3	3.89	97.2	
			4	3.87	96.8	
			5	3.85	96.2	
			6	3.97	99.2	
		8.00	1	7.40	90.6	92.9
			2	7.45	91.2	
			3	7.42	90.9	
			4	7.40	90.6	

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
工业废水 2 [#]	1.37		5	7.49	91.8	
			6	7.47	91.5	
		0.500	1	1.83	92.0	88.0
			2	1.77	80.0	
			3	1.8	86.0	
			4	1.8	86.0	
			5	1.85	96.0	
			6	1.83	92.0	
		4.00	1	5.16	94.8	95.8
			2	5.21	96.0	
			3	5.13	94.0	
			4	5.16	94.8	
			5	5.27	97.5	
			6	5.24	96.8	
		8.00	1	8.89	94.0	95.2
			2	9.08	96.4	
			3	8.97	95.0	
			4	9.05	96.0	
5	9.02		95.6			
6	8.94		94.6			

5.6.9 质量保证和质量控制

5.6.9.1 校准

统计实验室内及验证实验室间的校准曲线，见表 31。据此规定：每批样品分析均须建立校准曲线，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。

表31 七家实验室校准曲线汇总表

实验室编号	校准曲线截距	校准曲线斜率	校准曲线相关系数
0 编制组	0.0021	0.0041	0.9999
1 天津	0.0014	0.0040	0.9999
2 河南	0.0042	0.0040	0.9999
3 三门峡	0.0047	0.0040	0.9999
4 济源	0.0024	0.0037	0.9999
5 栾川	0.0031	0.0041	0.9999

实验室编号	校准曲线截距	校准曲线斜率	校准曲线相关系数
6 广电	0.0014	0.0037	0.9999

5.6.9.2 平行双样

分别计算 6 家验证实验室的地表水、地下水、生活污水和工业废水平行样品中在每一加标浓度水平下叠氮化物的最大相对偏差，详见表 32。据此规定：每 20 个样品或每批次样品（≤20 个/批）应至少测定一组平行双样，测定结果的相对偏差应≤20%。

表32 平行样中叠氮化物最大相对偏差数据汇总表

实验室编号	样品加标浓度水平 (mg/L)	地表水平行样最大相对偏差 (%)	地下水平行样最大相对偏差 (%)	生活污水平行样最大相对偏差 (%)	工业废水平行样最大相对偏差 (%)
1 天津	0.500	9.43	14.3	12.2	4.89
	4.00	6.38	3.97	3.01	5.89
	8.00	4.19	5.13	5.41	1.49
2 河南	0.500	4.85	5.75	5.62	1.92
	4.00	1.95	2.08	1.46	1.63
	8.00	1.10	1.30	0.72	2.32
3 三门峡	0.500	7.87	8.05	7.87	8.49
	4.00	7.71	5.32	6.38	7.31
	8.00	6.97	5.03	3.83	3.67
4 济源	0.500	7.53	4.17	4.17	3.30
	4.00	1.28	1.53	0.88	1.53
	8.00	1.01	0.69	0.44	0.55
5 栾川	0.500	5.38	6.25	6.98	1.14
	4.00	2.58	1.28	1.94	0.97
	8.00	0.83	1.09	1.27	0.65
6 广电	0.500	4.85	2.08	5.75	3.78
	4.00	1.54	1.56	0.93	2.31
	8.00	3.08	0.98	2.38	3.33

5.6.9.3 基体加标

统计的 6 家验证实验室地表水、地下水、生活污水和工业废水样品叠氮化物基体加标回收率最终值范围为 78.7%~111%，据此规定：每 20 个样品或每批次样品（≤20 个/批）应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应在 75%~115%之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

选择有丰富实践经验的单位进行实验室间方法验证工作,分别是天津市环境监测中心(1 天津)、河南省环境监测中心(2 河南)、三门峡市环境监测站(3 三门峡)、济源市环境监测站(4 济源)、栾川县环境保护监测站(5 栾川)及河南广电计量检测有限公司(6 广电)。6家验证实验室涵盖直辖市、省级、地市级、县级和第三方检测机构,具有较强的代表性。验证实验室及验证人员的基本情况见表33。

表33 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限
天津市环境 监测中心	刘金冠	女	34	高级工程师	环境工程	10
	韩少强	男	28	工程师	化学工程	2
	郭鸿博	女	35	工程师	环境科学	9
河南省环境 监测中心	朱泽军	男	38	工程师	林学	15
	赵辉	女	33	工程师	环境科学	8
	张丹丹	女	31	助工	环境工程	7
	许晓翠	女	30	助工	化学工程与工艺	6
三门峡市环 境监测站	杨淮涛	男	51	工程师	环境监测	30
	胡丽娟	女	46	工程师	环境工程	24
	乔欢欢	女	33	工程师	环境科学	8
	王根	男	29	助理工程师	环境工程	8
济源市环境 监测站	安永生	男	40	工程师	环境工程	18
	李申阳	男	25	技术员	环境工程	3
	吴志霞	女	29	助理工程师	环境工程	6
栾川县环境 保护监测站	李怀超	男	51	工程师	环境工程	27
	潘海霞	女	51	工程师	环境工程	17
	李少玉	女	36	高级工	环境工程	13
	张梦鸽	女	26	技术员	环境科学	2
河南广电计 量检测有限 公司	严雪伟	男	28	助理工程师	环境工程	6
	孙攀栋	男	30	助理工程师	生物技术	6
	高帅鹏	男	31	工程师	化学工程	4

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。验证的主要内容包括方法检出限、测定下限、实验室间精密度及准确度。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成方法验证报告。

（1）方法检出限的测定

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A 方法特性指标确定方法中 A.1.1 的规定，各验证实验室按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白实验，将各测定结果换算为样品中的浓度，计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，此时方法检出限 $MDL = 3.143 \times S$ 。以 4 倍方法检出限为测定下限。

（2）精密度的验证

空白加标样品的测定：各验证实验室分别自行配制叠氮根含量分别为 0.500 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L 的实验用水加标样品，每个浓度样品按照样品分析的全部步骤平行测定 6 次，计算实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，计算方法详见《环境监测 分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A 中 A.3.1。

实际样品加标的测定：分别采集地表水、地下水、生活污水和工业废水样品，进行加标实验。地表水、地下水和生活污水样品由验证单位自行采集；工业废水由标准编制组统一提供，为标准编制组当地化工行业的工艺废水。

各验证实验室对有检出叠氮化物的实际样品按照样品分析的全部步骤平行测定 6 次；对未检出叠氮化物的实际样品，自行配制叠氮根浓度分别为 0.500 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L 的加标样品，每个浓度样品按照样品分析的全部步骤平行测定 6 次，计算实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

（3）准确度的验证

分别采集地表水、地下水、生活污水和工业废水样品，进行加标实验。地表水、地下水和生活污水样品由验证单位自行采集；工业废水由标准编制组统一提供，为标准编制组当地化工行业的工艺废水。

各验证实验室在 4 种类型的实际样品中分别加入叠氮根浓度为 0.500 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L 的标准溶液，按照样品分析的全部步骤平行测定 6 次，计算实验室内平均值、加标回收率等各项参数。

6.2 方法验证过程

根据验证单位的资质能力，同时兼顾实验室类型，确定了 6 家方法验证实验室，6 家实验室均按照方法验证方案准备实验用品。

在方法验证前，对参加验证的操作人员进行培训，熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程，试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求，确定验证报告提交时间。

6 家实验室按照方法验证方案开展验证实验工作，对验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.3 方法验证结论

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。6家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限

通过对6家实验室的检出限数据进行汇总，该方法检出限为0.03 mg/L~0.08 mg/L，测定下限为0.12 mg/L~0.32 mg/L。满足《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）中火工药剂生产企业水污染物涉及叠氮化物（以 N_3^- 计）限值为3.0 mg/L、5.0 mg/L的要求。最终确定本标准的检出限为0.08 mg/L。

