# 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 (征求意见稿)》 编制说明

《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》标准编制组

二〇二二年六月

项目名称: 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

项目统一编号: 2020-25

项目承担单位: 江西省生态环境监测中心、重庆市生态环境

监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心

编制组主要成员:邓 力、杨利利、李 菲、肖 婷、郑 璇、

彭刚华、李晓燕、彭 晓

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	肯累	1
	1.1	任务来源	1
	1.2	工作过程	1
2	标准值	多订的必要性分析	3
	2.1	被测对象(目标物)的环境危害	3
	2.2	相关生态环境标准和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问题	8
3	国内多	小相关分析方法研究	8
	3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	8
	3.2	国内相关分析方法研究	9
	3.3	文献资料研究	11
4	标准值	多订的基本原则和技术路线	11
	4.1	标准修订的基本原则	11
	4.2	标准修订的技术路线	12
5	方法研	开究报告	14
	5.1	方法研究的目标	14
	5.2	方法适用范围	14
	5.3	术语和定义	21
	5.4	方法原理	21
	5.5	干扰和消除	21
	5.6	试剂和材料	25
	5.7	仪器和设备	28
	5.8	样品	29
	5.9	分析步骤	32
	5.10	结果计算与表示	49
	5.11	质量保证和质量控制	49
6	方法比	七对	51
	6.1	方法比对方案	
	6.2	方法比对过程及结论	52
7	方法驱	佥证	65
	7.1	参与方法验证的实验室、实验室人员基本情况	65
	7.2	验证方案	66
	7.3	方法验证过程及结论	67
8	与开昂	题报告的差异说明	69
9	标准征	正求意见稿技术审查情况	69
10	标准	实施建议	71
11	参考	文献	72
附个	华一:	方法验证报告	74

# 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 (征求意见稿)》 编制说明

#### 1 项目背景

# 1.1 任务来源

根据《关于开展 2020 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》(环办法规函〔2020〕320 号),《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法(修订 HJ/T 199-2005)》列为 2020 年度国家生态环境标准项目之一,项目统一编号为 2020-25,项目承担单位为江西省生态环境监测中心,协作单位为重庆市生态环境监测中心和辽宁省大连生态环境监测中心。

# 1.2 工作过程

# 1.2.1 成立标准编制组

接到标准修订任务后,江西省生态环境监测中心联合重庆市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心成立了标准编制组(以下简称"编制组"),由具有丰富气相分子吸收光谱仪分析经验,多年从事环境监测分析工作的同志组成。

# 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

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进行了调研,初步确定了拟采用的工作方案和技术路线。

# 1.2.3 开展相关实验研究,确定标准修订的技术路线

编制组结合资料调研情况、水和废水中总氮的监测现状、现行标准的缺陷、实验方法 可行性及当前管理需求等情况,完成了适用范围、消解方式和光源比对等初步实验,并确 定了相关技术指标及路线。

#### 1.2.4 编写标准开题论证报告和标准草案

2020 年 12 月,编制组完成《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》标准草案和 开题论证报告的编写工作。2021 年 1 月 20 日,生态环境部生态环境监测司组织召开了线上标准开题论证会,编制组提交了项目的开题论证报告和标准草案,并对标准修订目标和 技术方案进行了报告。开题论证专家组经质询、讨论,认为标准编制组提供的材料齐全、内容详实完整;对国内外相关标准及文献调研充分;标准修订的技术路线合理、可行。同时提出了如下修改意见:①建议进一步做多类型污水(包括城市生活污水)样品消解的比对;②建议使用国产过硫酸钾,并制定重结晶的净化方法;③验证单位取当地的典型污水充分开展方法的性能指标研究;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。

会后,编制组根据开题论证专家组意见,增加了 3 家污水处理厂、医药行业、电镀行业、钢铁行业、石化行业和造纸行业的进、出口样品进行了消解比对实验;补充了过硫酸钾提纯方法研究,并在文本中增加了过硫酸钾的提纯方法;要求各验证单位均选取了当地典型工业废水开展了精密度和正确度的验证。

### 1.2.5 开展研究工作、方法验证工作

2021年2月~2021年4月,在前期调研分析的基础上,根据标准的技术路线以及开题论证报告的专家意见,进一步开展分析条件实验研究,对样品的采集与保存、样品的制备、方法适用范围、仪器光源和干扰与消除等方面进行了深入的研究,明确了需要进行修订的内容,进一步完善分析方法标准;根据前期研究的成果,按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)设计和开展了方法比对实验,并编写了方法验证方案。

2021年4月~2021年6月,组织了6家有资质的实验室开展方法验证,在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作,并编写完成了《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》的方法验证报告。

# 1.2.6 编写标准征求意见稿及编制说明

2021 年 7 月~2021 年 9 月,编制组编写了《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》征求意见稿和编制说明。

### 1.2.7 召开征求意见稿专家研讨会

2021 年 9 月 16 日,编制组组织召开了征求意见稿专家研讨会,编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经质询、讨论,认为标准编制组提供的材料齐全、内容详实完整。同时提出了如下修改意见:①修改样品前处理步骤:高温高压消解后的步骤应修改为"待压力指针回零,取出比色管,冷却至 50  $\mathbb{C} \sim 60$   $\mathbb{C}$ ,按住管塞将比色管中的液体轻轻颠倒摇动(使顶上空气可能存在的氨气氧化为硝酸盐氮)";②补充总氮的基本理化性质。补充国内外相关分析方法研究;③整理干扰与消除部分,分类描述。

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

# 1.2.8 征求意见稿技术审查会会前函审

2021 年 11 月,生态环境部环境标准研究所受生态环境部生态环境监测司委托组织专家进行了技术审查会会前函审。专家建议根据 HJ 168-2020 要求,低浓度样品应选取测定下限 0.2 mg/L 附近的浓度样品进行验证。编制组根据专家意见,向 6 家验证实验室发放了 0.311 mg/L 的有证标准样品进行补充验证,并根据验证结果修改完善了标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告。

# 1.2.9 召开征求意见稿技术审查会

2021 年 12 月 7 日,生态环境部生态环境监测司组织召开了线上征求意见稿技术审查会,编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准

征求意见稿及编制说明的内容介绍,经质询、讨论,认为编制组提供的材料齐全、内容详实完整。同时建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求,对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后,编制组根据征求意见稿技术审查会意见,进一步修改完善了标准征求意见稿和 编制说明。

#### 2 标准修订的必要性分析

### 2.1 被测对象(目标物)的环境危害

#### 2.1.1 目标物的基本理化性质

总氮是指水体中各种形态的氮(氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和大部分各种有机态 氮)的总量。

水中硝酸盐是在有氧环境下,亚硝氮、氨氮等各种形态的含氮化合物中最稳定的氮化合物,也是含氮有机物最终的分解产物。亚硝酸盐可经氧化而生成硝酸盐,硝酸盐在无氧环境中,也可受微生物的作用而还原为亚硝酸盐。

氨氮以游离氨或铵离子两种形式存在于水中,两者的组成比取决于水的 pH 值和水温。在 25 ℃下,当 pH 值<7 时氨氮主要存在形式为铵离子,当 pH 值>11.5 时氨氮主要存在形式为游离氨,pH 值在 7~11.5 时,铵离子和游离氨共存,当 pH 值为 9.2 时,两个形态的氨氮达到平衡。温度越高,氨氮出现形态分化的 pH 限值就越低,pH 值越高,游离氨越易从水中迁移出来错误!未找到引用源。。

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

氮在自然界中不断循环,其主要环节是:生物体内有机氮的合成、氨化作用、硝化作用、反硝化作用和固氮作用。植物吸收土壤中的铵盐和硝酸盐,进而将这些无机氮同化成植物体内的蛋白质等有机氮。动物直接或间接以植物为食物,将植物体内的有机氮同化成动物体内的有机氮,这一过程为生物体内有机氮的合成。动植物的遗体、排出物和残落物中的有机氮化合物被微生物分解后形成氨,这一过程是氨化作用。在有氧的条件下,土壤中的氨或铵盐在硝化细菌的作用下最终氧化成硝酸盐,这一过程叫做硝化作用。氨化作用和硝化作用产生的无机氮,都能被植物吸收利用。在氧气不足的条件下,土壤中的硝酸盐被反硝化细菌等多种微生物还原成亚硝酸盐,并且进一步还原成分子态氮,分子态氮则返回到大气中,这一过程被称作反硝化作用。固氮作用是分子态氮被还原成氮和其他含氮化合物的过程。

# 2.1.2 目标物对环境的影响

#### (1) 破坏生物多样性

墨西哥等国科学家警告: 氮污染威胁生物多样性。由于人类对环境的破坏,地球上物种消失速度不断加快,环境中的氮污染是造成系统物种贫乏的原因之一。

# (2) 污染水资源

总氮是反映水体所受污染程度和湖泊、水库水体富营养化程度的重要指标之一**错误!未找到引用源。**。水体中含氮量的增加将导致水体质量下降。特别对于湖泊、水库,由于含氮量的增加,使水体中浮游生物和藻类大量繁殖,从而消耗水中的溶解氧,加速湖泊、水库的富营养化和水体质量恶化。

#### (3) 破坏土壤结构

氮进入地下水前必先经过土壤,含氮化合物的硝化作用会产生氢离子,使土壤逐渐酸化,破坏土壤团粒结构。

# (4) 影响人类健康

地下水氮污染中比较常见的是硝酸盐的污染,它通过饮用水和食物链等途径进入人体**错误! 未找到引用源。**。硝态氮在人体内经过消化系统后被转化成亚硝态氮,后者可与血红蛋白结合形成高铁血红蛋白,使血液失去输氧能力,导致患者呼吸困难甚至死亡。

# (5) 对家畜、生物及农作物的危害

饲料作物从土壤与水中吸收并积累大量的硝酸盐后,在适当的条件下,能释放出有毒的二氧化氮等气体,浓度高时可毒死家畜、牲畜。水体中氮含量增高,造成水体富营养化,水体质量下降,使大量鱼虾死亡。由于硝酸盐的污染,"肥水井"现象不断增加,作物从水中吸附过量的硝酸盐后,在植物体内积累,影响作物质量,从而影响人体健康。

#### 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

#### 2.2.1 生态环境标准对目标物的监测要求

编制组对现行各类生态环境质量标准、生态环境风险管控标准和污染物排放标准进行了查阅,如表 2-1。目前生态环境质量标准类中只有《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中对总氮的限值有要求**错误!未找到引用源。**,为 0.2 mg/L,地下水和海水均对总氮无限值要求。大部分的污染物排放标准对总氮有控制限值,其中《陶瓷工业污染物排放标准》及修改单(GB 25464-2010)中总氮的最低限值要求为 5.0 mg/L。

表 2-1 国内现行部分生态环境标准中总氮限值及推荐分析方法一览表

序号	标准名称	标准号	最低 限值要求 (mg/L)	推荐分析方法
1	《地表水环境质量标准》	GB 3838- 2002	0.2	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012)
2	《合成树脂工业污染物排放标准》	GB 31572- 2015	40	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘 乙二胺分光光度法》(HJ 668-2013) 《水质 总氮的测定 连续流动注射-盐 酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667-2013)
3	《制浆造纸工业水污染物 排放标准》	GB 3544- 2008	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012)

序	标准名称	标准号	最低 限值要求	推荐分析方法
号			(mg/L)	
				《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
4	《纺织染整工业水污染物排放标准》及修改单	GB 4287- 2012	12	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
5	《磷肥工业水污染物排放 标准》及修改单	GB 15580- 2011	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
6	《城镇污水处理厂污染物 排放标准》及修改单	GB 18918- 2002	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012)
7	《杂环类农药工业水污染 物排放标准》	GB 21523- 2008	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012)
8	《电镀污染物排放标准》	GB 21900- 2008	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
9	《羽绒工业水污染物排放标准》	GB 21901- 2008	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
10	《合成革与人造革工业污染物排放标准》	GB 21902- 2008	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
11	《发酵类制药工业水污染 物排放标准》	GB 21903- 2008	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
12	《提取类制药工业水污染 物排放标准》	GB 21905- 2008	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
13	《中药类制药工业水污染 物排放标准》	GB 21906- 2008	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
14	《生物工程类制药工业水污染物排放标准》	GB 21907- 2008	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱

序号	标准名称	标准号	最低 限值要求 (mg/L)	推荐分析方法
15	《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》	GB 21908- 2008	15	法》(HJ/T 199-2005)  《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012)  《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
16	《制糖工业水污染物排放标准》及修改单	GB 21909- 2008	8	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
17	《淀粉工业污染物排放标准》	GB 25461- 2010	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
18	《酵母工业污染物排放标准》	GB 25462- 2010	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
19	《油墨工业污染物排放标 准》	GB 25463- 2010	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
20	《陶瓷工业污染物排放标准》及修改单	GB 25464- 2010	5.0	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
21	《铅、锌工业污染物排放 标准》及修改单	GB 25466- 2010	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
22	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》及修改单	GB 25467- 2010	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
23	《镁、铁工业污染物排放 标准》及修改单	GB 25468- 2010	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
24	《硝酸工业污染物排放标 准》	GB 26131- 2010	20	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)