(2) 重现性及再现性

六家实验室对叠氮根加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.0%~9.5%、0.9%~5.0%和0.4%~3.7%；实验室间相对标准偏差分别为4.2%、2.2%和2.5%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.34 mg/L和0.45 mg/L；再现性限分别为0.09 mg/L、0.40 mg/L和0.67 mg/L。

六家实验室对叠氮根加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地表水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为3.6%~7.7%、1.0%~5.5%和0.6%~3.3%；实验室间相对标准偏差分别为6.0%、2.8%和2.4%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.33 mg/L和0.56 mg/L；再现性限分别为0.11 mg/L、0.43 mg/L和0.76 mg/L。

六家实验室叠氮根加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地下水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.3%~9.9%、1.0%~3.7%和0.5%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%、3.6%和2.0%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.24 mg/L和0.49 mg/L；再现性限分别为0.10 mg/L、0.44 mg/L和0.63 mg/L。

六家实验室对叠氮根加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的生活污水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为4.2%~10.3%、0.5%~4.7%和0.4%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%、3.4%和2.6%；重复性限分别为0.08 mg/L、0.25 mg/L和0.48 mg/L；再现性限分别为0.10 mg/L、0.43 mg/L和0.71 mg/L。

六家实验室对含叠氮根平均浓度为1.31 mg/L，加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的工业废水加标样品进行了6次重复加标分析测定：实验室内相对标准偏差分别为2.2%~8.8%、0.9%~6.9%、0.7%~5.9%和0.5%~3.2%；实验室间相对标准偏差分别为9.1%、6.6%、1.7%和1.4%；重复性限分别为0.17 mg/L、0.18 mg/L、0.45 mg/L和0.45 mg/L；再现性限分别为0.37 mg/L、0.37 mg/L、0.48 mg/L和0.54 mg/L。

(3) 准确度

六家实验室对叠氮根加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地表水样品进行了6次重复加标分析测定：加标回收率分别为90.0%~104%、91.0%~98.5%和92.2%~98.8%；加标回收率最终值分别为98.3%±12%、96.3%±5.6%和96.6%±4.8%。

六家实验室对叠氮根加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的地下水样品进行了6次重复加标分析测定：加标回收率分别为88.0%~102%、89.0%~102%和93.4%~99.1%；加标回收率最终值分别为94.3%±12%、95.8%±7.2%和96.8%±4.0%。

六家实验室对叠氮根加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的生活污水样品进

行了6次重复加标分析测定：平均加标回收率范围分别为88.0%~98.0%、90.5%~99.0%和92.5%~99.4%；加标回收率最终值分别为90.3%±12%、95.5%±6.8%和95.7%±5.2%。

六家实验室对含叠氮根平均浓度为1.31 mg/L，加标浓度为0.50 mg/L、4.00 mg/L和8.00 mg/L的工业废水加标样品进行了6次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为88.0%~96.0%、94.5%~98.0%和93.0%~98.9%，加标回收率最终值分别为93.0%±6.6%、96.3%±2.4%和96.4%±4.4%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

具体验证数据见附《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

根据开题论证会意见，方法名称由《水质 叠氮化物的测定 比色法》改为《水质 叠氮化物的测定 分光光度法》。

8 参考文献

- [1] Herber R H. Cheng H. S. Inorganic Chemistry. 8. 2145. 1969.
- [2] Huheey J E. Journal Physics and Chemistry. 70. 2086. 1966.
- [3] Treinin A. The Chemistry of the Azide Group Chapter 1. New Youk. 1971,10(6):6-8.
- [4] 王箴. 化工辞典（第三版）[M]. 北京:化学工业出版社, 1993. 874.
- [5] 刘自汤,劳允亮. 起爆药实验[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1995. 71-72.
- [6] 宋立民. 叠氮化钠在有机合成中的应用[J]. 河北化工,2007,30(4):6-8.
- [7] 汪玉波.有机腈单化合物的合成研究进展.有机化学.2012,32（6）,2231-2238.
- [8] 邵菊香,程新路,杨向东,等. 对一些叠氮化物的叠氮自由基键离解能的计算[J]. 四川师范大学学报:自然科学版,2007,35(1) :8-82.
- [9] Klelnbofs A et al. Azide. Mutation Research 1978,55:165-195.
- [10] Fairbsll L.T et al. In Patty F A(ed), Industrial Hygiene and Toxicology, 2ed Intecscience Publisher, New York 1963,11:2212-2213.
- [11] 周武超,王亚兵,曹国平. 分光光度法测定叠氮根含量的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2005,4(1):62-65.
- [12] Kleinhofs A, Owais WM, Nilan RA. Azide. Mut Res 1978,55:165.
- [13] Mettler FA. Neuropathological effects of sodium azide administration in primates. Fedproc 1972,31:1504.
- [14] Frederick KA,Babish JG. Evaluation of mutagenicity and other adverse effects of Occupational exposure to sodium azide.Reg Tox pharm, 1982,2:308.
- [15] 马宝珊, 陈敬斌, 许清莲等.叠氮酸吸入毒性研究,《卫生研究》1990年第19卷02期8-11.
- [16] 吕伯钦, 曾昭慧, 王志爽等.接触叠氮酸作业工人的健康危害研究,《卫生研究》1992年第21卷第06期281-283.

- [17] ACGIH. Documentation of the threshold limit values. 4ed. Sodium Azide. Am Confer Gover: Ind Hyg Inc 1980. 368.
- [18] Feigl F. Spot tests, inorganic application[M]. 4th ed. New York: Elsevier, 1954.
- [19] Wallace R M, Dukes E K. Determination of hydrazoic acid and ferric ion by spectrophotometric measurement of the ferric azide complex[J]. Anal Chem, 1961(33): 242-244.
- [20] Anton A, Dodd J G. Spectrophotometric determination of azide with ferric perchlorate[J]. Anal Chem, 1960(32): 1209-1210.
- [21] Neves E A, Oliveira E DE, Sant Agostino L. Separation and spectrophotometric determination of azide[J]. Analytica Chimica Acta, 1976(87): 243-246.
- [22] Mehra M C, Garvie R. Spectrophotometric determination of azide ion in an aqueous medium[J]. Microchemical Journal, 1980(25): 223-227.
- [23] Terpinski EA. Spectrophotometric determination of sodium azide[J]. Analyst, 1985(110): 1403-1405.
- [24] 陈洁, 张信学. 紫外光度法测定废水中叠氮根含量的研究[J]. 南京理工大学学报, 1997, 21(2): 126-129.
- [25] 黄燕, 徐兰琴. 薄层-紫外法测定混合物中叠氮化钠的含量[J]. 分析实验室, 2001, (1): 51-52.
- [26] 吕平, 胡忠阳, 赵云霞, 等. 离子色谱法测定酒中叠氮根离子[J]. 分析实验室, 2010, 29(12): 28-30.
- [27] 谭颖喆. 离子色谱法测定工业废水中的叠氮化物[J]. 环境科学导览, 2016, 35(增): 194-196.
- [28] 金米聪, 颜金良, 符展明. 高效液相色谱法测定叠氮粘合剂中残留叠氮化钠[J]. 分析仪器, 1999(1): 38-40.
- [29] 曾昭慧. 空气中叠氮酸浓度测定方法的研究[J]. 卫生研究, 1989, 15(5): 11-14.

附

方法验证报告

方法名称： 水质 叠氮化物的测定 分光光度法

项目主编单位： 洛阳市环境监测站、黎明化工研究设计院有限责任公司

验证单位： 天津市环境监测中心、河南省环境监测中心、三门峡市环境监测站、
济源市环境监测站、栾川县环境保护监测站和河南广电计量检测有限
公司

项目负责人及职称： 王万祥 高级工程师

通讯地址： 河南省洛阳市老城区九都路 328 号环保大厦 电话： 0379-63481318

报告编写人及职称： 刘睿 工程师

报告日期： 2017 年 12 月 30 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的6家验证实验室分别为：天津市环境监测中心（1天津）、河南省环境监测中心（2河南）、三门峡市环境监测站（3三门峡）、济源市环境监测站（4济源）、栾川县环境保护监测站（5栾川）、河南广电计量检测有限公司（6广电）。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	验证单位
刘金冠	女	34	高级工程师	环境工程	10	天津市环境监测中心
韩少强	男	28	工程师	化学工程	2	天津市环境监测中心
郭鸿博	女	35	工程师	环境科学	9	天津市环境监测中心
朱泽军	男	38	工程师	林学	15	河南省环境监测中心
赵辉	女	33	工程师	环境科学	8	河南省环境监测中心
张丹丹	女	31	助工	环境工程	7	河南省环境监测中心
许晓翠	女	30	助工	化学工程与工艺	6	河南省环境监测中心
杨淮涛	男	51	副站长 (工程师)	环境监测	30	三门峡市环境监测站
胡丽娟	女	46	工程师	环境工程	24	三门峡市环境监测站
乔欢欢	女	33	工程师	环境科学	8	三门峡市环境监测站
王根	男	29	助理工程师	环境工程	8	三门峡市环境监测站
安永生	男	40	工程师	环境工程	18	济源市环境监测站
李申阳	男	25	技术员	环境工程	3	济源市环境监测站
吴志霞	女	29	助理工程师	环境工程	6	济源市环境监测站
李怀超	男	51	工程师	环境工程	27	栾川县环境保护监测站站
潘海霞	女	51	工程师	环境工程	17	栾川县环境保护监测站
李少玉	女	36	高级工	环境工程	13	栾川县环境保护监测站
张梦鸽	女	26	/	环境科学	2	栾川县环境保护监测站
严雪伟	男	28	助理工程师	环境工程	6年	河南广电计量检测有限公司

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	验证单位
孙攀栋	男	30	助理工程师	生物技术	6年	河南广电计量检测有限公司
高帅鹏	男	31	工程师	化学工程	4年	河南广电计量检测有限公司

表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
智能一体化蒸馏仪	STEHDB-106-3	ST2015-1	良好	天津市环境监测中心
双光束紫外可见分光光度计	DR6000	1492931	良好	天津市环境监测中心
分光光度计	VIS-723G	010485	正常	河南省环境监测中心
电子天平	AE200	SMX-TZH-002-1	已检定	三门峡市环境监测站
可见分光光度计	722S	SMX-TZH-004-1	已检定	三门峡市环境监测站
分光光度计	T6	05-1610-02633	正常	济源市环境监测站
蒸馏仪	/	/	正常	济源市环境监测站
可见分光光度计	V-1200	VEC0802108	检定合格、 核查正常	栾川县环境保护监测站
电子天平	AL204/01	1229130354	检定合格、 核查正常	栾川县环境保护监测站
紫外分光光度计	UV-1800	A11485332415CS	正常	河南广电计量检测有限公司

表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处 理方法	验证单位
氢氧化钠	天津市凯通化学试剂有限公司（优级纯）	/	天津市环境监测中心
氨基磺酸氨	天津市光复精细化工研究所（分析纯）	/	
高氯酸铁	山东西亚化学股份有限公司（化学纯）	/	
叠氮化钠	青岛雪洁助剂有限公司、纯度 99.5%	/	
叠氮化钠	青岛雪洁助剂有限公司，50 g	/	河南省环境监测中心
高氯酸铁	山东西亚化学股份有限公司（化学纯）	/	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
氢氧化钠	北京化工厂，500 g	/	三门峡市环境监测站
氨基磺酸铵	天津市科密欧化学试剂有限公司（AR）	/	
叠氮化钠	青岛雪洁助剂有限公司，50 g	/	
高氯酸铁	山东西亚化学股份有限公司（化学纯）	/	
氨基磺酸铵	北京西中化工厂，100 g	/	
盐酸	北京化工厂，500 ml	/	济源市环境监测站
高氯酸铁	山东西亚化学股份有限公司（化学纯）	/	
叠氮化物	青岛雪洁助剂有限公司（优级纯）	/	
氢氧化钠	北京化工有限公司	/	
氨基磺酸铵	上海山浦化工有限公司	/	栾川县环境保护监测站
氢氧化钠	天津市风船化学试剂有限公司（分析纯）	/	
盐酸	洛阳昊华化学试剂有限公司（优级纯）	/	
高氯酸铁	山东西亚化学股份有限公司（化学纯）	/	
叠氮化钠	青岛雪洁助剂有限公司、纯度 99.5%	/	
氨基磺酸铵	上海山浦化工有限公司（分析纯）	/	河南广电计量检测有限公司
氢氧化钠	天津市风船化学试剂科技有限公司（AR）	/	
氨基磺酸铵	天津市科密欧化学试剂有限公司（AR）	/	
盐酸	北京化工厂（GR）	/	

1.2 目标化合物的检出限原始数据

通过对 6 家实验室的检出限数据进行汇总，其结果见表 1-4~表 1-9。

表 1-4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行样品编号	试样	
测定结果	1	0.74

平行样品编号		试样
(mg/L)	2	0.74
	3	0.77
	4	0.72
	5	0.76
	6	0.74
	7	0.70
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.74
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.023
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.07
测定下限 (mg/L)		0.28

表 1-5 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.51
	2	0.52
	3	0.51
	4	0.49
	5	0.49
	6	0.51
	7	0.51
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.51
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.011
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.04

平行样品编号	试样
测定下限 (mg/L)	0.16

表 1-6 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：三门峡市环境监测站

测试日期：2017.09.11

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.65
	2	0.64
	3	0.67
	4	0.64
	5	0.65
	6	0.71
	7	0.67
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.66
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.025
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.08
测定下限 (mg/L)		0.32

表 1-7 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：济源市环境监测站

测试日期：2017.08.30

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.60
	2	0.61
	3	0.61
	4	0.58

平行样品编号		试样
	5	0.63
	6	0.56
	7	0.61
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.60
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.023
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.07
测定下限 (mg/L)		0.28

表 1-8 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：栾川县环境保护监测站

测试日期：2017.09.20

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.50
	2	0.52
	3	0.54
	4	0.54
	5	0.52
	6	0.50
	7	0.50
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.52
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.018
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.06
测定下限 (mg/L)		0.24

表 1-9 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2017.09.08

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.54
	2	0.52
	3	0.51
	4	0.51
	5	0.52
	6	0.51
	7	0.51
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.52
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.011
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.03
测定下限 (mg/L)		0.12

结论：通过对 6 家实验室的目标化合物检出限数据进行汇总，该方法检出限为 0.03 mg/L~0.08 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L~0.32 mg/L，方法检出限满足《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》(GB 14470.2-2002)中火工药剂生产企业水污染物涉及叠氮化物(以 N_3^- 计)指标的限值均为 3.0 mg/L、5.0 mg/L 限值要求。

1.3 方法精密度测试数据

通过对 6 家实验室的目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见表 1-10~表 1-21。

表 1-10 精密度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		空白加标			地表水			地下水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/L)	1	0.60	4.37	7.49	0.50	3.87	7.44	0.53	3.79	7.39
	2	0.45	4.29	7.58	0.53	3.67	8.04	0.45	3.75	8.09

平行号	空白加标			地表水			地下水		
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
3	0.53	3.93	8.11	0.48	4.06	7.78	0.48	4.05	7.83
4	0.48	3.91	7.44	0.53	3.98	7.63	0.60	4.06	7.54
5	0.55	4.01	7.71	0.50	4.17	8.09	0.48	3.81	7.88
6	0.55	3.98	8.02	0.58	3.91	7.75	0.53	3.89	8.19
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.53	4.08	7.72	0.52	3.94	7.79	0.51	3.89	7.82
标准偏差 S_1 (mg/L)	0.05	0.20	0.28	0.04	0.17	0.25	0.05	0.13	0.31
相对标准偏差 RSD_1 (%)	9.5	5.0	3.7	7.7	4.4	3.3	9.9	3.4	4.0