序号	标准名称	标准号	最低 限值要求 (mg/L)	推荐分析方法
25	《硫酸工业污染物排放标准》及修改单	GB 26132- 2010	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
26	《稀土工业污染物排放标准》及修改单	GB 26451- 2011	20	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
27	《钒工业污染物排放标准》及修改单	GB 26452- 2011	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
28	《铝工业污染物排放标准》及修改单	НЈ 25465- 2010	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
29	《钢铁工业水污染物排放标准》及修改单	GB 13456- 2012	15	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
30	《炼焦化学工业污染物排放标准》	GB 16171- 2012	10	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱 法》(HJ/T 199-2005)
31	《石油化学工业污染物排放标准》	GB 31571- 2015	30	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘 乙二胺分光光度法》(HJ 668-2013) 《水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘 乙二胺分光光度法》(HJ 667-2013)

# 2.2.2 环境管理重点工作涉及的目标物监测要求

总氮是反映水体所受污染程度、湖泊和水库水体富营养化程度的重要指标,是水体质量监测的重要指标之一。国家地表水水环境质量监测、各地饮用水水源地水质监测、湖库水质调查、水华预警监测、海水水质监测等都涉及到水质总氮的测定。

综上,为配套现行的生态环境质量标准和污染物排放标准,提高标准指导实验分析的 实用性,修订现有的标准方法势在必行。

# 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

#### 2.3.1 现行环境监测分析方法标准的实施情况

自《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)错误!未找到引用源。实施以来,气相分子吸收光谱法错误!未找到引用源。测定总氮越来越普遍地应用在环境监测领域。目前全国绝大多数环境监测单位均配备气相分子吸收光谱仪,此外石油石化、水文水利、水务等行业也使用了气相分子吸收光谱仪。

# 2.3.2 现行环境监测分析方法标准存在问题

#### (1) 适用范围

自《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)实施以后,大部分排放标准将其列为总氮的推荐分析方法之一。但现行的 HJ/T 199-2005 中,其适用范围仅限于地表水、水库、湖泊、江河水,这与表 2-1 中相关排放标准不符。

#### (2) 样品保存

HJ/T 199-2005 中水样的保存技术为"用硫酸酸化至 pH<2,在 24 h 内进行测定",样品保存时间太短,对样品运输时限要求较高,很难适用于实际工作。

# (3) 前处理方式和光源类型

HJ/T 199-2005 中气相分子吸收光谱仪自动化程度低,需高温高压消解后再上机测定,且仅以镉空心阴极灯为光源,若测定硝氮、氨氮、亚硝氮、硫化物等项目时,需配备另外的空心阴极灯。随着科技的进步,具有在线紫外消解功能的气相分子吸收光谱仪可实现全自动的样品前处理,极大地提高了工作效率。此外,若采用氘灯作为光源,无需更换光源即可测定多个项目,可节约成本。

#### (4) 气液分离装置

经市场调研,原标准使用的外置气-液分离装置的气相分子吸收光谱仪已经基本淘汰, 为适应新型自动化仪器的发展,本标准采用内置气-液分离装置的气相分子吸收光谱仪。

综上,为提高标准方法在实际工作中的适用性,提高标准方法与仪器技术发展的适应性,急需对该标准进行修订,从而满足现行生态环境管理需求。

# 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

# 3.1.1 国外相关分析方法的特点及应用

连续流动分析(CFA)或流动注射分析(FIA)方法是一种在线化学自动化分析技术, 其较高的自动化程度、较快的分析速度一直是国外分析化学的热点。国外对水质总氮的测 定主要采用上述两种方法。

1989 年日本颁布了《流动注射(FIA)分析方法通则》(JISK 0126-1989)**错误!未找到引用源。**。继而,《水质 总氮的测定 第 1 部分:过硫酸钾氧化法》(ISO 11905-1:1997)**错误!未找到引用源。**、EN ISO 11905-1:1998 **错误!未找到引用源。**相继颁布,其原

理均为采用连续流动或流动注射分析仪,水样在高温高压下,经碱性过硫酸钾氧化后,含氮化合物被氧化为硝酸盐,再经镉柱将硝酸盐还原为亚硝酸盐,显色后在 540 nm 波长处测定。

随着在线紫外消解技术的成熟,荷兰标准《水质 紫外消解测定氮化合物 连续流动分光光度法》(NEN 6643-2003)、《水质 总氮的测定 紫外线(UV)消解流动分析(CFA 和 FIA)和分光光度法》(ISO 29441:2010)错误!未找到引用源。相继颁布,它们与ISO 11905-1:1997 的不同之处是消解方式,该标准采用在线紫外消解,消解后与 ISO 11905-1:1997 基本相同,采用连续流动或流动注射分析仪测定。

此外,还有《水质 氮的测定 根据氧化氮的氧化测定结合氮》(BS EN 12260-2003)、《水质 氮含量的测定 随着氧化氮的形成测定结合氮》(DIN EN 12260-2003)、《水质 氮的测定 用戴氏合金还原后的催化消化》(JIS K0400-45-10-2000)等,这些自动分析方法具有分析范围广、操作简单等特点。

### 3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

由于使用在线紫外消解技术,大大简化了总氮的前处理,CFA和FIA越来越广泛地应用在环境监测领域中。随着科技的发展,CFA和FIA也经历了几次大的技术突破,从数据由记录仪在坐标纸上画峰形峰高,手工计算,到计算机处理模拟信号,进行自动计算。目前发展到高分辨率数模转换时代,大大提高了分析精度。

#### 3.1.3 与本标准方法的关系

本方法采用了在线紫外消解技术。

# 3.2 国内相关分析方法研究

# 3.2.1 国内相关分析方法的特点及应用

目前国内测定总氮的现行标准主要有《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012)错误!未找到引用源。、《水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667-2013)错误!未找到引用源。、《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 668-2013)错误!未找到引用源。、《海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查(15)过硫酸钾氧化法》(GB/T 12763.4-2007)错误!未找到引用源。、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 15-2017)错误!未找到引用源。、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005),各方法的比较见表 3 -1。

标准号	HJ 636- 2012 HJ 668-2013 HJ 667-20		НЈ 667-2013	HJ 667-2013		HJ/T 199- 2005
标准名称	水质 总氮	水质 总氮	水质 总氮	海洋调查规范 第4部分:海	水质 总氮的	水质 总氮
450任1176	性过硫酸钾	动注射-盐	续流动-盐酸	水化学要素调	子吸收光谱法	相分子吸收

表 3-1 国内测定总氮的现行标准比较表

标准号	НЈ 636- 2012	НЈ 668-2013	НЈ 667-2013	GB/T 12763.4- 2007	T/CHES 15- 2017	HJ/T 199- 2005
	消解紫外分	酸萘乙二胺	萘乙二胺分	查 (15) 过硫		光谱法
	光光度法	分光光度法	光光度法	酸钾氧化法		
适用范围	地表水、地	下水、工业废力	X和生活污水	海水	地表水、地下 水、海水、饮 用水、生活污 水及工业污水	地表水、水 库、湖泊、 江河水
检出限 (mg/L)	0.05	0.03	0.04	测定下限 3.78 μmol/dm <sup>3</sup>	0.050	0.050
测定 范围 (mg/L)	0.2~7.00	0.12~10	0.16~10	(3.78~ 32.0) μmol/dm³	0.150~100	0.200~100
样品 保存	酸化后,常温可保存1个月	显下可保存 7 d;	-20 ℃冷冻	酸化后,保存 时间为1个 月。	酸化后,24	h 内测定。
消解 方式	高温高压消 解	在线紫外消解		高温高压消解	在线紫外消解	高温高压消 解
所用 仪器	紫外分光光 度计	流动注射仪	连续流动注 射仪	分光光度计	气相分子吸收 光谱仪	气相分子吸 收光谱仪

《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012)为全手工操作,自动化程度低,不适合大批量样品分析;《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 668-2013)和《水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667-2013)自动化程度高,但所用试剂较多;《海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查(15)过硫酸钾氧化法》(GB/T 12763.4-2007)仅适用于海水分析,也为全手工操作,所用试剂较多,步骤繁琐;《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 15-2017)和《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)均为气相分子吸收光谱法,但样品保存时间短,不利于样品的运输。

此外,国内外还有高效液相色谱法、离子色谱法、麝香草酚分光光度法、燃烧氧化-电化学传感器法、光催化氧化-分光光度法、高温氧化-化学发光检测法、微波消解-电极法等测定总氮的方法。《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法》(HJ 636-2012)是最经典、最常用的总氮测定方法,但随着科技的进步,为适应大批量的样品分析,《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)的应用越来越广。

# 3.2.2 与本方法标准的关系

本次修订拟参考标准《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 15-2017)进行修订,扩展适用范围,增加在线紫外消解的前处理方式,增加以氘灯为光源的气相分子吸收光谱法,更新干扰与消除,完善质量控制与质量保证部分内容。

# 3.3 文献资料研究

气相分子吸收光谱法是 20 世纪 70 年代兴起的一种简便、快速的分析手段。1976 年 Toyin A. Arowolo、Malcolm S. Cresser 等人首先提出该法(Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry,简称 GPMAS),它是在原子吸收光谱仪的基础上改进而来<sup>[16]</sup>,其原理是利用被测组分转化生成的气相物质对光的吸收强度与被测组分浓度间的关系符合朗伯-比耳定律来实现测定的<sup>[17]</sup>。Syty 最先应用该法测定了 SO<sub>2</sub>,并设计了吹气反应装置。此后人们成功地测定了腐蚀性、挥发性的气体。

在水质分析方面,人们也进行了许多研究,如亚硝酸盐氮、硫化物、氨氮、氯化物、 溴离子和碘离子的测定,这些成分的测定大多数灵敏度不高,原因之一是测定过程中分解 成对光产生吸收的气体密度较低或分解反应速度较慢,如亚硝酸盐氮的测定,仅限于高浓 度;另一方面,早期的工作大都是利用现成的原子吸收分光光度计进行的,原子吸收分光 光度计的检测灵敏度不能满足气相分子吸收光谱法测定的需要,因此某些成分的测定方法 实用性较差。

20 世纪 80 年代,吉林大学教授张寒奇等学者开始了气相分子吸收光谱法的研究。20 世纪 90 年代后期,上海分析仪器厂组织吴洪池等人在 1999 年设计出了第一代气相分子吸收光谱仪样机,并委托上海自立仪器厂代工生产,自此诞生了世界上第一台商用的气相分子吸收光谱仪 GMA2000。20 世纪 80 年代末,臧平安在前人工作的基础上,提高了部分检测方法灵敏度和实用性错误!未找到引用源。错误!未找到引用源。。随着气相分子吸收光谱仪在国内的大量使用,国内的研究者对其应用于总氮的测定进行了大量的研究,其研究内容主要集中在以下几个方面:

# (1) 适用范围的研究

莫恰玉**错误!未找到引用源。**、朱卫平**错误!未找到引用源。**、景丽彬**错误!未找到引用源。**等人分别将气相分子吸收光谱法成功地应用于测定海水、养殖水、生活污水、工业废水中总氮的测定,灵敏度高,准确度好。

#### (2) 前处理方法的研究

张雷**错误!未找到引用源。**、路杰**错误!未找到引用源。**、崔钶**错误!未找到引用源。**等均 采用了在线紫外消解实现水样的在线自动消解,使水样在短时间内实现快速、连续的氧化 消解,该方法简便可行,自动化强、极大地提高了工作效率。

# (3) 增加光源的研究

齐文启**错误!未找到引用源。**等人研究了气相分子吸收光谱仪光源优化方案,用氘灯代替原来的空心阴极灯。由于氚灯是连续光源,一个灯发出的连续光源涵盖了测试所需的全部波长范围,既免除了更换光源的麻烦,又降低了仪器使用成本。

# 4 标准修订的基本原则和技术路线

# 4.1 标准修订的基本原则

本标准修订参考了国内外标准及文献中的方法技术,兼顾了国内监测机构现有的能力和实际情况,确保了方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性,并符合《国家生态

环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4 号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求。标准修订的基本原则如下:

# 4.1.1 方法的检出限和测定下限满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求

目前我国现行《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中 I 类水质的总氮限值为 0.2 mg/L,本方法的检出限和测定下限应满足该标准的限值要求。

# 4.1.2 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求

选取 6 家通过检验检测机构资质认定或实验室认可的实验室,采用有证标准物质/标准样品、实际样品分别对本标准进行验证,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。

# 4.1.3 方法具有普遍适用性,易于推广使用

经调研,气相分子吸收光谱仪目前在中国各类环境监测实验室已经得到广泛应用。本标准对气相分子吸收光谱法测定总氮方法进行修订,具有非常强的普适性。

### 4.2 标准修订的技术路线

通过查阅国内外相关文献资料,制定实验方案,确保本方法所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便,能够满足国内实验室的条件要求。标准编制组还需进一步确定检出限、精密度、正确度和测定范围等技术特性指标及质量保证和质量控制内容,并组织 6 家外部实验室进行方法验证。最终确定先进性、适用性、可操作性和实用性强的方法,并按照工作流程叙述,力求条理清晰、文字简洁。