表 1-11 精密度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号	生活污水			工业废水				
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	0.55	3.98	7.49	1.05	1.56	5.06	8.91
	2	0.48	3.87	7.83	1.13	1.46	4.89	9.17
	3	0.45	4.11	7.35	1.01	1.61	5.30	8.9
	4	0.52	3.98	8.02	1.06	1.53	4.83	8.95
	5	0.52	3.89	7.68	1.12	1.60	4.71	9.05
	6	0.43	3.89	8.19	1.03	1.49	5.13	8.93
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.49	3.95	7.76	1.07	1.54	4.99	8.98	
标准偏差 S_1 (mg/L)	0.05	0.09	0.32	0.05	0.06	0.22	0.11	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	10.3	2.3	4.2	4.7	3.9	4.4	1.2	

表 1-12 精密度测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		空白加标			地表水			地下水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定 结果 (mg/L)	1	0.49	3.86	7.79	0.52	3.92	7.64	0.42	3.87	7.69
	2	0.51	3.81	7.59	0.49	3.77	7.76	0.46	3.84	7.79
	3	0.49	3.91	7.71	0.52	3.84	7.81	0.46	3.76	7.62
	4	0.51	3.92	7.77	0.54	3.79	7.72	0.44	3.89	7.64
	5	0.52	3.89	7.82	0.51	3.89	7.69	0.42	3.92	7.76
	6	0.51	3.84	7.52	0.54	3.91	7.77	0.41	3.79	7.82
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.50	3.87	7.70	0.52	3.85	7.73	0.44	3.84	7.72
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.01	0.04	0.12	0.02	0.06	0.06	0.02	0.06	0.08
相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.0	1.0	1.6	3.8	1.6	0.8	4.5	1.6	1.0

表 1-13 精密度测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		生活污水			工业废水			
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定 结果 (mg/L)	1	0.46	3.77	7.64	1.36	1.84	5.19	9.26
	2	0.42	3.72	7.61	1.42	1.84	5.29	9.06
	3	0.44	3.82	7.69	1.41	1.79	5.22	8.84
	4	0.42	3.81	7.72	1.34	1.86	5.12	9.02
	5	0.47	3.74	7.62	1.39	1.82	5.26	9.11
	6	0.46	3.71	7.62	1.41	1.84	5.21	9.19
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.44	3.76	7.65	1.39	1.83	5.22	9.08

平行号	生活污水			工业废水			
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3
标准偏差 S_2 (mg/L)	0.02	0.05	0.04	0.03	0.02	0.06	0.15
相对标准偏差 RSD_2 (%)	4.5	1.3	0.5	2.2	1.1	1.1	1.7

表 1-14 精密度测试数据表

验证单位：三门峡市环境监测站

测试日期：2017.09.11

平行号	空白加标			地表水			地下水			
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.43	3.79	7.30	0.47	3.98	7.55	0.43	3.50	7.72
	2	0.47	3.67	7.60	0.43	3.41	6.74	0.40	3.38	7.41
	3	0.48	4.15	7.10	0.48	3.55	7.17	0.45	3.50	6.98
	4	0.53	4.12	7.56	0.45	3.51	7.42	0.43	3.62	7.68
	5	0.52	4.03	7.60	0.41	3.60	7.75	0.47	3.57	7.56
	6	0.45	3.91	7.39	0.45	3.76	7.67	0.45	3.76	7.49
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	0.48	3.94	7.42	0.45	3.64	7.38	0.44	3.56	7.47	
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.04	0.19	0.20	0.03	0.20	0.38	0.02	0.13	0.27	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	8.3	4.8	2.7	6.7	5.5	5.1	4.5	3.7	3.6	

表 1-15 精密度测试数据表

验证单位：三门峡市环境监测站

测试日期：2017.09.11

平行号	生活污水			工业废水				
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.45	4.17	7.72	1.43	1.93	4.82	8.79
	2	0.48	3.96	7.15	1.27	1.69	5.15	8.56

平行号	生活污水			工业废水			
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3
3	0.41	3.67	7.46	1.34	1.88	5.58	9.13
4	0.47	3.77	7.15	1.45	1.84	4.88	8.53
5	0.43	3.86	7.55	1.22	1.67	5.44	8.66
6	0.41	3.74	7.39	1.53	1.98	5.03	9.18
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	0.44	3.86	7.40	1.37	1.83	5.15	8.81
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.03	0.18	0.23	0.12	0.13	0.31	0.28
相对标准偏差 RSD_3 (%)	6.8	4.7	3.1	8.8	7.1	6.0	3.2

表 1-16 精密度测试数据表

验证单位：济源市环境监测站

测试日期：2017.08.30

平行号	空白加标			地表水			地下水			
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	0.49	3.91	7.91	0.50	3.97	7.90	0.50	3.92	7.99
	2	0.46	3.83	7.98	0.43	3.88	7.88	0.48	3.87	7.97
	3	0.46	3.88	7.93	0.48	3.92	7.87	0.46	3.96	7.92
	4	0.49	3.89	7.94	0.48	3.90	7.97	0.50	3.97	7.94
	5	0.48	3.93	7.91	0.46	3.96	7.81	0.46	3.99	7.90
	6	0.46	3.81	7.96	0.44	3.87	7.94	0.48	3.97	7.88
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	0.47	3.88	7.94	0.47	3.92	7.90	0.48	3.95	7.93	
标准偏差 S_4 (mg/L)	0.02	0.05	0.03	0.03	0.04	0.06	0.02	0.04	0.04	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	4.3	1.3	0.4	6.4	1.0	0.8	4.2	1.0	0.5	

表 1-17 精密度测试数据表

验证单位：济源市环境监测站

测试日期：2017.08.30

平行号		生活污水			工业废水			
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定 结果 (mg/L)	1	0.50	3.92	7.90	1.36	1.76	5.20	8.98
	2	0.48	3.94	7.96	1.31	1.78	5.24	8.97
	3	0.46	3.96	7.94	1.33	1.87	5.18	9.07
	4	0.50	3.97	7.99	1.34	1.88	5.15	9.06
	5	0.46	3.99	7.92	1.38	1.81	5.31	9.00
	6	0.46	3.97	7.96	1.36	1.85	5.25	9.04
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.48	3.96	7.95	1.35	1.83	5.22	9.02
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.02	0.02	0.03	0.03	0.05	0.06	0.04
相对标准偏差 RSD_4 (%)		4.2	0.5	0.4	2.2	2.7	1.1	0.4

表 1-18 精密度测试数据表

验证单位：栾川县环境保护监测站

测试日期：2017.09.20

平行号		空白加标			地表水			地下水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定 结果 (mg/L)	1	0.47	3.95	7.94	0.49	3.77	7.77	0.48	3.95	7.73
	2	0.49	3.92	7.90	0.44	3.93	7.84	0.51	3.90	7.78
	3	0.47	3.97	7.87	0.49	3.89	7.80	0.45	3.85	7.88
	4	0.50	4.02	7.95	0.50	3.79	7.85	0.50	3.92	7.80
	5	0.50	3.94	7.92	0.46	3.80	7.84	0.45	3.93	7.90
	6	0.52	3.99	7.97	0.47	3.97	7.90	0.46	3.86	7.85
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.49	3.97	7.93	0.48	3.86	7.83	0.48	3.90	7.82
标准偏差 S_5		0.02	0.04	0.04	0.02	0.08	0.04	0.03	0.04	0.06

平行号	空白加标			地表水			地下水		
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
(mg/L)									
相对标准偏差 RSD_5 (%)	3.9	0.9	0.5	4.8	2.1	0.6	5.4	1.0	0.8

表 1-19 精密度测试数据表

验证单位：栾川县环境保护监测站

测试日期：2017.09.20

平行号	生活污水			工业废水				
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	0.45	3.57	7.55	1.34	1.77	5.23	9.25
	2	0.40	3.60	7.36	1.26	1.75	5.17	9.18
	3	0.41	3.68	7.44	1.29	1.78	5.13	9.13
	4	0.43	3.54	7.49	1.29	1.74	5.18	9.2
	5	0.43	3.63	7.47	1.38	1.75	5.2	9.22
	6	0.46	3.68	7.50	1.35	1.77	5.15	9.17
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)	0.43	3.62	7.47	1.32	1.76	5.18	9.19	
标准偏差 S_5 (mg/L)	0.02	0.05	0.06	0.04	0.02	0.04	0.04	
相对标准偏差 RSD_5 (%)	4.2	1.4	0.8	3.4	1.1	0.8	0.4	

表 1-20 精密度测试数据表

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2017.09.08

平行号	空白加标			地表水			地下水			
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	0.51	3.86	7.69	0.49	3.84	7.70	0.47	3.79	7.61
	2	0.49	3.94	7.89	0.52	3.94	8.03	0.49	3.91	7.76

平行号	空白加标			地表水			地下水		
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
3	0.49	3.83	7.46	0.52	3.91	7.55	0.47	3.79	7.61
4	0.49	3.89	7.71	0.54	3.92	7.70	0.49	3.84	7.67
5	0.49	3.84	7.74	0.50	3.96	7.67	0.49	3.87	7.72
6	0.51	3.69	7.79	0.50	3.85	7.77	0.47	3.82	7.72
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	0.50	3.84	7.71	0.51	3.90	7.74	0.48	3.84	7.68
标准偏差 S_6 (mg/L)	0.01	0.08	0.14	0.02	0.05	0.16	0.01	0.05	0.06
相对标准偏差 RSD_6 (%)	2.1	2.2	1.9	3.6	1.2	2.1	2.3	1.2	0.8

表 1-21 精密度测试数据表

验证单位: 河南广电计量检测有限公司

测试日期: 2017. 09. 08

平行号	生活污水			工业废水				
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	原浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	0.43	3.78	7.65	1.35	1.82	5.20	9.05
	2	0.43	3.76	7.66	1.43	1.92	5.32	9.32
	3	0.43	3.71	7.58	1.35	1.82	5.08	9.00
	4	0.41	3.81	7.70	1.3	1.87	5.25	8.90
	5	0.41	3.78	7.95	1.37	1.78	5.15	8.72
	6	0.46	3.78	7.73	1.33	1.85	5.22	9.12
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	0.43	3.77	7.71	1.36	1.84	5.20	9.02	
标准偏差 S_6 (mg/L)	0.02	0.03	0.13	0.04	0.05	0.08	0.20	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	4.3	0.9	1.7	3.2	2.7	1.5	2.2	

1.4 方法准确度测试原始数据

通过对 6 家实验室的目标化合物准确度数据进行汇总, 其结果见表 1-22~表 1-45。

表 1-22 地表水加标样品测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		地表水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.50	N.D.	3.87	N.D.	7.44
	2	N.D.	0.53	N.D.	3.67	N.D.	8.04
	3	N.D.	0.48	N.D.	4.06	N.D.	7.78
	4	N.D.	0.53	N.D.	3.98	N.D.	7.63
	5	N.D.	0.50	N.D.	4.17	N.D.	8.09
	6	N.D.	0.58	N.D.	3.91	N.D.	7.75
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)		N.D.	0.52	N.D.	3.94	N.D.	7.79
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_1 (%)		104		98.5		97.4	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-23 地表水加标样品测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		地表水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.52	N.D.	3.92	N.D.	7.64
	2	N.D.	0.49	N.D.	3.77	N.D.	7.76
	3	N.D.	0.52	N.D.	3.84	N.D.	7.81
	4	N.D.	0.54	N.D.	3.79	N.D.	7.72
	5	N.D.	0.51	N.D.	3.89	N.D.	7.69
	6	N.D.	0.54	N.D.	3.91	N.D.	7.77
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)		N.D.	0.52	N.D.	3.85	N.D.	7.73

平行号	地表水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_2 (%)	104		96.2		96.6	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-24 地表水加标样品测试数据表

验证单位：三门峡市环境监测站

测试日期：2017.09.11

平行号	地表水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.47	N.D.	3.98	N.D.	7.55
	2	N.D.	0.43	N.D.	3.41	N.D.	6.74
	3	N.D.	0.48	N.D.	3.55	N.D.	7.17
	4	N.D.	0.45	N.D.	3.51	N.D.	7.42
	5	N.D.	0.41	N.D.	3.6	N.D.	7.75
	6	N.D.	0.45	N.D.	3.76	N.D.	7.67
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)		N.D.	0.45	N.D.	3.64	N.D.	7.38
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_3 (%)		90.0		91.0		92.2	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-25 地表水加标样品测试数据表

验证单位：济源市环境监测站

测试日期：2017.08.30

平行号		地表水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.50	N.D.	3.97	N.D.	7.90
	2	N.D.	0.43	N.D.	3.88	N.D.	7.88
	3	N.D.	0.48	N.D.	3.92	N.D.	7.87
	4	N.D.	0.48	N.D.	3.90	N.D.	7.97
	5	N.D.	0.46	N.D.	3.96	N.D.	7.81
	6	N.D.	0.44	N.D.	3.87	N.D.	7.94
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)		N.D.	0.47	N.D.	3.92	N.D.	7.90
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_4 (%)		94.0		98.0		98.8	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-26 地表水加标样品测试数据表

验证单位：栾川县环境保护监测站

测试日期：2017.09.20

平行号		地表水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.49	N.D.	3.77	N.D.	7.77
	2	N.D.	0.44	N.D.	3.93	N.D.	7.84
	3	N.D.	0.49	N.D.	3.89	N.D.	7.80
	4	N.D.	0.50	N.D.	3.79	N.D.	7.85
	5	N.D.	0.46	N.D.	3.80	N.D.	7.84
	6	N.D.	0.47	N.D.	3.97	N.D.	7.90
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)		N.D.	0.48	N.D.	3.86	N.D.	7.83

平行号	地表水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_5 (%)	96.0		96.5		97.8	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-27 地表水加标样品测试数据表

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2017.09.08

平行号	地表水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.49	N.D.	3.84	N.D.	7.70
	2	N.D.	0.52	N.D.	3.94	N.D.	8.03
	3	N.D.	0.52	N.D.	3.91	N.D.	7.55
	4	N.D.	0.54	N.D.	3.92	N.D.	7.70
	5	N.D.	0.50	N.D.	3.96	N.D.	7.67
	6	N.D.	0.50	N.D.	3.85	N.D.	7.77
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)		N.D.	0.51	N.D.	3.90	N.D.	7.74
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_6 (%)		102		97.5		96.8	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-28 地下水加标样品测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		地下水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.53	N.D.	3.79	N.D.	7.39
	2	N.D.	0.45	N.D.	3.75	N.D.	8.09
	3	N.D.	0.48	N.D.	4.05	N.D.	7.83
	4	N.D.	0.60	N.D.	4.06	N.D.	7.54
	5	N.D.	0.48	N.D.	3.81	N.D.	7.88
	6	N.D.	0.53	N.D.	3.89	N.D.	8.19
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)		N.D.	0.51	N.D.	3.89	N.D.	7.82
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_1 (%)		102		97.2		97.8	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-29 地下水加标样品测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		地下水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.42	N.D.	3.87	N.D.	7.69
	2	N.D.	0.46	N.D.	3.84	N.D.	7.79
	3	N.D.	0.46	N.D.	3.76	N.D.	7.62
	4	N.D.	0.44	N.D.	3.89	N.D.	7.64
	5	N.D.	0.42	N.D.	3.92	N.D.	7.76
	6	N.D.	0.41	N.D.	3.79	N.D.	7.82
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)		N.D.	0.44	N.D.	3.84	N.D.	7.72

平行号	地下水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_2 (%)	88.0		96.0		96.5	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-30 地下水加标样品测试数据表