技术路线图如图 4-1。

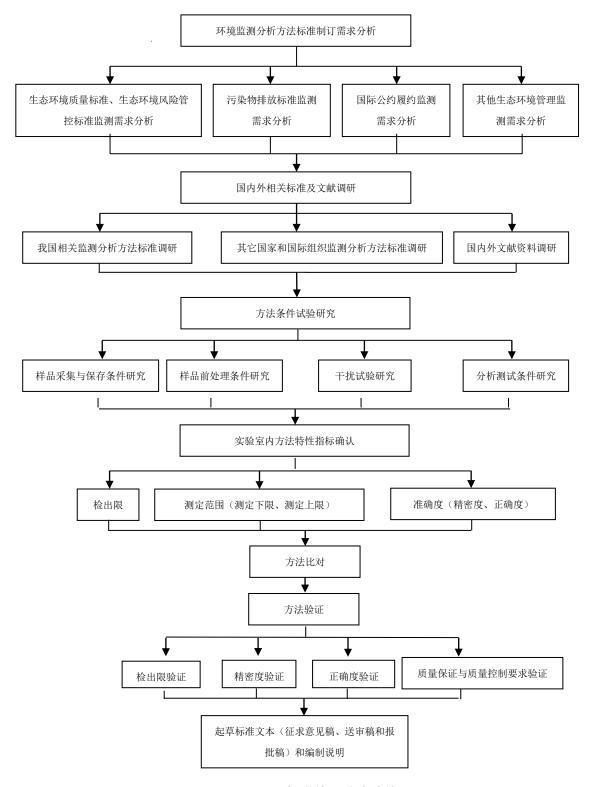


图 4-1 标准修订技术路线图

# 5 方法研究报告

# 5.1 方法研究的目标

参照《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 15-2017)和《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光度法》(HJ 636-2012),对《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)进行如下修订:

- (1)修订适用范围、规范性引用文件、方法原理、干扰与消除、试剂和材料、样品的 采集与保存、计算公式。
- (2)增加总氮的术语和定义、以氘灯为光源的气相分子吸收光谱仪、在线紫外消解的 前处理方式、质量保证和质量控制。
  - (3) 删除了气相分子吸收光谱法的术语和定义。

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)、《海水质量标准》(GB 3097-1997)和其他相关生态环境质量标准、生态风险管控标准及污染物排放标准对总氮的测定要求。

#### 5.2 方法适用范围

为考察方法的适用范围,编制组分别对地表水、地下水、海水、生活污水(进、出口)、医药废水(进、出口)、造纸废水(进、出口)、焦化废水(进、出口)、石化废水(进、出口)和电镀废水(进、出口)样品分别采用 5 种测定方法(经典方法、高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)、高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)、在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)和在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯))进行测定,如表 5-1 所示。由于样品 COD 过高,会增加氧化剂和还原剂的用量,对在线紫外消解-气相分子吸收光谱法测定总氮产生负干扰。经测定,焦化废水进口 COD 为 3350 mg/L,石化废水进口 COD 为 1260 mg/L,电镀废水进口 COD 为 933 mg/L,造纸废水进口 COD 为 6300 mg/L,因仪器不能主动判断是否因受到干扰而需增大稀释倍数,导致经自动稀释的在线紫外消解-气相分子吸收光谱法的仪器测定值严重偏低。因此,当样品 COD 较高时,若使用经自动稀释的在线紫外消解-气相分子吸收光谱法,总氮测定值与经典法差异较大;若采用手工稀释至 COD 低于 100 mg/L,再使用在线紫外消解-气相分子吸收光谱法测试,可消除干扰。因高温高压消解的消解能力较好,将样品稀释至总氮曲线范围内,可采用高温高压消解-气相分子吸收光谱法测定上述样品的总氮含量。

注: 经典方法指地表水、地下水、生活污水和工业废水采用 HJ 636-2012 进行测定,海水采用 GB/T 12763.4-2007 进行测定。

经 t 检验 (t 检验数据见表 5-2), 5 种测定方法, 对地表水、地下水、海水、生活污

水、医药废水、造纸废水、焦化废水、石化废水和电镀废水的测定无明显差异。 综上,5种测定方法均适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水的测定。

表 5-1 测定范围研究

实际样品	经典方法		高温高压消解- 气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)		高温高月 气相分子吸 (氘/	收光谱法	气相分子吸收光	在线紫外消解- 气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)		在线紫外消解- 气相分子吸收光谱法 (氘灯)	
	测定均值	RSD	测定均值	RSD	测定均值	RSD	测定均值	RSD	测定均值	RSD	
	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	
地表水	2.43	2.6	2.47	1.8	2.49	1.2	2.50	1.1	2.46	1.8	
地下水	1.63	1.0	1.63	1.8	1.64	1.8	1.64	3.1	1.61	1.5	
海水	0.167	9.0	0.187	5.0	0.182	5.2	0.183	3.2	0.184	3.9	
生活污水 1 进口	13.8	1.0	13.8	1.3	13.8	2.4	13.8	1.4	13.6	1.7	
生活污水1出口	3.81	1.8	3.84	3.1	3.78	2.0	3.84	1.3	3.78	1.7	
生活污水 2 进口	19.4	5.7	19.6	2.7	19.7	3.1	19.7	3.7	19.6	1.6	
生活污水 2 出口	8.06	10.2	8.51	3.8	8.52	3.5	8.63	2.5	8.46	2.9	
生活污水 3 进口	24.2	1.1	24.1	5.4	23.8	1.7	24.1	1.1	24.0	1.3	
生活污水 3 出口	4.31	3.0	4.47	9.4	4.05	10.0	4.40	3.9	4.19	9.9	
生活污水 4 进口	23.9	1.2	23.8	1.1	23.8	2.5	24.3	2.6	24.2	2.8	
生活污水 4 出口	5.10	11.8	5.35	7.4	5.24	12.9	5.20	5.5	4.86	8.6	
医药废水进口	106	7.1	104	5.3	101	1.9	102	3.4	101	3.0	
医药废水出口	6.08	5.0	5.99	2.3	5.74	4.0	5.86	5.3	5.82	3.9	
钢铁综合 废水进口	9.67	7.8	9.59	6.2	10.0	4.0	9.74	7.7	10.0	1.2	
钢铁综合 废水出口	9.17	5.2	8.98	8.4	9.31	3.3	9.64	2.6	9.54	0.4	
焦化废水进口	206	1.6	203	1.2	204	1.8	205	1.8	205	2.2	

	经典力	经典方法		高温高压消解- 气相分子吸收光谱法		医消解- 收光谱法	在线紫外消耗 气相分子吸收为		在线紫外消 气相分子吸收	
实际样品			(空心阴极灯)		(氘灯	J)	(空心阴极灯)		(氚灯)	
	测定均值	RSD	测定均值	RSD	测定均值	RSD	测定均值	RSD	测定均值	RSD
	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)
							(手工稀释 100 倍)		(手工稀释 10 倍)	
焦化废水进口	206	1.6	203	1.2	204	1.8	30.3 (自动稀释)	10.0	21.2 (自动稀释)	4.9
焦化废水出口	44.2	10.6	40.6	5.0	42.5	3.0	46.4	10.4	44.5	10.6
石化废水进口	17.9	3.0	17.8	2.4	17.8	3.6	17.9 (手工稀释 10 倍)	2.5	17.9 (手工稀释 10 倍	1.9
石化废水进口	17.9	3.0	17.8	2.4	17.8	3.6	5.32 (自动稀释)	6.3	6.47 (自动稀释)	4.6
石化废水出口	1.85	3.8	1.82	3.3	1.82	2.7	1.77	2.6	1.84	2.5
电镀废水进口	54.1	4.7	52.8	1.7	53.2	1.1	53.3 (手工稀释 10 倍)	1.4	53.1 (手工稀释 10 倍	1.3
电镀废水进口	54.1	4.7	52.8	1.7	53.2	1.1	15.2 (自动稀释)	7.5	14.8 (自动稀释)	4.9
电镀废水出口	1.83	4.3	1.81	3.8	1.78	4.3	1.81	3.2	1.83	2.5
造纸废水进口	43.8	1.5	43.4	1.0	43.7	1.6	43.5 (手工稀释 50 倍)	1.5	43.3 (手工稀释 50 倍)	1.6
造纸废水进口	43.8	1.5	43.4	1.0	43.7	1.6	2.46 (自动稀释)	12.8	0.977	4.3
制浆废水进口	17.8	2.3	17.9	2.1	17.8	2.0	18.0	3.4	18.0	2.8
造纸废水出口	1.96	2.8	1.97	2.3	1.95	2.8	1.95	2.2	1.97	2.6

表 5-2 测定范围研究比对试验 t值

实际样品	高温高压消解-气相分子 吸收光谱法 (空心阴极 灯)~经典 方法	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~经典方法	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘收光谱法(氘灯)	高温高压消解- 气相分子吸收 光谱法(空心 阴极灯)~在 线紫外消解-气 相分子吸收光 谱法(空心阴 极灯)	高温高压消解-气相分子吸收光谱板(空心阴极灯)~在线紫外消解-气相分子吸收光谱分子吸收光谱法(灯)	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)	高温高压消解- 气相分子吸收 光谱法(氘 灯)~在线紫 外消解-气相分 子吸收光谱法 (氘灯)	在线紫外消解- 气相分子吸收 光谱法(空心 阴极灯)~在 线紫外消解-气 相分子吸收光 谱法(氘灯)
地表水	1.406	2.094	2.319	1.268	1.390	1.606	0.060	1.323	1.782	2.039
地下水	0.000	0.645	0.682	1.296	0.507	0.602	2.008	0.218	2.066	1.252
海水	2.361	1.819	2.294	2.260	1.577	1.159	0.783	0.326	0.788	0.544
生活污水 1进口	0.730	0.200	0.000	1.390	0.154	0.548	1.842	0.229	1.391	2.294
生活污水 1 出口	0.397	0.839	0.640	1.152	1.566	0.092	1.341	2.128	0.000	1.797
生活污水 2 进口	0.352	0.472	1.087	0.567	0.577	0.452	0.210	0.148	0.221	0.420
生活污水 2 出口	1.734	1.410	1.611	1.630	0.057	0.679	0.396	0.605	0.310	1.298
生活污水 3 进口	0.265	2.307	1.297	1.382	0.675	0.083	0.164	2.147	1.652	0.196

实际样品	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)~经典方法	高温高压消 解-气相分 子吸收光谱 法(氘 灯)~经典 方法	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~经典方法	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘收光谱法(氚灯)	高温高压消解- 气相分子吸收 光谱法(空心 阴极灯)~在 线紫外消解-气 相分子吸收光 谱法(空心阴 极灯)	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(气力)。	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)	高温高压消解- 气相分子吸收 光谱法(氘 灯)~在线紫 外消解-气相分 子吸收光谱法 (氘灯)	在线紫外消解- 气相分子吸收 光谱法(空心 阴极灯)~在 线紫外消解-气 相分子吸收光 谱法(氘灯)
生活污水 3 出口	1.326	1.559	1.105	0.687	2.191	0.382	1.150	2.143	1.060	1.680
生活污水 4进口	0.786	0.267	2.063	1.355	0.297	1.811	1.533	1.473	1.492	0.300
生活污水 4 出口	1.172	0.350	0.446	0.798	0.335	0.614	2.013	0.135	1.332	1.892
医药废水 进口	0.468	1.706	1.221	1.468	1.670	1.502	1.746	0.267	0.124	0.408
医药废水 出口	0.781	1.968	1.396	1.664	2.204	0.896	2.011	0.972	0.891	0.273
钢铁中央 废水进口	0.404	0.705	0.179	1.312	0.995	0.433	2.119	0.633	0.397	0.995
钢铁中央 废水出口	0.990	0.545	2.250	2.117	1.151	1.917	1.994	1.766	2.053	1.012
焦化废水 进口	1.692	1.479	0.570	0.345	0.192	1.584	1.075	1.322	0.731	0.000

实际样品	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)~经典方法	高温高压消 解-气相分 子吸收光谱 法(氘 灯)~经典 方法	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~经典方法	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘收光谱法(氚灯)	高温高压消解- 气相分子吸收 光谱法(空心 阴极灯)~在 线紫外消解-气 相分子吸收光 谱法(空心阴 极灯)	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)~在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(气力)。	高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)	高温高压消解- 气相分子吸收 光谱法(氘 灯)~在线紫 外消解-气相分 子吸收光谱法 (氘灯)	在线紫外消解- 气相分子吸收 光谱法(空心 阴极灯)~在 线紫外消解-气 相分子吸收光 谱法(氘灯)
焦化废水 出口	2.109	1.198	0.726	0.173	2.040	2.381	2.016	2.013	1.216	0.803
石化废水 进口	0.332	0.378	0.083	0.167	0.139	0.335	0.238	0.444	0.356	0.098
石化废水 出口	1.358	0.905	2.240	0.558	0.266	1.834	1.043	1.695	0.634	2.199
电镀废水 进口	1.890	0.971	0.782	1.028	1.060	1.199	0.594	0.570	0.319	0.658
电镀废水 出口	0.484	0.975	0.497	0.045	0.771	0.000	0.644	1.265	1.652	0.660
造纸废水 进口	1.708	0.310	0.738	0.942	0.941	0.310	0.314	0.469	0.870	0.451
造纸废水 出口	0.439	0.155	0.261	0.509	0.548	0.789	0.046	0.104	0.460	0.566
制浆废水进口	0.166	0.548	0.827	0.705	0.388	0.351	1.754	1.065	1.008	0.126

# 5.3 术语和定义

删除原标准中"气相分子吸收光谱法"的定义,参考 HJ 636-2012 增加了总氮的定义。

总氮指"在本标准规定的条件下,测定的样品中溶解态氮及悬浮物中氮的总和,包括 亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氮及大部分有机含氮化合物中的氮。"

# 5.4 方法原理

原标准只有高温高压消解-气相分子吸收光谱法的测定,原理描述为"在碱性过硫酸钾溶液中,于 120  $^{\circ}$  $^{\circ}$  $^{\circ}$ 2124  $^{\circ}$ 2温度下,将水样中氨、铵盐、亚硝酸盐以及大部分有机氮化合物氧化成硝酸盐后,以硝酸盐氮的形式采用气相分子吸收光谱法进行总氮的测定。"