验证单位：三门峡市环境监测站

测试日期：2017.09.11

平行号	地下水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.43	N.D.	3.50	N.D.	7.72
	2	N.D.	0.40	N.D.	3.38	N.D.	7.41
	3	N.D.	0.45	N.D.	3.50	N.D.	6.98
	4	N.D.	0.43	N.D.	3.62	N.D.	7.68
	5	N.D.	0.47	N.D.	3.57	N.D.	7.56
	6	N.D.	0.45	N.D.	3.76	N.D.	7.49
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)		N.D.	0.44	N.D.	3.56	N.D.	7.47
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_3 (%)		88.0		89.0		93.4	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-31 地下水加标样品测试数据表

验证单位：济源市环境监测站

测试日期：2017.08.30

平行号		地下水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.50	N.D.	3.92	N.D.	7.99
	2	N.D.	0.48	N.D.	3.87	N.D.	7.97
	3	N.D.	0.46	N.D.	3.96	N.D.	7.92
	4	N.D.	0.50	N.D.	3.97	N.D.	7.94
	5	N.D.	0.46	N.D.	3.99	N.D.	7.90
	6	N.D.	0.48	N.D.	3.97	N.D.	7.88
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)		N.D.	0.47	N.D.	3.92	N.D.	7.90
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_4 (%)		96.0		98.8		99.1	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-32 地下水加标样品测试数据表

验证单位：栾川县环境保护监测站

测试日期：2017.09.20

平行号		地下水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.48	N.D.	3.95	N.D.	7.73
	2	N.D.	0.51	N.D.	3.90	N.D.	7.78
	3	N.D.	0.45	N.D.	3.85	N.D.	7.88
	4	N.D.	0.50	N.D.	3.92	N.D.	7.80
	5	N.D.	0.45	N.D.	3.93	N.D.	7.90
	6	N.D.	0.46	N.D.	3.86	N.D.	7.85
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)		N.D.	0.48	N.D.	3.90	N.D.	7.82

平行号	地下水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_5 (%)	96.0		97.5		97.7	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-33 地下水加标样品测试数据表

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2017.09.08

平行号	地下水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.47	N.D.	3.79	N.D.	7.61
	2	N.D.	0.49	N.D.	3.91	N.D.	7.76
	3	N.D.	0.47	N.D.	3.79	N.D.	7.61
	4	N.D.	0.49	N.D.	3.84	N.D.	7.67
	5	N.D.	0.49	N.D.	3.87	N.D.	7.72
	6	N.D.	0.47	N.D.	3.82	N.D.	7.72
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)		N.D.	0.48	N.D.	3.84	N.D.	7.68
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_6 (%)		96.0		96.0		96.0	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-34 生活污水加标样品测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		生活污水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.55	N.D.	3.98	N.D.	7.49
	2	N.D.	0.48	N.D.	3.87	N.D.	7.83
	3	N.D.	0.45	N.D.	4.11	N.D.	7.35
	4	N.D.	0.52	N.D.	3.98	N.D.	8.02
	5	N.D.	0.52	N.D.	3.89	N.D.	7.68
	6	N.D.	0.43	N.D.	3.89	N.D.	8.19
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)		N.D.	0.49	N.D.	3.95	N.D.	7.76
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_1 (%)		98.0		98.8		97.0	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-35 生活污水加标样品测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		生活污水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.46	N.D.	3.77	N.D.	7.64
	2	N.D.	0.42	N.D.	3.72	N.D.	7.61
	3	N.D.	0.44	N.D.	3.82	N.D.	7.69
	4	N.D.	0.42	N.D.	3.81	N.D.	7.72
	5	N.D.	0.47	N.D.	3.74	N.D.	7.62
	6	N.D.	0.46	N.D.	3.71	N.D.	7.62
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)		N.D.	0.44	N.D.	3.76	N.D.	7.65

平行号	生活污水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_2 (%)	88.0		94.0		95.6	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-36 生活污水加标样品测试数据表

验证单位：三门峡市环境监测站

测试日期：2017.09.11

平行号	生活污水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.45	N.D.	4.17	N.D.	7.72
	2	N.D.	0.48	N.D.	3.96	N.D.	7.15
	3	N.D.	0.41	N.D.	3.67	N.D.	7.46
	4	N.D.	0.47	N.D.	3.77	N.D.	7.15
	5	N.D.	0.43	N.D.	3.86	N.D.	7.55
	6	N.D.	0.41	N.D.	3.74	N.D.	7.39
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)		N.D.	0.44	N.D.	3.86	N.D.	7.40
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_3 (%)		88.0		96.5		92.5	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-37 生活污水加标样品测试数据表

验证单位：济源市环境监测站

测试日期：2017.08.30

平行号		生活污水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.50	N.D.	3.92	N.D.	7.90
	2	N.D.	0.48	N.D.	3.94	N.D.	7.96
	3	N.D.	0.46	N.D.	3.96	N.D.	7.94
	4	N.D.	0.50	N.D.	3.97	N.D.	7.99
	5	N.D.	0.46	N.D.	3.99	N.D.	7.92
	6	N.D.	0.46	N.D.	3.97	N.D.	7.96
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)		N.D.	0.48	N.D.	3.96	N.D.	7.95
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_4 (%)		96.0		99.0		99.4	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-38 生活污水加标样品测试数据表

验证单位：栾川县环境保护监测站

测试日期：2017.09.20

平行号		地表水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.45	N.D.	3.57	N.D.	7.55
	2	N.D.	0.40	N.D.	3.60	N.D.	7.36
	3	N.D.	0.41	N.D.	3.68	N.D.	7.44
	4	N.D.	0.43	N.D.	3.54	N.D.	7.49
	5	N.D.	0.43	N.D.	3.63	N.D.	7.47
	6	N.D.	0.46	N.D.	3.68	N.D.	7.5
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)		N.D.	0.43	N.D.	3.62	N.D.	7.47

平行号	地表水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_5 (%)	86.0		90.5		93.3	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-39 生活污水加标样品测试数据表

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2017.09.08

平行号	生活污水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	N.D.	0.43	N.D.	3.78	N.D.	7.65
	2	N.D.	0.43	N.D.	3.76	N.D.	7.66
	3	N.D.	0.43	N.D.	3.71	N.D.	7.58
	4	N.D.	0.41	N.D.	3.81	N.D.	7.7
	5	N.D.	0.41	N.D.	3.78	N.D.	7.95
	6	N.D.	0.46	N.D.	3.78	N.D.	7.73
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)		N.D.	0.43	N.D.	3.77	N.D.	7.71
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_6 (%)		86.0		94.2		96.4	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-40 工业废水加标样品测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		工业废水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	1.05	1.56	1.05	5.06	1.05	8.91
	2	1.13	1.46	1.13	4.89	1.13	9.17
	3	1.01	1.61	1.01	5.30	1.01	8.90
	4	1.06	1.53	1.06	4.83	1.06	8.95
	5	1.12	1.60	1.12	4.71	1.12	9.05
	6	1.03	1.49	1.03	5.13	1.03	8.93
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)		1.07	1.54	1.07	4.99	1.07	8.98
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_1 (%)		94.0		98.0		98.9	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-41 工业废水加标样品测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2017.08.29

平行号		工业废水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	1.36	1.84	1.36	5.19	1.36	9.26
	2	1.39	1.84	1.39	5.29	1.39	9.06
	3	1.37	1.79	1.37	5.22	1.37	8.84
	4	1.36	1.86	1.36	5.12	1.36	9.02
	5	1.37	1.82	1.37	5.26	1.37	9.11
	6	1.37	1.84	1.37	5.21	1.37	9.19
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)		1.37	1.83	1.37	5.22	1.37	9.08

平行号	工业废水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_2 (%)	92.0		96.2		96.4	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-42 工业废水加标样品测试数据表

验证单位：三门峡市环境监测站

测试日期：2017.09.11

平行号	工业废水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	1.43	1.93	1.43	4.82	1.43	8.79
	2	1.27	1.69	1.27	5.15	1.27	8.56
	3	1.34	1.88	1.34	5.58	1.34	9.13
	4	1.45	1.84	1.45	4.88	1.45	8.53
	5	1.22	1.67	1.22	5.44	1.22	8.66
	6	1.53	1.98	1.53	5.03	1.53	9.18
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)		1.37	1.83	1.37	5.15	1.37	8.81
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_3 (%)		92.0		94.5		93.0	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-43 工业废水加标样品测试数据表

验证单位：济源市环境监测站

测试日期：2017.08.30

平行号		工业废水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	1.36	1.76	1.36	5.20	1.36	8.98
	2	1.31	1.78	1.31	5.24	1.31	8.97
	3	1.33	1.87	1.33	5.18	1.33	9.07
	4	1.34	1.88	1.34	5.15	1.34	9.06
	5	1.38	1.81	1.38	5.31	1.38	9.00
	6	1.36	1.85	1.36	5.25	1.36	9.04
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)		1.35	1.83	1.35	5.22	1.35	9.02
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_4 (%)		96.0		96.8		95.9	
注：N.D.表示未检出。							

表 1-44 工业废水加标样品测试数据表

验证单位：栾川县环境保护监测站

测试日期：2017.09.20

平行号		工业废水					
		低浓度		中浓度		高浓度	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	1.34	1.77	1.34	5.23	1.34	9.25
	2	1.26	1.75	1.26	5.17	1.26	9.18
	3	1.29	1.78	1.29	5.13	1.29	9.13
	4	1.29	1.74	1.29	5.18	1.29	9.20
	5	1.38	1.75	1.38	5.20	1.38	9.22
	6	1.35	1.77	1.35	5.15	1.35	9.17
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)		1.32	1.76	1.32	5.18	1.32	9.19

平行号	工业废水					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_5 (%)	88.0		96.5		98.4	
注：N.D.表示未检出。						

表 1-45 工业废水加标样品测试数据表

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2017.09.08

平行号	工业废水						
	低浓度		中浓度		高浓度		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	1.35	1.82	1.35	5.20	1.35	9.05
	2	1.43	1.92	1.43	5.32	1.43	9.32
	3	1.35	1.82	1.35	5.08	1.35	9.00
	4	1.3	1.87	1.3	5.25	1.3	8.9
	5	1.37	1.78	1.37	5.15	1.37	8.72
	6	1.33	1.85	1.33	5.22	1.33	9.12
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)		1.36	1.84	1.36	5.2	1.36	9.02
加标量 μ (mg/L)		0.50		4.00		8.00	
加标回收率 P_6 (%)		96.0		96.0		95.8	
注：N.D.表示未检出。							

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果见表 2-1：

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1 天津	0.07	0.28
2 河南	0.04	0.16
3 三门峡	0.08	0.32
4 济源	0.07	0.28
5 栾川	0.06	0.24
6 广电	0.03	0.12
编制组	0.07	0.28
最终结果	0.08	0.32

结论:通过对编制组和六家实验室的检出限数据进行汇总,该方法检出限为 0.03 mg/L~0.08 mg/L,测定下限为 0.12 mg/L~0.32 mg/L,方法检出限满足《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》(GB 14470.2-2002)中火工药剂生产企业水污染物涉及叠氮化物(以 N_3^- 计)指标的限值均为 3.0 mg/L、5.0 mg/L 限值要求。

2.2 方法精密度数据汇总

对六家实验室方法验证结果中精密度数据的统计,其结果见表 2-2~表 2-6:

表 2-2 实验室间空白加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.500 mg/L)			浓度 2 (4.00 mg/L)			浓度 3 (8.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 天津	0.53	0.05	9.5	4.08	0.20	5.0	7.72	0.28	3.7
2 河南	0.50	0.01	2.0	3.87	0.04	1.0	7.70	0.12	1.6
3 三门峡	0.48	0.04	8.3	3.94	0.19	4.8	7.42	0.20	2.7
4 济源	0.47	0.02	4.3	3.88	0.05	1.3	7.94	0.03	0.4
5 栾川	0.49	0.02	3.9	3.97	0.04	0.9	7.93	0.04	0.5
6 广电	0.50	0.01	2.1	3.84	0.08	2.2	7.71	0.14	1.9
\bar{x} (mg/L)	0.50			3.93			7.74		
S' (mg/L)	0.021			0.088			0.190		
RSD' (%)	4.2			2.2			2.5		

实验室号	浓度 1 (0.500 mg/L)			浓度 2 (4.00 mg/L)			浓度 3 (8.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
重复性限 r (mg/L)	0.08			0.34			0.45		
再现性限 R (mg/L)	0.09			0.40			0.67		

结论：六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~9.5%、0.9%~5.0% 和 0.4%~3.7%；实验室间相对标准偏差分别为 4.2%、2.2% 和 2.5%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.34 mg/L 和 0.45 mg/L；再现性限分别为 0.09 mg/L、0.40 mg/L 和 0.67 mg/L。

表 2-3 实验室间地表水加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.500 mg/L)			浓度 2 (4.00 mg/L)			浓度 3 (8.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 天津	0.52	0.04	7.7	3.94	0.17	4.4	7.79	0.25	3.3
2 河南	0.52	0.02	3.8	3.85	0.06	1.6	7.73	0.06	0.8
3 三门峡	0.45	0.03	6.7	3.64	0.2	5.5	7.38	0.38	5.1
4 济源	0.47	0.03	6.4	3.92	0.04	1.0	7.90	0.06	0.8
5 栾川	0.48	0.02	4.8	3.86	0.08	2.1	7.83	0.04	0.6
6 广电	0.51	0.02	3.6	3.90	0.05	1.2	7.74	0.16	2.1
\bar{x} (mg/L)	0.49			3.85			7.73		
S' (mg/L)	0.029			0.109			0.182		
RSD' (%)	6.0			2.8			2.4		
重复性限 r (mg/L)	0.08			0.33			0.56		
再现性限 R (mg/L)	0.11			0.43			0.72		

结论：六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地表水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~7.7%、1.0%~5.5% 和 0.6%~3.3%；实验室间相对标准偏差分别为 6.0%、2.8% 和 2.4%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.33 mg/L 和 0.56 mg/L；再现性限分别为 0.11mg/L、0.43 mg/L 和 0.76 mg/L。

表 2-4 实验室间地下水加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.500 mg/L)			浓度 2 (4.00 mg/L)			浓度 3 (8.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 天津	0.51	0.05	9.9	3.89	0.13	3.4	7.82	0.31	4.0
2 河南	0.44	0.02	4.5	3.84	0.06	1.6	7.72	0.08	1.0
3 三门峡	0.44	0.02	4.5	3.56	0.13	3.7	7.47	0.27	3.6
4 济源	0.48	0.02	4.2	3.95	0.04	1.0	7.93	0.04	0.5
5 栾川	0.48	0.03	5.4	3.90	0.04	1.0	7.82	0.06	0.8
6 广电	0.48	0.01	2.3	3.84	0.05	1.2	7.68	0.06	0.8
\bar{x} (mg/L)	0.47			3.83			7.74		
S' (mg/L)	0.027			0.139			0.159		
RSD' (%)	5.8			3.6			2.0		
重复性限 r (mg/L)	0.08			0.24			0.49		
再现性限 R (mg/L)	0.10			0.44			0.63		

结论：六家实验室叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地下水样品进行了 6 次重复测定；实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~9.9%、1.0%~3.7%和 0.5%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、3.6%和 2.0%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.24 mg/L 和 0.49 mg/L；再现性限分别为 0.10 mg/L、0.44 mg/L 和 0.63 mg/L。

表 2-5 实验室间生活污水加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.500 mg/L)			浓度 2 (4.00 mg/L)			浓度 3 (8.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 天津	0.49	0.05	10.3	3.95	0.09	2.3	7.76	0.32	4.2
2 河南	0.44	0.02	4.5	3.76	0.05	1.3	7.65	0.04	0.5
3 三门峡	0.44	0.03	6.8	3.86	0.18	4.7	7.40	0.23	3.1
4 济源	0.48	0.02	4.2	3.96	0.02	0.5	7.95	0.03	0.4
5 栾川	0.43	0.02	4.2	3.62	0.05	1.4	7.47	0.06	0.8