为了适应科技的不断进步,本标准增加在线紫外消解,将原理修改为:"向样品中加入碱性过硫酸钾,通过高温高压消解或在线紫外消解,将样品中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨及大部分有机含氮化合物氧化成硝酸盐后,再经三氯化钛还原为一氧化氮,用载气将该气体(一氧化氮)载入气相分子吸收光谱仪的吸收管中,在波长 214.4 nm 处测得的吸光度与总氮的浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律。"

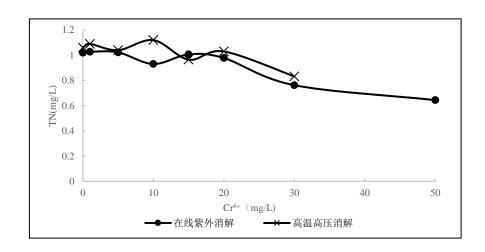
# 5.5 干扰和消除

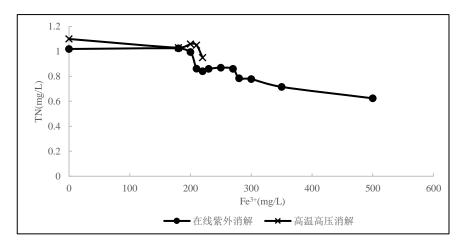
《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2008)和《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 15-2017)中只提到了 Fe³+的干扰。《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012)、《水质 总氮的测定 连续流动盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667-2013)和《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 668-2013)中提及的干扰物主要有:Clī、Brī、lī、Cu²+、Fe³+、Cr6+和高浓度有机物。《海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查(15)过硫酸钾氧化法》(GB/T 12763.4-2007)中并未提及干扰及消除。综上,气相分子吸收光谱法测定总氮的干扰主要有 2 类:一类是具有氧化或还原性的物质;另一类是有机物。编制组参考上述标准,研究了气相分子吸收光谱法测定总氮的干扰和消除(参照 HJ 636-2012 中对测定值相对误差的要求,超过±10%,即认为有干扰),结果如下:

# 5. 5. 1 Cr<sup>6+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>对总氮测定的影响研究

编制组配制了 1.00 mg/L 的总氮溶液,通过加入不同浓度的  $Cr^{6+}$ 、 $Fe^{3+}$ 和  $Cu^{2+}$ ,分别 采用在线紫外消解和高温高压消解两种前处理方式,考察对总氮测定的影响情况,结果如图 5-1 所示。随着  $Cr^{6+}$ 、 $Fe^{3+}$ 和  $Cu^{2+}$ 浓度的增加,对在线紫外消解前处理方式测定总氮产生负干扰,这是因为  $Cr^{6+}$ 、 $Fe^{3+}$ 和  $Cu^{2+}$ 具有较强氧化性,在反应过程中会消耗还原剂三氯化钛,使得硝酸盐氮不能充分还原,因此导致测定值偏低。当  $Cr^{6+}$ 离子浓度从 20 mg/L 增加到 30 mg/L 时,总氮测定值相对误差从-2.2%增加到-23.8%;当  $Fe^{3+}$ 浓度从 200 mg/L 增加至 210 mg/L 时,总氮测定值相对误差从-0.5%增加至-13.8%;当  $Cu^{2+}$ 浓度从 1000 mg/L增加至 2000 mg/L 时,总氮测定值相对误差从-4.1%增加至-12.3%。若采用高温高压消解前处理方式,当  $Cr^{6+}$ 离子浓度从 20 mg/L 增加到 30 mg/L 时,总氮测定值相对误差从 3.0%

增加到 16.8%,而当  $Fe^{3+}$ 浓度在 210 mg/L 以内、 $Cu^{2+}$ 浓度在 2000 mg/L 以内时,总氮测定值未出现较大误差。HJ 636-2012 指出可通过加入盐酸羟胺来消除  $Cr^{6+}$ 和  $Fe^{3+}$ 的干扰,编制组通过实验发现,加入盐酸羟胺后引入了大量的氮,会导致测定值异常偏高。





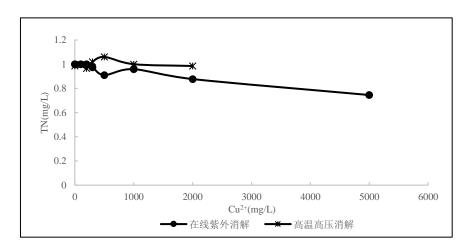


图 5-1 Cr<sup>6+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>对总氮测定的影响

# 5.5.2 Cl 、Br 和 l 对总氮测定的影响研究

编制组配制了 1.00 mg/L 的总氮溶液,通过加入不同浓度的 Cl 、Br 和 I ,分别采用在

线紫外消解和高温高压消解两种前处理方式,考察对总氮测定的影响情况,结果如图 5-2 所示。结果表明,当 CI浓度不超过 30000 mg/L,Br浓度不超过 1000 mg/L,I浓度不超过 50 mg/L 时,对两种前处理方式的总氮测定均无明显影响。经调研,海水中 CI浓度大约为 20000 mg/L,Br浓度大约为 65 mg/L,I浓度大约为 0.06 mg/L,再次证明气相分子吸收光谱法适用于海水中总氮的测定。

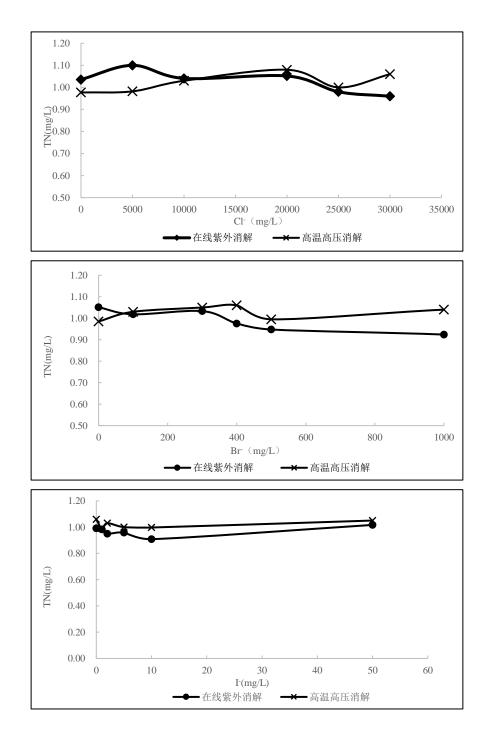
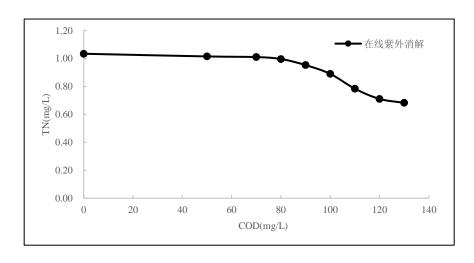


图 5-2 Cl、Br 和 l 对总氮测定的影响

# 5.5.3 有机物(以 COD 表征)对总氮测定的影响研究

参考《水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667-2013)以 COD 表征有机物的浓度,编制组配制了 1.00 mg/L 的总氮溶液,通过加入不同浓度的 COD 标准样品,分别采用在线紫外消解和高温高压消解两种前处理方式,考察对总氮测定的影响情况,结果如图 5-3 所示。结果表明,COD 浓度越大,氧化剂的消耗越大,对总氮测定有负干扰。采用在线紫外消解,当 COD 浓度达到 100 mg/L 时,总氮测定值相对误差为一11%;采用高温高压消解,由于其消解能力较好,故当 COD 浓度达到 1500 mg/L 时,总氮测定值相对误差为一31.5%。从表 5-3 的数据可知,当测定焦化废水进口、石化废水进口、电镀废水进口和造纸废水进口时,由于它们的 COD 较高,总氮仪器测定值严重偏低,仪器不能主动判断是否因受到干扰而需增大稀释倍数,因此对于 COD 较高的样品,若直接使用自动稀释功能,总氮测定值与经典法差异较大;若采用手工稀释至 COD 低于 100 mg/L,再使用在线紫外消解-气相分子吸收光谱法测试,可消除干扰。如果采用高温高压消解-气相分子吸收光谱法,将总氮测定值稀释至曲线范围内的同时,COD 也同时稀释至1000 mg/L 范围内,也可消除干扰。

注: COD 浓度采用 HJ 828 测定。



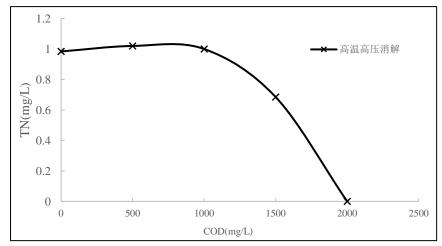


图 5-3 COD 对总氮测定的影响

表 5-3 实际样品 COD 对总氮测定的影响

		总氮测定值(mg/L)						
样品名称	COD 测定值		气相分子吸收光谱法					
	(mg/L)	经典法	高温高压消解	在线紫外消解	在线紫外消解			
	C		同価同压仴胖	(自动稀释)	(手工稀释)			
焦化废水进口	3350	206	203	30.3	稀释 100 倍, 205			
石化废水进口	1260	17.9	17.8	5.32	稀释 10 倍,17.9			
电镀废口进口	933	54.1	52.8	15.2	稀释 10 倍,53.3			
造纸废水进口	6300	43.8	43.4	2.46	稀释 50 倍,43.5			

综上所述,本标准规定: 当总氮浓度为 1.00 mg/L,样品中 Cr(VI)(由于铬在水中多为 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2</sup>或 CrO<sub>4</sub><sup>2</sup>存在)浓度大于 20 mg/L,Fe<sup>3</sup>\*浓度大于 200 mg/L,Cu<sup>2</sup>\*浓度大于 1000 mg/L,Cl<sup>2</sup>浓度大于 30000 mg/L,Br<sup>2</sup>浓度大于 1000 mg/L,I浓度大于 50 mg/L,对总氮的测定有干扰。若有机物浓度(以 COD 计)大于 100 mg/L,但不大于 1000 mg/L 时,建议采用高温高压消解前处理。上述干扰可通过稀释样品来消除,但需通过多个稀释比测定结果的一致性或加标回收率来确认。

当部分样品干扰物浓度较高,而总氮浓度不高,稀释后导致总氮的测定值低于方法检 出限时,编制组建议采用其它方法测定总氮。

#### 5.6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂,实验用水为无氨水,可由 纯水器直接制备或直接购买市售纯水,应满足实验室空白要求。

5.6.1 盐酸 (HCl)。

 $\rho$ =1.18 g/ml,w=36%~38%,优级纯。

5. 6. 2 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

 $\rho$ =1.84 g/ml, w=95%  $\sim$ 98% .

5. 6. 3 三氯化钛 (TiCl<sub>3</sub>)。

 $w=15\%\sim20\%$ .

5.6.4 无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)。

 $\rho\!\!=\!\!0.789~\mathrm{g/ml}\!\sim\!0.791~\mathrm{g/ml}_{\circ}$ 

5.6.5 氢氧化钠(NaOH)。

要求含氮量应小于 0.0005%, 含氮量测定参考 HJ 636-2012。

5.6.6 过硫酸钾 (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)。

含氮量应小于 0.0005%, 含氮量测定参考 HJ 636-2012。

由于本方法对过硫酸钾纯度要求高,市面上大多数国产过硫酸钾不能满足使用要求,而进口试剂价格较高,购买周期较长,因此可以采用重结晶将过硫酸钾提纯后再使用。重结晶是将晶体溶于溶剂或熔融以后,又重新从溶液或熔体中结晶的过程。重结晶可以使不纯净的物质获得纯化,或使混合在一起的物质彼此分离。

重结晶步骤为:在1 L 广口瓶中加入约 800 ml 无氨水,放入 50 ℃水浴锅加热,然后逐渐加入过硫酸钾,直至不能溶解为止。将饱和过硫酸钾溶液放入 4 ℃冰箱中冷藏,重结晶后抽滤,将抽滤后的过硫酸钾放入 50 ℃烘箱烘干,重复多次,直至实验室空白吸光度满足要求。

用国产过硫酸钾和进口过硫酸钾在相同条件下做实验室空白试验,结果如表 5-4 所示。通过重结晶能很好地降低实验室空白吸光度。国产分析纯过硫酸钾的单价为 30 元/500 g,优级纯单价为 70 元/500 g,进口过硫酸钾的单价约为 1000 元/500 g,因此采用过硫酸钾提纯可以有效降低分析成本。

计体验细光型	实验室空白吸光度							
过硫酸钾类型	国产厂家 1, AR 国产厂家 2, AR 国产		国产厂家 3,GR	进口				
未提纯	0.098、0.100	0.153、0.150	0.055、0.057	0.018				
重结晶1次	0.052, 0.051	0.085、0.081	0.034、0.034	/				
重结晶2次	0.033, 0.032	0.055、0.056	/	/				
重结晶3次	/	0.028、0.026	/	/				
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。								

表 5-4 过硫酸钾的提纯实验

- 5. 6. 7 四硼酸钠 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)。
- 5.6.8 硝酸钾 (KNO<sub>3</sub>)。

基准试剂或优级纯。在 105 ℃~110 ℃下烘干 2 h,在硅胶干燥器中冷却至室温。

5.6.9 盐酸溶液 1。

用盐酸(5.6.1)和水按1:3的体积比混合。

5.6.10 盐酸溶液 2。

用盐酸(5.6.1)和水按1:9的体积比混合。

5. 6. 11 硫酸溶液,  $c(H_2SO_4) \approx 0.5 \text{ mol/L}$ .

量取2.8 ml的硫酸(6.2)缓慢加入到100 ml蒸馏水中,冷却。

5. 6. 12 氢氧化钠溶液, ρ(NaOH)=20 g/L。

称取2.0 g氢氧化钠(5.6.5)溶于少量水中,定容至100 ml。

5.6.13 碱性过硫酸钾溶液。

称取40.0 g过硫酸钾(5.6.6)溶于600 ml水中(可置于50 ℃水浴中加热至全部溶解); 另称取15.0 g氢氧化钠(5.6.5)溶于300 ml水中,待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后,混合 两种溶液定容至1000 ml,存放于聚乙烯瓶中,可保存7 d。

**注**:温度过高会导致过硫酸钾分解,故水浴温度应≤60 ℃,且应待氢氧化钠溶液冷却至室温后,再将其与过硫酸钾溶液混合、定容。

# 5.6.14 消解液。

称取2.5 g氢氧化钠(5.6.5)、15 g过硫酸钾(5.6.6)、5 g四硼酸钠(5.6.7),分别用水溶解后冷却,混匀,再用水定容至500 ml。4  $^{\circ}$ C下冷藏,避光可保存7 d。也可按仪器说明书要求配制,保存条件参考仪器说明书。

# 5.6.15 还原液。

取225 ml盐酸溶液1(5.6.9)与225 ml三氯化钛(5.6.3)混合,再加入50 ml无水乙醇(5.6.4),混匀。4  $^{\circ}$  下冷藏,避光可保存15 d。也可按仪器说明书要求配制,保存条件参考仪器说明书。

5. 6. 16 硝酸盐氮标准贮备液, $\rho$ (N)=1000 mg/L。

称取硝酸钾(5.6.8)7.2165 g(精确至0.1 mg),溶于适量水,移入1000 ml容量瓶中,加水定容至标线,混匀,在0 ℃~10 ℃暗处保存,可保存6个月。也可购买市售有证标准溶液。

保存方式及保存时间参考HJ 636-2012。

5. 6. 17 硝酸盐氮标准中间液, $\rho(N)=100 \text{ mg/L}$ 。

吸取硝酸盐氮标准贮备液(5.6.16)25.00 ml于250 ml容量瓶中,用水定容至标线,混匀,在0  $\mathbb{C}\sim$ 10  $\mathbb{C}$ 暗处保存,可保存6个月。

综合考虑标准溶液的配制过程,本标准增加了硝酸盐氮中间液( $\rho$ =100 mg/L)的配制,保存方式及保存时间参考 HJ 636-2012。

5. 6. 18 硝酸盐氮标准使用液1,  $\rho(N)=10.0 \text{ mg/L}$ 。

吸取硝酸盐氮标准中间液(5.6.17)10.00 ml于100 ml容量瓶中,用水定容至标线,混匀,临用现配。保存方式及保存时间参考HJ 636-2012。

5. 6. 19 硝酸盐氮标准使用液2,  $\rho(N)$ =4.00 mg/L。

吸取硝酸盐氮标准中间液(5.6.17)10.00 ml于250 ml容量瓶中,用水定容至标线,混匀,临用现配。

如果气相分子吸收光谱仪具有自动稀释功能,可使用硝酸盐氮标准使用液2自动稀释建立校准曲线。保存方式及保存时间参考HJ 636-2012。

# 5.6.20 载气。

原标准使用空气作载气,《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 15-2017)提出可使用氮气或空气。经过调研,目前很多实验室也将氮气作为载气。编制组采用两种不同品牌的仪器,分别以空气和氮气作为载气测定总氮,质控样品均合格,结果如表5-5所示。

综上所述,本标准规定:载气可为氮气(纯度≥99.9%)或空气(由空气发生器制备时,出口连接空气净化器,避免环境空气中挥发性有机物和水的干扰;使用空气泵作为空气载气来源,应选用无油空气泵)。

		АП	1牌		B品牌			
有证标准样品	氮气		空气		氮气		空气	
编号及浓度 (mg/L)	均值 (mg/L)	RSD (%)	均值 (mg/L)	RSD (%)	均值 (mg/L)	RSD (%)	均值 (mg/L)	RSD (%)
B1909089 (4.40±0.22)	4.48	1.3	4.44	1.0	4.45	0.8	4.40	1.6
B1910005 (10.6±0.7)	11.2	0.5	10.5	0.8	10.9	0.7	10.9	2.5

表 5-5 不同载气测定标准样品

# 5.7 仪器和设备

# 5.7.1 气相分子吸收光谱仪

随着科技的发展,目前的气相分子吸收光谱仪的气-液分离装置已改为内置,增加了气密性,故本标准规定:配备镉(Cd)空心阴极灯或氘灯(光源选择详见 5.7.3),自动进样器和内置气-液分离装置。

### 5.7.2 高压蒸汽灭菌器

最高工作压力不低于 0.11 MPa~0.14 MPa, 最高工作温度不低于 120 ℃~124 ℃。

# 5.7.3 在线紫外消解器

《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)采用镉空心阴极灯作为光源,发射 214.4 nm 波长的光进行总氮的测定,如果需要测定其他的物质则需更换空心阴极灯。氘灯是一种连续紫外光源,可发出 190 nm~400 nm 的连续光谱带,《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 15-2017)则采用了以氘灯为光源的气相分子吸收光谱仪测定总氮。

HJ/T 199-2005 的消解方式为高温高压消解。随着科技的进步,HJ 667-2013 和 HJ 668-2013 的实施,在线紫外消解技术日益成熟,T/CHES 15-2017 也采用了在线紫外消解一气相分子吸收光谱法测定总氮。

为考察氘灯和在线紫外消解的适用性,编制组采用 5 种测定方法(经典方法、高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)、高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)、在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)和在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯))测定标准样品、自配标液和实际样品,测定值如表 5-6、表 5-7 和表 5-1 所示。数据表明:

- (1)5种方法测定的总氮标准样品均合格。
- (2) 5 种方法测定的自配标液,相对标准偏差在 0.2%~1.7%之间,符合质控要求。
- (3) 5 种方法测定的实际样品,经 t 检验均无明显差异(t 检验数据见表 5-2)。

综上,本标准规定:气相分子吸收光谱仪可采用空心阴极灯或氘灯,可使用高压蒸汽 灭菌器或在线紫外消解器。

表 5-6 标准样品的测定

有证标准样品 编号及浓度	经典方法		高温高压消解-气相分子 吸收光谱法(空心阴极灯)		高温高压消解-气相分子 吸收光谱法(氘灯)		在线紫外消解-气相分子 吸收光谱法(空心阴极灯)		在线紫外消解-气相分子吸 收光谱法(氘灯)	
(mg/L)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)
203260 (1.41±0.09)	1.40	2.5	1.47	1.0	1.41	1.7	1.38	1.7	1.39	0.5
B1909089 (4.40±0.22)	4.47	0.5	4.52	1.4	4.48	0.9	4.45	0.8	4.44	1.0
B1910005 (10.6±0.7)	10.3	1.4	10.1	1.3	10.8	1.5	10.9	0.7	10.5	0.8

表 5-7 自配标液的测定

自配标液种类及	经典方法		高温高压消解-气相分子吸 收光谱法(空心阴极灯)		高温高压消解-气相分子 吸收光谱法(氘灯)		在线紫外消解-气相分子吸 收光谱法(空心阴极灯)		在线紫外消解-气相分子 吸收光谱法(氘灯)	
浓度 (以 N 计) (mg/L)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)	测定均值 (mg/L)	RSD (%)
甘氨酸(4.0)	3.94	0.9	3.93	0.8	3.99	0.6	4.14	0.6	3.96	0.8
氨氮(4.0)	3.93	0.7	3.85	1.7	4.01	0.3	4.01	1.1	4.01	0.9
甘氨酸+氨氮(2.0+2.0)	3.92	0.3	3.88	1.3	4.05	0.2	4.17	0.9	4.00	1.0
亚氮+硝氮+氨氮+甘氨酸 (1.0+1.0+1.0+1.0)	3.92	0.5	3.85	1.1	4.00	0.3	4.01	1.1	4.04	0.7

# 5.7.4 玻璃比色管

50 ml, 具塞。

# 5.7.5 一般实验室常用仪器和设备

#### 5.8 样品

# 5.8.1 样品采集与保存

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。

HJ 636-2012、HJ 667-2013、HJ 668-2013 和 HJ 493-2009 中规定样品采集在硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶内,加酸后,常温下可保存 7 d,贮存在聚乙烯瓶中,−20 ℃冷冻,可保存 1 个月。GB/T 12763.4-2007 中规定海水采集于聚乙烯瓶内,加酸后,保存 1 个月。HJ/T 199-2005 和 T/CHES 15-2017 中规定样品采集在聚乙烯瓶内,用硫酸酸化至 pH<2,在 24 h 内进行测定。

为考察样品采集与保存方式,编制组将地表水、地下水、生活污水和工业废水样品,用硫酸酸化至  $pH=1\sim2$ ,分别存放于硬质玻璃瓶和聚乙烯瓶内,室温下保存 1 d、 2 d、 3 d、 5 d、 7 d、 9 d、 12 d,以及存放于聚乙烯瓶内-20  $\mathbb{C}$  冷冻 30 d,研究样品的采集与保存方式对总氮的影响,如图 5-4、图 5-5 所示。数据表明,将地表水、地下水、生活污水和工业废水样品,用硫酸酸化至  $pH=1\sim2$ ,存放于硬质玻璃瓶和聚乙烯瓶内,室温下保存 12 d;存放于聚乙烯瓶内-20  $\mathbb{C}$  冷冻保存 30 d,总氮测定值均无明显变化。

结合日常监测实际,并参照 HJ 636-2012、HJ 667-2013、HJ 668-2013 和 HJ 493-2009,为 提高标准方法的实用性,本标准规定:将采集好的样品贮存于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶内,用硫酸(5.6.2)调节 pH 值至 1~2,室温下可保存 7 d,若−20 ℃冷冻,可保存 30 d。

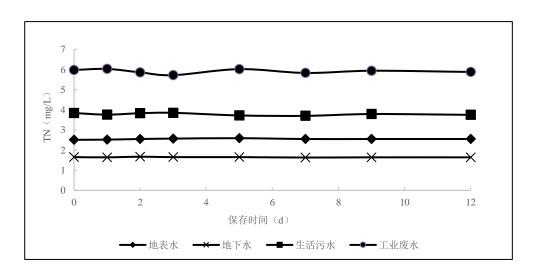


图 5-4 硬质玻璃瓶保存实验研究

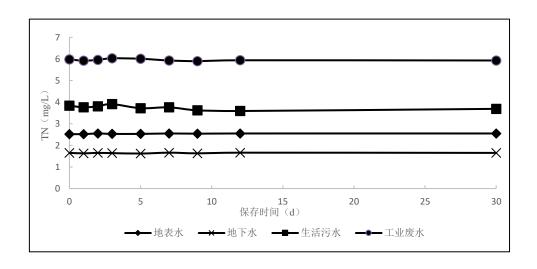


图 5-5 聚乙烯瓶保存实验研究

# 5.8.2 试样的制备

为研究样品的 pH 值对总氮测定的影响,编制组选取了地表水和生活污水,先用硫酸调节样品 pH 值至 1,再加入氢氧化钠溶液,调节 pH 值分别为 2.0、4.0、5.0、9.0 和 10.0,并采用高温高压消解和在线紫外消解,测定总氮,实验结果如图 5-6 和 5-7 所示。 pH 在  $1\sim5$  时,总氮测定值随 pH 的升高而升高; pH 在  $9\sim10$  时,总氮测定值随 pH 的升高而降低。

由于过硫酸钾是强氧化剂,在60℃以上水溶液中可分解产生硫酸氢钾和原子态氧。

$$S_2O_8^{2-} + H_2O = 2HSO_4^- + [O]$$

分解出的原子态氧在 120 ℃~124 ℃高温高压或在线紫外照射条件下,可将大部分有机氮化合物及氨氮、亚硝酸盐氮氧化成硝酸盐氮。硫酸氢钾在溶液中离解产生氢离子,故在碱性介质中可促使分解过程趋于完全,从而使消解过程更为完全。因此若样品 pH 值过低,会导致消解不完全,测定值偏低。

在三氯化钛还原硝酸盐氮的过程中,需要加入大量的  $\mathbf{H}^+$ ,促使反应向右移动,如下式若样品  $\mathbf{pH}$  值过高,会导致还原不完全,测定值偏低。

$$4H^{+} + 3Ti^{3+} + NO_{3}^{-} = 3Ti^{4+} + 2H_{2}O + NO \uparrow$$

综上所述,本标准规定:将采集好的样品摇匀,取适量样品用氢氧化钠(5.6.12)或硫酸溶液(5.6.11)调节 pH 值至  $5\sim9$ 。

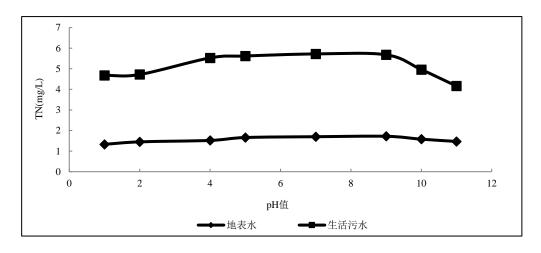


图 5-6 样品 pH 值对总氮的测定影响(高温高压消解)