实验室号	浓度 1 (0.500 mg/L)			浓度 2 (4.00 mg/L)			浓度 3 (8.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
6 广电	0.43	0.02	4.3	3.77	0.03	0.9	7.71	0.13	1.7
\bar{x} (mg/L)	0.45			3.82			7.66		
S' (mg/L)	0.026			0.130			0.200		
RSD' (%)	5.8			3.4			2.6		
重复性限 r (mg/L)	0.08			0.25			0.48		
再现性限 R (mg/L)	0.10			0.43			0.71		

结论：六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的生活污水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~10.3%、0.5%~4.7% 和 0.4%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、3.4% 和 2.6%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.25 mg/L 和 0.48 mg/L；再现性限分别为 0.10 mg/L、0.43 mg/L 和 0.71 mg/L。

表 2-6 实验室间工业废水精密度验证数据汇总表

实验室号	工业废水			工业废水低浓度加标			工业废水中浓度加标			工业废水高浓度加标		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)									
1 天津	1.07	0.05	4.7	1.54	0.06	3.8	4.99	0.21	4.3	8.98	0.11	1.2
2 河南	1.39	0.03	2.2	1.83	0.02	1.3	5.22	0.06	1.1	9.08	0.15	1.6
3 三门峡	1.37	0.12	8.8	1.83	0.13	6.9	5.15	0.31	5.9	8.81	0.28	3.2
4 济源	1.35	0.03	2.2	1.83	0.05	2.7	5.22	0.06	1.1	9.02	0.04	0.5
5 栾川	1.32	0.04	3.4	1.76	0.02	0.9	5.18	0.04	0.7	9.19	0.04	0.5
6 广电	1.36	0.04	3.2	1.84	0.05	2.6	5.20	0.08	1.6	9.02	0.20	2.2
\bar{x} (mg/L)	1.31			1.77			5.16			9.01		
S' (mg/L)	0.120			0.117			0.087			0.125		
RSD' (%)	9.1			6.6			1.7			1.4		
重复性限 r (mg/L)	0.17			0.18			0.45			0.45		
再现性限 R (mg/L)	0.37			0.37			0.48			0.54		

结论：六家实验室对含叠氮根平均浓度为 1.31 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复加标分析测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~8.8%、0.9%~6.9%、0.7%~5.9%和 0.5%~3.2%；实验室间相对标准偏差分别为 9.1%、6.6%、1.7%和 1.4%；重复性限分别为 0.17 mg/L、0.18 mg/L、0.45 mg/L 和 0.45 mg/L；再现性限分别为 0.37 mg/L、0.37 mg/L、0.48 mg/L 和 0.54 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

对六家实验室方法验证结果中准确度数据的统计，其结果见表 2-7：

表 2-7 实验室间实际样品测定准确度验证数据汇总表

实验室编号	地表水			地下水			生活污水			工业废水		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i (%)											
1 天津	104	98.5	97.4	102	97.2	97.8	98.0	98.8	97.0	94.0	98.0	98.9
2 河南	104	96.2	96.6	88.0	96.0	96.5	88.0	94.0	95.6	92.0	96.2	96.4
3 三门峡	90.0	91.0	92.2	88.0	89.0	93.4	88.0	96.5	92.5	92.0	94.5	93.0
4 济源	94.0	98.0	98.8	96.0	98.8	99.1	96.0	99.0	99.4	96.0	96.8	95.9
5 栾川	96.0	96.5	97.8	96.0	97.5	97.7	86.0	90.5	93.3	88.0	96.5	98.4
6 广电	102	97.5	96.8	96.0	96.0	96.0	86.0	94.2	96.4	96.0	96.0	95.8
加标回收率均值 \bar{P} (%)	98.3	96.3	96.6	94.3	95.8	96.8	90.3	95.5	95.7	93.0	96.3	96.4
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	6.0	2.8	2.4	5.8	3.6	2.0	5.8	3.4	2.6	3.3	1.2	2.2

结论：（1）六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地表水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率分别为 90.0%~104%、91.0%~98.5%和 92.2%~98.8%；加标回收率最终值分别为 98.3%±12%、96.3%±5.6%和 96.6%±4.8%。

（2）六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地下水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率分别为 88.0%~102%、89.0%~102%和 93.4%~99.1%；加标回收率最终值分别为 94.3%±12%、95.8%±7.2%和 96.8%±4.0%。

（3）六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的生活污水样品进行了 6 次重复加标分析测定：平均加标回收率范围分别为 88.0%~98.0%、90.5%~99.0%和 92.5%~99.4%；加标回收率最终值分别为 90.3%±12%、95.5%±6.8%和 95.7%±5.2%。

（4）六家实验室对含叠氮根平均浓度为 1.31 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为

88.0%~96.0%、94.5%~98.0%和 93.0%~98.9%，加标回收率最终值分别为 93.0%±6.6%、96.3%±2.4%和 96.4%±4.4%。

3 方法验证结论

本课题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。

六家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：通过对 6 家实验室的检出限数据进行汇总，该方法检出限为 0.03 mg/L~0.08 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L~0.32 mg/L，方法检出限满足《兵器工业水污染排放标准 火工药剂》(GB 14470.2-2002)中火工药剂生产企业水污染物涉及叠氮化物(以 N_3^- 计)指标的限值为 3.0 mg/L、5.0 mg/L 限值要求。

(2) 六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~9.5%、0.9%~5.0%和 0.4%~3.7%；实验室间相对标准偏差分别为 4.2%、2.2%和 2.5%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.34 mg/L 和 0.45 mg/L；再现性限分别为 0.09 mg/L、0.40 mg/L 和 0.67 mg/L。

六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地表水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~7.7%、1.0%~5.5%和 0.6%~3.3%；实验室间相对标准偏差分别为 6.0%、2.8%和 2.4%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.33 mg/L 和 0.56 mg/L；再现性限分别为 0.11mg/L、0.43 mg/L 和 0.76 mg/L。

六家实验室叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地下水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~9.9%、1.0%~3.7%和 0.5%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、3.6%和 2.0%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.24 mg/L 和 0.49 mg/L；再现性限分别为 0.10 mg/L、0.44 mg/L 和 0.63 mg/L。

六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的生活污水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~10.3%、0.5%~4.7%和 0.4%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、3.4%和 2.6%；重复性限分别为 0.08 mg/L、0.25 mg/L 和 0.48 mg/L；再现性限分别为 0.10 mg/L、0.43 mg/L 和 0.71 mg/L。

六家实验室对含叠氮根平均浓度为 1.31 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复加标分析测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~8.8%、0.9%~6.9%、0.7%~5.9%和 0.5%~3.2%；实验室间相对标准偏差分别为 9.1%、6.6%、1.7%和 1.4%；重复性限分别为 0.17 mg/L、0.18 mg/L、0.45 mg/L 和 0.45 mg/L；再现性限分别为 0.37 mg/L、0.37 mg/L、0.48 mg/L 和 0.54 mg/L。

方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地表水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率分别为 90.0%~104%、91.0%~98.5%和 92.2%~98.8%；加标回收率最终值分别为 98.3%±12%、96.3%±5.6%和 96.6%±4.8%。

六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的地下水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率分别为 88.0%~102%、89.0%~102%和 93.4%~99.1%；加标回收率最终值分别为 94.3%±12%、95.8%±7.2%和 96.8%±4.0%。

六家实验室对叠氮根加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的生活污水样品进行了 6 次重复加标分析测定：平均加标回收率范围分别为 88.0%~98.0%、90.5%~99.0% 和 92.5%~99.4%；加标回收率最终值分别为 $90.3\% \pm 12\%$ 、 $95.5\% \pm 6.8\%$ 和 $95.7\% \pm 5.2\%$ 。

六家实验室对含叠氮根平均浓度为 1.31 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 88.0%~96.0%、94.5%~98.0% 和 93.0%~98.9%，加标回收率最终值分别为 $93.0\% \pm 6.6\%$ 、 $96.3\% \pm 2.4\%$ 和 $96.4\% \pm 4.4\%$ 。

方法具有良好的准确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。