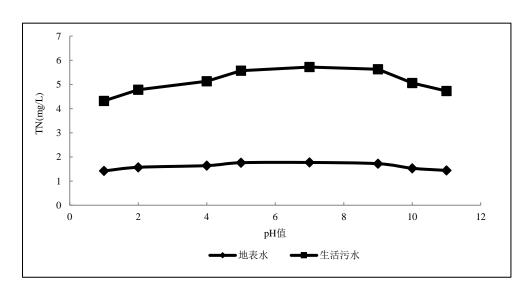


图 5-7 样品 pH 值对总氮的测定影响(在线紫外消解)

# 5.9 分析步骤

# 5.9.1 试样的前处理

在日常监测工作中,可能会出现同一水样的氨氮高于总氮。齐文启**错误!未找到引用源。**指出,由于向样品中加入碱性过硫酸钾后,水样中氨氮会以氨气的形式逸散在比色管的气相中,这时测出的总氮只是硝酸盐氮、亚硝酸氮和少部分氨氮。当水样中氨氮含量过高时,逸散在比色管的气相中的氨氮浓度较大,而水相中的比例较少,就可能出现氨氮高于总氮的情况。

因此,本标准规定: 高温高压消解的试样前处理为: 量取 20.00 ml 试样于玻璃比色管 (5.7.4) 中,加入 10.00 ml 碱性过硫酸钾溶液 (5.6.13),塞紧管塞,摇匀。用纱布及纱绳裹紧塞子(或采用其它密封方式),以防溅漏。将比色管放入高压蒸汽灭菌器 (5.7.2) 中,加热至 122  $\mathbb{C}\pm2$   $\mathbb{C}$ ,保持 30 min 后停止加热,待压力指针回零,取出比色管,冷却至 50  $\mathbb{C}\sim60$   $\mathbb{C}$ ,按住管塞将比色管中的液体轻轻颠倒摇动(使顶上空气可能存在的氨气氧

化为硝酸盐氮),静置,待比色管冷却至室温,用水定容至50 ml,待测。

注1: 若试样含氮量高于200 μg, 可减少取样量, 并用水定容至20.00 ml。

**注2**: 若试样消解后有大颗粒的悬浮物,可待比色管冷却至室温后,加入 $1 \text{ ml} \sim 2 \text{ ml}$ 盐酸溶液2 (5.6.10) 摇匀,待悬浮物溶解后,再用水定容至50 ml。

# 5.9.2 仪器参考条件

由于气相分子吸收光谱仪的主要工作条件均为出厂前预设为最优模式,且固化,不允许分析人员随意调节,因此编制组未对仪器的工作条件进行优化。本标准综合了目前市场上主要品牌的气相分子吸收光谱仪的工作条件,如表 5-8 所示,但分析人员应采用实际使用的气相分子吸收光谱仪推荐的工作条件。

前处理方式	高温高压消解	在线紫外消解					
光源	氚灯/空心阴极灯						
载气	空气/氮气						
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min						
消解液流速	/	3 ml/min					
还原液流速	5	ml/min					
工作波长	214.4 nm						
测量方式	峰高/峰面积						
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。							

表 5-8 仪器参考条件

# 5.9.3 校准曲线

HJ/T 199-2005 采用标准曲线,本标准采用工作曲线,即曲线与样品采用完全相同的前处理和分析测定,更合理、准确。

# 5.9.3.1 高温高压消解

分别移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 硝酸盐氮标准使用液 1(5.6.18)于玻璃比色管(5.7.4)中,用水定容至 20 ml。按 5.9.1 进行前处理。此校准曲线系列质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L。可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件(5.9.2),从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准曲线系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,以对应的吸光度为纵坐标,建立校准曲线,如表 5-9 所示。

编号	1	2	3	4	5	6	7
体积 (ml)	0	1.00	2.00	4.00	5.00	10.0	20.0
质量浓度(mg/L)	0.00	0.20	0.40	0.80	1.00	2.00	4.00
吸光度	0.0082	0.0151	0.0231	0.0415	0.0511	0.0910	0.1683

表 5-9 校准曲线 (高温高压消解)

编号	1	2	3	4	5	6	7	
回归方程和相关系数	y=0.040x+0.0004 $r=0.9995$							
注: 0.20 mg/L~4.00 mg/L 的吸光度为仪器自动扣减空白吸光度之后的吸光度。								

# 5.9.3.2 在线紫外消解

# (1) 手动配制校准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 硝酸盐氮标准使用液 1(5.6.18)于玻璃比色管(5.7.4)中,用水定容至 50 ml。此校准曲线系列质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L。可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件(5.9.2),由低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准曲线系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,以其对应的吸光度为纵坐标,建立校准曲线。

# (2) 自动稀释校准曲线的建立

使用硝酸盐氮标准使用液 2(5.6.19),放置于自动进样器的进样盘上。按 0.00 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 的顺序设置校准曲线系列。可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件(5.9.2)启动测试,仪器自动稀释并测定各校准曲线系列溶液的吸光度。以校准曲线系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,以其对应的吸光度为纵坐标,建立校准曲线,如表 5-10 所示。

表 5-10 校准曲线 (在线紫外消解)

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	
质量浓度(mg/L)	0.00	0.20	0.40	0.80	1.00	2.00	4.00	
吸光度	0.0152	0.0068	0.0131	0.0268	0.0346	0.0662	0.1417	
回归方程 和相关系数	y=0.035x-0.0010							

注:  $0.20 \text{ mg/L} \sim 4.00 \text{ mg/L}$  的吸光度为仪器自动扣减空白吸光度之后的吸光度。

# 5.9.4 方法特性指标

# 5.9.4.1 校准控制指标

实验室内校准控制指标如表 5-11。

表 5-11 实验室内校准控制指标

	高温高压消解		在线紫外消解			
实验室空白 吸光度	校准曲线相关系数	中间点浓度测定相对误差(%)	实验室空白 吸光度	校准曲线相关系数	中间点浓度测 定相对误差 (%)	

0.0026~0.0126 0.9995~	0.9999 -3.6~5.0	0.0056~0.0201	0.9994~0.9999	1.3~4.8
-----------------------	-----------------	---------------	---------------	---------

#### 5.9.4.2 方法检出限及测定下限

由于实验室空白试验中不能检出总氮,故根据 HJ 168-2020 的相关规定,配制 0.20 mg/L 的总氮空白加标溶液,分别选取高温高压消解和在线紫外消解 2 种前处理方式,按照样品分析的全步骤,全程序平行测定 7 次,计算平均值、标准偏差、相对标准偏差,并按公式(3)计算方法检出限,将计算的方法检出限与仪器检出限比较,最终方法的检出限为计算

(3) 计算方法检出限,将计算的方法检出限与仪器检出限比较,最终方法的检出限为计算的方法检出限与仪器检出限的最大值,以4倍检出限作为方法测定下限。

$$MDL = t_{(n-1)(99)} \times S \tag{3}$$

式中: MDL——方法检出限;

n ——重复分析的样品数;

 $t_{(n-1,0.99)}$ ——置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值,n=7 时, $t_{(6,0.99)}=3.143$ ;

S——7次平行测定的标准偏差。

#### (1) 高温高压消解

全程序平行测定浓度为 0.20 mg/L 的实验室空白加标样品 7 次,测定结果见表 5-12, 检出限为 0.05 mg/L,测定下限为 0.20 mg/L。且平均值与检出限的比值为 4.4,说明检出限 实验的加标浓度合适。

#### (2) 在线紫外消解

全程序平行测定浓度为 0.20 mg/L 的实验室空白加标样品 7 次,测定结果见表 5-12,检出限为 0.05 mg/L,测定下限为 0.20 mg/L。且平均值与检出限的比值为 3.7,说明检出限实验的加标浓度合适。

亚泽	 厅样编号	高温高压消解	在线紫外消解
111,	件姍 与	同価同位伯胖	<b>仁</b> 线系介
	1	0.2350	0.1850
	2	0.1940	0.1947
测定结果	3	0.2304	0.1883
V.47	4	0.2210	0.2108
(mg/L)	5	0.2280	0.1754
	6	0.2071	0.1722
	7	0.2270	0.1690
平均值	(mg/L)	0.2212	0.1850
标准偏	差(mg/L)	0.0152	0.0146
计算的方法	捡出限(mg/L)	0.048	0.046
方法检出	l限(mg/L)	0.05	0.05
测定下	限(mg/L)	0.20	0.20

表 5-12 检出限数据表

#### 5.9.4.3 精密度

#### (1) 高温高压消解

分别对总氮浓度为  $0.311\pm0.037$  mg/L、 $4.40\pm0.22$  mg/L 和  $10.6\pm0.7$  mg/L 有证标准样品进行了 6 次平行测定,测定均值分别为 0.295 mg/L、4.52 mg/L 和 10.1 mg/L,相对标准偏差分别为 4.0%、1.4%和 1.3%,测定结果见表 5-13。

分别对地表水 1、地表水 2、地表水 3、地表水 4、地表水 5、地表水 6、地下水、海水、生活污水和工业废水样品进行了 6 次平行测定,测定均值分别为 1.94 mg/L、0.244 mg/L、0.358 mg/L、1.26 mg/L、0.708 mg/L、1.93 mg/L、1.48 mg/L、0.190 mg/L、4.20 mg/L 和 6.07 mg/L,相对标准偏差分别为 1.8%、12.4%、11.4%、6.8%、7.2%、6.2%、6.1%、5.1%、1.9%和 1.3%,测定结果见 5-15。

# (2) 在线紫外消解

分别对总氮浓度为  $0.311\pm0.037$  mg/L、 $4.40\pm0.22$  mg/L 和  $10.6\pm0.7$  mg/L 有证标准样品进行了 6 次平行测定,测定均值分别为 0.334 mg/L、4.45 mg/L 和 10.9 mg/L,相对标准偏差分别为 3.0%、0.91%和 0.75%,测定结果见表 5-14。

分别对地表水 1、地表水 2、地表水 3、地表水 4、地表水 5、地表水 6、地下水、海水、生活污水和工业废水样品进行了 6 次平行测定,测定均值分别为 2.11 mg/L、0.247 mg/L、0.387 mg/L、1.39 mg/L、0.771 mg/L、1.86 mg/L、1.44 mg/L、0.181 mg/L、4.08 mg/L 和 5.70 mg/L,相对标准偏差分别为 2.0%、4.5%、4.9%、0.48 %、0.86%、3.1%、2.3%、1.9%、2.5%和 2.6%,测定结果见 5-16。

#### 5.9.4.4 正确度

# (1) 高温高压消解

分别对总氮浓度为  $0.311\pm0.037$  mg/L、 $4.40\pm0.22$  mg/L 和  $10.6\pm0.7$  mg/L 有证标准样品进行了 6 次平行测定,测定均值分别为 0.295 mg/L、4.52 mg/L 和 10.1 mg/L,均合格,相对误差分别为-5.1%、2.7%和-4.7%,测定结果见表 5-13。

分别对加标浓度为  $1.0 \, \text{mg/L}$ 、 $2.0 \, \text{mg/L}$  和  $4.0 \, \text{mg/L}$  的地表水实际样品进行了  $6 \, \text{次加标 }$  分析测定,加标回收率分别为 87.2%、85.3%和 89.3%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为  $0.8\,$  mg/L、 $1.5\,$  mg/L 和  $4.0\,$  mg/L 的地下水实际样品进行了  $6\,$  次加标分析测定,加标回收率分别为 90.0%、93.4%和 91.5%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为 0.2 mg/L、0.4 mg/L 和 0.5 mg/L 的海水实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 95.0%、98.9%和 103%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为 2.0 mg/L、4.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的生活污水实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 81.4%、91.3%和 89.5%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为 3.0 mg/L、6.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的工业废水实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 103%、113%和 112%,测定结果见表 5-17。

#### (2) 在线紫外消解

分别对总氮浓度为  $0.311\pm0.037$  mg/L、 $4.40\pm0.22$  mg/L 和  $10.6\pm0.7$  mg/L 有证标准样品进行了 6 次平行测定,测定均值分别为 0.334 mg/L、4.45 mg/L 和 10.9 mg/L,均合格,相对误差分别为 7.4%、1.1%和 2.8%,测定结果见表 5-14。

分别对加标浓度为  $1.0 \, \text{mg/L}$ 、 $2.0 \, \text{mg/L}$  和  $4.0 \, \text{mg/L}$  的地表水实际样品进行了  $6 \, \text{次加标 }$  分析测定,加标回收率分别为 113%、92.1% 和 94.7%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为  $0.8\,$  mg/L、 $1.5\,$  mg/L 和  $4.0\,$  mg/L 的地下水实际样品进行了  $6\,$  次加标分析测定,加标回收率分别为 92.1%、97.8%和 97.1%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为 0.2 mg/L、0.4 mg/L 和 0.5 mg/L 的海水实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 94.5%、105% 和 102%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为 2.0 mg/L、4.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的生活污水实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 107%、102%和 98.0%,测定结果见表 5-17。

分别对加标浓度为 3.0 mg/L、6.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的工业废水实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 94.9%、106%和 101%,测定结果见表 5-17。

表 5-13 实验室内有证标准样品测定值(高温高压消解)

有证标准样品编号及浓度 (mg/L)	测定值(mg/L)	均值(mg/L)	极差浓度 (mg/L)	RSD (%)	相对偏差(极差)(%)	相对偏差(极大值)(%)	相对偏差 (极值) (%)	相对误差
	0.279							
	0.285			4.0			-5.4	
203274 (0.311±0.037)	0.303	0.205	0.020		4.0	4.4		
$2032/4 \ (0.311 \pm 0.037)$	0.290	0.295	0.029		4.9	4.4		-5.1
	0.305							
	0.308							
	4.61							
	4.52							
B1909089	4.55	4.52	0.20	1.4	2.2	2.0	-2.4	2.7
$(4.40\pm0.22)$	4.54	4.52	0.20	1.4	2.2	2.0	-2.4	2.7
	4.48							
	4.41							
	9.98							
	9.92							
B1910005	10.2	10.1	0.38	1.3	1.9	2.1	-1.6	-4.7
$(10.6 \pm 0.7)$	10.0	10.1	0.38	1.5	1.9	2.1	-1.0	<del>-4.</del> /
	10.3							
	10.1							

表 5-14 实验室内有证标准样品测定值(在线紫外消解)

有证标准样品 编号及浓度(mg/L)	测定值 (mg/L)	均值 (mg/L)	极差浓度 (mg/L)	RSD (%)	相对偏差 (极差) (%)	相对偏差 (极大值) (%)	相对偏差 (极小值) (%)	相对 误差 (%)
	0.326							
	0.337							
203274 (0.311±0.037)	0.334	0.334	0.025	3.0	3.7	2.8	-4.6	7.4
203274 (0.311±0.037)	0.343		0.023		3.7	2.0	4.0	7.4
	0.318							
	0.343							
	4.41	4.45	0.11	0.91				
	4.39				1.2		-1.3	1.1
B1909089	4.45					1.2		
$(4.40\pm0.22)$	4.46	4.43						
	4.47							
	4.50							
	11.0							
	11.0							
B1910005	10.9	10.0	0.20	0.75	0.91	0.61	-1.2	2.8
(10.6±0.7)	11.0	10.9	0.20	0.75	0.91	0.01	-1.∠	2.8
	10.8							
	10.9							

表 5-15 实验室内测定实际样品的精密度(高温高压消解)

会12.14 U	测定值	均值	极差浓度	RSD	相对偏差(极差)	相对偏差(极大值)	相对偏差(极小值)	
实际样品	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(%)	
	1.99							
	1.94						-2.7	
地表水 1	1.97	1.94	0.10	1.8	2.6	2.4		
地衣八 1	1.95	1.94	0.10	1.8	2.0	2.4	-2.7	
	1.89							
	1.92							
	0.240					16.1	-14.6	
	0.210		0.075	12.4	15.4			
地表水 2	0.208	0.244						
2010/1/12	0.255	0.244		12.4		10.1		
	0.266							
	0.283							
	0.341							
	0.357							
地表水3	0.315	0.358	0.111	11.4	15.5	19.2	-11.9	
20,767,763	0.426	0.550	0.111	11.1	13.3	17.2	11.9	
	0.380							
	0.326							
	1.35	1.26						
地表水 4	1.25		0.21	6.8	8.4	7.4	-9.3	
	1.31							

实际样品	测定值	均值	极差浓度	RSD	相对偏差(极差)	相对偏差(极大值)	相对偏差(极小值)
关例任即	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(%)
	1.17						
	1.14						
	1.32						
	0.754						
	0.675						
地表水 5	0.706	0.708	0.130	7.2	9.2	10.7	-7.6
地农水力	0.675	0.708	0.130	1.2	9.2	10.7	-7.0
	0.654						
	0.784						
	1.74						
	1.85						
地表水 6	1.94	1.93	0.32	6.2	8.3	6.9	-9.7
地权从	2.06	1.75	0.52	0.2	0.5	0.7	-9.1
	1.93						
	2.04						
	1.66						
	1.48						
地下水	1.43	1.48	0.23	6.1	7.8	12.2	-3.4
20170	1.44	1.10	0.23	0.1	7.0	12.2	3.1
	1.44						
	1.43						
海水	0.202	0.190	0.026	5.1	6.7	5.3	-8.1
14/14	0.192	0.170	0.020	5.1	0.7	0.0	0.1

实际样品	测定值	均值	极差浓度	RSD	相对偏差(极差)	相对偏差(极大值)	相对偏差(极小值)
头阶件吅	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(%)
	0.178						
	0.187						
	0.204						
	0.199						
	4.24						
	4.29						
生活污水	4.22	4.20	0.23	1.9	2.7	2.1	-3.4
工伯行水	4.23	4.20	0.23	1.9	2.7	2.1	3.4
	4.17						
	4.06						
	6.07						
	6.08						
工业废水	6.19	6.07	0.24	1.3	2.0	1.9	-2.0
工业及小	5.95	6.07	0.24	1.5	2.0	1.9	-2.0
	6.04						
	6.10						

表 5-16 实验室内测定实际样品的精密度(在线紫外消解)

かに 光口	测定值	均值	极差浓度	RSD	相对偏差 (极差)	相对偏差(极大值)	相对偏差(极小值)	
实际样品	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(%)	
	2.08							
	2.07						-2.1	
地表水 1	2.13	2.11	0.10	2.0	2.4	2.7		
地农八1	2.17	2.11	0.10	2.0	2.4	2.7	2.1	
	2.15							
	2.08							
	0.248							
	0.231	0.247	0.033					
地表水 2	0.254			4.5	6.6	6.4	-6.8	
76.707,12	0.245	0.2	0.022		0.0	0	0.0	
	0.242							
	0.263							
	0.408							
	0.390							
地表水 3	0.396	0.387	0.056	4.9	7.3	5.5	-9.1	
72.70.71.0	0.387		0.000	,	7.10	0.10	,	
	0.352							
	0.387							
	1.39							
地表水 4	1.38	1.39	0.01	0.48	0.53	0.71	-0.4	
	1.40							

<b>金匹</b> 採 日	测定值	均值	极差浓度	RSD	相对偏差 (极差)	相对偏差(极大值)	相对偏差(极小值)	
实际样品	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(%)	
	1.39							
	1.38							
	1.38							
	0.760							
	0.766							
地表水 5	0.772	0.771	0.018	0.86	1.1	0.89	-1.4	
地衣八刀	0.775	0.771	0.018	0.80	1.1	0.89	-1.4	
	0.778							
	0.775							
	1.95							
	1.91							
地表水 6	1.81	1.86	0.14	3.1	3.8	4.9	-2.6	
224271 0	1.84			3.1			2.0	
	1.81							
	1.83							
	1.40							
	1.47							
地下水	1.43	1.44	0.09	2.3	3.1	3.4	-2.9	
78 1 /3*	1.49	1.44					2.7	
	1.42							
	1.44							
海水	0.178	0.181	0.007	1.9	1.9	2.3	-1.6	
. 4/4*	0.185		,	>	/		1.0	

实际样品	测定值	均值	极差浓度	RSD	相对偏差(极差)	相对偏差(极大值)	相对偏差(极小值)
头阶杆的	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)	(%)
	0.178						
	0.178						
	0.181						
	0.185						
	4.19						
	4.20	4.08	0.25			2.9	-3.3
生活污水	4.11			2.5	3.1		
生伯17小	4.03						
	3.95						
	4.02						
	5.44						
	5.78						
工业成本	5.68	5.70	0.20	2.6	2.4	2.2	4.6
工业废水	5.83	5.70	0.39	2.6	3.4	2.3	-4.6
	5.83						
	5.65						

表 5-17 实验室内测定实际样品的正确度

				高温高加	玉消解			在	线紫外消解	
	实际样品		样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3
		1	1.99	2.83	3.69	5.50	2.08	3.20	4.31	6.22
		2	1.94	2.78	3.64	5.36	2.07	3.27	4.15	5.80
	测定值	3	1.97	2.82	3.69	5.60	2.13	3.21	3.86	5.96
地	(mg/L)	4	1.95	2.81	3.54	5.47	2.17	3.19	3.71	5.86
表		5	1.89	2.84	3.67	5.56	2.15	3.26	3.97	5.72
水		6	1.92	2.81	3.66	5.60	2.08	3.30	3.73	5.84
	均值(m	ng/L)	1.94	2.82	3.65	5.52	2.11	3.24	3.96	5.90
	加标量(	mg/L)	/	1.0	2.0	4.0	/	1.0	2.0	4.0
	加标回收率	壑 (%)	/	87.2	85.3	89.3	/	113	92.1	94.7
		1	1.66	2.20	2.93	5.13	1.40	2.22	2.97	5.1
		2	1.48	2.34	2.80	5.12	1.47	2.21	2.91	5.17
	测定值	3	1.43	2.14	2.82	5.11	1.43	2.14	2.91	5.35
地	(mg/L)	4	1.44	2.18	2.91	5.15	1.49	2.13	2.85	5.39
下		5	1.44	2.22	2.89	5.16	1.42	2.18	2.87	5.43
· 水		6	1.43	2.24	2.94	5.17	1.44	2.19	2.94	5.52
• •	均值(m	ng/L)	1.48	2.20	2.88	5.14	1.44	2.18	2.91	5.33
	加标量(	mg/L)	/	0.8	1.5	4.0	/	0.8	1.5	4.0
	加标回收率	率(%)	/	90.0	93.4	91.5	/	92.1	97.8	97.1
海水	测定值	1	0.202	0.398	0.582	0.712	0.178	0.377	0.588	0.706

				高温高月	玉消解			在	线紫外消解	
	实际样品		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
	(mg/L)	2	0.192	0.352	0.593	0.698	0.185	0.362	0.612	0.678
		3	0.178	0.375	0.578	0.702	0.178	0.376	0.599	0.698
		4	0.187	0.379	0.576	0.716	0.178	0.364	0.615	0.689
		5	0.204	0.385	0.590	0.709	0.181	0.368	0.602	0.682
		6	0.199	0.378	0.595	0.698	0.185	0.375	0.588	0.693
	均值(m	g/L)	0.190	0.380	0.586	0.706	0.181	0.37	0.601	0.691
	加标量(r	ng/L)	/	0.2	0.4	0.5	/	0.2	0.4	0.5
	加标回收率	医 (%)	/	95.0	98.9	103	/	94.5	105	102
		1	4.24	5.70	7.62	13.1	4.19	6.21	7.91	14.4
		2	4.29	5.74	7.70	13.3	4.20	6.20	7.68	13.8
	测定值	3	4.22	5.89	7.95	13.3	4.11	6.22	7.94	13.8
生活	(mg/L)	4	4.23	5.88	7.97	13.1	4.03	6.20	7.92	13.7
污水		5	4.17	5.92	7.87	13.0	3.95	6.20	9.41	13.6
13/30		6	4.06	5.85	8.00	13.1	4.02	6.31	8.01	14.0
	均值(m	g/L)	4.20	5.83	7.85	13.2	4.08	6.22	8.15	13.9
	加标量(r	ng/L)	/	2.0	4.0	10.0	/	2.0	4.0	10.0
	加标回收率	≅ (%)	/	81.4	91.3	89.5	/	107	102	98.0
		1	6.07	9.13	12.9	17.3	5.44	8.53	12.0	16.4
工业	测定值	2	6.08	9.13	12.8	17.5	5.78	8.54	11.9	16.3
废水	(mg/L)	3	6.19	9.11	13.0	17.3	5.68	8.51	12.0	15.6
		4	5.95	9.15	12.8	17.2	5.83	8.55	12.1	15.5

			高温高压消解			在线紫外消解			
实际样品		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
	5	6.04	9.21	12.9	17.3	5.83	8.68	12.1	15.8
	6	6.10	9.28	12.7	17.2	5.65	8.49	12.4	15.5
均值(mg	g/L)	6.07	9.17	12.9	17.3	5.70	8.55	12.1	15.9
加标量(n	ng/L)	/	3.0	6.0	10.0	/	3.0	6.0	10.0
加标回收率	(%)	/	103	113	112	/	94.9	106	101

# 5.10 结果计算与表示

# 5.10.1 结果计算

# 5.10.1.1 高温高压消解

样品中总氮(以N计)的质量浓度,按公式(4)计算:

$$\rho = \frac{\left(A - A_0 - a\right)}{h} \times \frac{50}{V} \tag{4}$$

式中:  $\rho$ ——样品中总氮的质量浓度(以N计), mg/L;

A----试样的吸光度;

 $A_0$ ——实验室空白的吸光度;

a——校准曲线的截距;

b——校准曲线的斜率,L/mg;

50——试样的定容体积, ml;

V——取样体积, ml。

# 5.10.1.2 在线紫外消解

样品中总氮(以N计)的质量浓度,按公式(5)计算:

$$\rho = \frac{\left(A - A_0 - a\right)}{b} \times D \tag{5}$$

式中:  $\rho$ ——样品中总氮的质量浓度(以N计), mg/L;

A——试样的吸光度 s;

 $A_0$ ——实验室空白的吸光度;

a——校准曲线的截距;

b——校准曲线的斜率, L/mg;

D——试样稀释倍数。

#### 5.10.2 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。

#### 5.11 质量保证和质量控制

编制组参考 HJ 636-2012、HJ 667-2013、HJ 668-2013 和《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》,同时结合编制组实验室内和 6 家实验室方法验证结果,规定以下质量保证与质量控制措施。

# 5.11.1 实验室空白实验

编制组实验室内采用高温高压消解前处理方式的实验室空白吸光度为 0.0026~0.0126, 采用在线紫外消解前处理方式的实验室空白吸光度为 0.0056~0.0201, 见表 5-11。

6 家验证实验室,采用高温高压消解前处理方式的实验室空白吸光度为 0.0016~ 0.0107,采用在线紫外消解前处理方式的实验室空白吸光度为 0.0041~0.0228,见《水质总氮的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》中表 2-1。

综合考虑各地仪器和实验室的实际情况,本标准规定:每批样品(≤20 个)至少做 1 个实验室空白,实验室空白吸光度应低于 0.040。

#### 5.11.2 校准

编制组实验室内采用高温高压消解前处理方式的校准曲线相关系数最小为 0.9995,中间点浓度测定值相对误差为-3.6%~5.0%;采用在线紫外消解前处理方式的校准曲线相关系数最小为 0.9994,中间点浓度测定值相对误差为 1.3%~4.8%,见表 5-11。

6 家验证实验室,采用高温高压消解前处理方式的校准曲线相关系数最小为 0.9995,中间点浓度测定值相对误差为-5.6%~4.6%;采用在线紫外消解前处理方式的校准曲线相关系数最小为 0.9997,中间点浓度测定值相对误差为-6.0%~6.0%,见《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》中表 2-1。

因此,本标准规定:校准曲线应至少包含 6 个浓度点(含零浓度点)。校准曲线相关系数应≥0.999。每批样品(≤20 个)应至少测定 1 个校准曲线中间点浓度的标准溶液,其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内。否则,应重新绘制校准曲线。

#### 5.11.3 精密度

编制组实验室内 6 次平行测定结果,分别用极差、极大值和极小值统计了实验室内的标准偏差,数据统计显示,当样品含量 $\leq$ 1.00 mg/L 时,平行双样测定结果的相对偏差最大为 19.2%;当样品含量为>1.00 mg/L 时,平行双样测定结果的相对偏差最大为 12.2%,见表 5-13 $\sim$ 5-16。

6 家验证实验室的各样品 6 次平行测定结果,分别用极差、极大值和极小值统计了实验室内的标准偏差,数据统计显示,当样品含量≤1.00 mg/L 时,平行双样测定结果的相对偏差最大为 8.8%;当样品含量为>1.00 mg/L 时,平行双样测定结果的相对偏差最大为 15.7%,见表 5-18~5-19。

因此本标准规定:每批样品(≤20 个)至少测定 10%的平行样,样品数量≤10 个时,应至少测定一个平行样。当样品总氮含量≤1.00 mg/L 时,平行双样测定结果的相对偏差应在±20%以内,当样品总氮含量>1.00 mg/L 时,平行双样测定结果的相对偏差应在±15%以内。

	方法验证实验室	均值 (mg/L)	极差 (mg/L)	RSD (%)	相对偏差 (极差) (%)	相对偏差 (极大值) (%)	相对偏差 (极小值) (%)
203274	湖北	0.306	0.047	6.5	7.7	8.8	-6.5
203272	四川	2.24	0.26	4.0	5.8	4.9	-6.7
B2003346	汕头	4.18	0.40	3.3	4.8	5.9	-3.7

表 5-18 方法验证实验室内相对偏差精密度控制结果(高温高压消解)

	方法验证 实验室	均值 (mg/L)	极差 (mg/L)	RSD (%)	相对偏差 (极差) (%)	相对偏差 (极大值) (%)	相对偏差 (极小值) (%)
地表水	宜春	1.67	0.18	4.3	5.4	6.0	-4.8
地下水	汕头	5.73	0.25	1.5	2.2	2.0	-2.3
生活污水	宜春	9.00	0.70	2.7	3.9	4.1	-3.7
工业废水	汕头	11.9	0.70	2.8	2.9	2.8	-3.1

表 5-19 方法验证实验室内相对偏差精密度控制结果 (在线紫外消解)

	方法验证实验室	均值 (mg/L)	极差 (mg/L)	RSD (%)	相对偏差 (极差) (%)	相对偏差 (极大值) (%)	相对偏差 (极小值) (%)
203274	酒泉	0.321	0.035	3.7	5.5	5.7	-5.2
203272	湖南	2.23	0.15	2.9	3.4	4.3	-2.4
B2003346	汕头	4.28	0.2	1.8	2.3	2.2	-2.5
地表水	酒泉	1.59	0.34	7.8	10.7	15.7	-5.7
地下水	四川	5.67	0.16	1.0	1.4	0.82	-2
生活污水	汕头	8.94	0.65	2.7	3.6	2.4	-4.9
工业废水	湖北	14.6	1.6	3.7	5.5	7.2	-3.8

# 5.11.4 正确度

编制组实验室内,采用高温高压消解前处理方式,不同实际样品的加标回收率范围为81.4%~113%;采用在线紫外消解前处理方式,不同实际样品的加标回收率范围为92.1%~113%。

6 家验证实验室,采用高温高压消解和采用在线紫外消解两种前处理方式,不同实际样品的加标回收率范围均为81.6%~118%。

本标准规定:每批样品(≤20个)至少测定 10%的有证标准样品或基体加标样品,样品数量≤10个时,应至少测定一个有证标准样品或基体加标样品。有证标准样品的测定值应在保证值范围内,基体加标样品的加标回收率应在 70%~130%之间。

#### 6 方法比对

# 6.1 方法比对方案

# 6.1.1 与原标准方法比对

因原标准的适用范围仅适用于地表水,故选取地表水与原标准《水质 总氮的测定气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2005)进行比对。

# 6.1.2 与国内现行有效的经典标准方法进行比对

因地表水、地下水、生活污水和工业废水中总氮测定的经典方法为《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012)。故选取地表水、地下水、生活污水和工业废水样品与该方法进行比对。

海水中总氮测定的经典方法为《海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查(15)过硫酸钾氧化法》(GB/T 12763.4-2007),故海水样品与该方法进行比对。

# 6.1.3 开展方法比对的初步方案和工作方法

选取典型的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水,每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品,污染源样品应采集 2 种不同污染源,分别采用新方法与比对方法标准进行测定。采用 t 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。

# 6.2 方法比对过程及结论

# 6.2.1 与原标准方法比对

与原标准方法比对结果见表 6-1~表 6-3。

表 6-1 地表水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~原标准方法)

	T		1				
样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	原标准方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)				
1	2.51	2.49	0.02				
2	2.52	2.49	0.03				
3	2.50	2.49	0.01				
4	2.53	2.46	0.07				
5	2.52	2.41	0.11				
6	2.48	2.40	0.08				
7	2.45	2.52	-0.07				
$\overline{d}$	0.04						
$S_d$	0.059						
t	1.606						

表 6-2 地表水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~原标准方法) 法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱 法(氘灯)测定值(mg/L)	原标准测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	2.50	2.49	0.01
2	2.49	2.49	0

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱 法(氘灯)测定值(mg/L)	原标准测定值 (mg/L)	配对差值(d)			
3	2.51	2.49	0.02			
4	2.39	2.46	-0.07			
5	2.48	2.41	0.07			
6	2.46	2.40	0.06			
7	2.42	2.52	-0.1			
$\overline{d}$	0					
$S_d$	0.063					
t	0.060					

表 6-3 地表水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~原标准方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	原标准方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)				
1	2.49	2.49	0				
2	2.53	2.49	0.04				
3	2.52	2.49	0.03				
4	2.5	2.46	0.04				
5	2.49	2.41	0.08				
6	2.46	2.40	0.06				
7	2.45	2.52	-0.07				
$\overline{d}$		0.03					
$S_d$	0.049						
t	1.390						

本标准与原标准测定结果的t值在 $0.060\sim1.606$ 之间,均小于 $t_{(6,0.95)}=2.447$ ,这表明本标准与原标准没有显著性差异,具有良好的可比性。

# 6.2.2 与国内现行有效的经典标准方法进行比对

# 6. 2. 2. 1 与《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012)比对

与 HJ 636-2012 的比对结果见表 6-4~表 6-26。

表 6-4 地表水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~ 经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)			
1	2.51	2.36	0.15			
2	2.52	2.38	0.14			
3	2.50	2.45	0.05			
4	2.53	2.36	0.17			
5	2.52	2.47	0.05			
6	2.48	2.43	0.05			
7	2.45	2.53	0.08			
$\overline{d}$		0.08				
$S_d$	0.033					
t	2.319					

表 6-5 地表水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	2.50	2.36	0.14
2	2.49	2.38	0.11
3	2.51	2.45	0.06
4	2.39	2.36	0.03
5	2.48	2.47	0.01
6	2.46	2.43	0.03
7	2.42	2.53	-0.11
$\overline{d}$	0.04		
$S_d$	0.081		
t	1.268		

表 6-6 地表水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
1	2.49	2.36	0.13
2	2.53	2.38	0.15
3	2.52	2.45	0.07
4	2.50	2.36	0.14
5	2.49	2.47	0.02
6	2.46	2.43	0.03
7	2.45	2.53	-0.08

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
$\overline{d}$	0.07		
$S_d$	0.083		
t	2.094		

表 6-7 地下水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)

~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
1	1.65	1.63	0.02
2	1.58	1.62	-0.04
3	1.68	1.64	0.04
4	1.70	1.62	0.08
5	1.69	1.63	0.06
6	1.58	1.61	-0.03
7	1.62	1.66	-0.04
$\overline{d}$	0.01		
$S_d$	0.050		
t		0.682	

# 表 6-8 地下水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱 法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	1.62	1.63	-0.01
2	1.59	1.62	-0.03
3	1.58	1.64	-0.06
4	1.61	1.62	-0.01
5	1.63	1.63	0
6	1.65	1.61	0.04
7	1.62	1.66	-0.04
$\overline{d}$	-0.02		
$S_d$	0.032		
t	1.296		

表 6-9 地下水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~ 经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	1.65	1.63	0.02
2	1.62	1.62	0.00
3	1.59	1.64	-0.05
4	1.63	1.62	0.01
5	1.67	1.63	0.04
6	1.65	1.61	0.04
7	1.6	1.66	-0.06
$\overline{d}$	0		
$S_d$	0.040		
t	0.000		

表 6-10 地下水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱 法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
1	1.68	1.63	0.05
2	1.63	1.62	0.01
3	1.62	1.64	-0.02
4	1.59	1.62	-0.03
5	1.63	1.63	0
6	1.65	1.61	0.04
7	1.66	1.66	0
$\overline{d}$	0.01		
$S_d$	0.029		
t	0.645		

表 6-11 生活污水 1 比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	13.6	14.0	-0.4
2	13.7	13.6	0.1
3	13.7	13.8	-0.1
4	14.0	13.8	0.2
5	14.0	13.8	0.2
6	13.8	13.6	0.2
7	13.5	13.7	-0.2
$\overline{d}$		0	

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
$S_d$		0.238	
t		0.000	

表 6-12 生活污水 1 比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱 法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	13.5	14.0	-0.5
2	13.6	13.6	0
3	13.2	13.8	-0.6
4	13.7	13.8	-0.1
5	13.9	13.8	0.1
6	13.8	13.6	0.2
7	13.5	13.7	-0.2
$\overline{d}$	-0.16		
$S_d$	0.299		
t	1.390		

表 6-13 生活污水 1 比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	14.0	14.0	0
2	14.1	13.6	0.5
3	13.8	13.8	0
4	13.7	13.8	-0.1
5	13.8	13.8	0
6	13.7	13.6	0.1
7	13.6	13.7	-0.1
$\overline{d}$	0.06		
$S_d$	0.207		
t	0.730		

表 6-14 生活污水 1 比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~ 经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	13.5	14.0	-0.5
2	13.2	13.6	-0.4
3	13.9	13.8	0.1
4	13.8	13.8	0
5	14.0	13.8	0.2
6	14.2	13.6	0.6
7	13.9	13.7	0.2
$\overline{d}$	0.03		
$S_d$	0.377		
t	0.200		

表 6-15 生活污水 2 比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~ 经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	3.86	3.89	-0.03
2	3.78	3.83	-0.05
3	3.76	3.79	-0.03
4	3.85	3.75	0.10
5	3.86	3.76	0.10
6	3.90	3.76	0.14
7	3.84	3.92	-0.08
$\overline{d}$	0.02		
$S_d$	0.088		
t	0.640		

表 6-16 生活污水 2 比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~ 经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
1	3.70	3.89	-0.19
2	3.89	3.83	0.06
3	3.73	3.79	-0.06
4	3.76	3.75	0.01
5	3.74	3.76	-0.02
6	3.80	3.76	0.04
7	3.81	3.92	-0.11
$\overline{\overline{d}}$	-0.04		

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
$S_d$		0.089	
t		1.152	

表 6-17 生活污水 2 比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
1	3.61	3.89	-0.28
2	3.77	3.83	-0.06
3	3.88	3.79	0.09
4	3.96	3.75	0.21
5	3.91	3.76	0.15
6	3.90	3.76	0.14
7	3.85	3.92	-0.07
$\overline{d}$	0.03		
$S_d$	0.171		
t	0.397		

表 6-18 生活污水 2 比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	3.75	3.89	-0.14
2	3.76	3.83	-0.07
3	3.70	3.79	-0.09
4	3.93	3.75	0.18
5	3.80	3.76	0.04
6	3.75	3.76	-0.01
7	3.74	3.92	-0.18
$\overline{d}$	-0.04		
$S_d$	0.121		
t	0.839		

表 6-19 医药废水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收 光谱法(空心阴极灯)测定 值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	107	95	12
2	104	106	-2
3	102	110	-8
4	102	108	-6
5	98.0	115	-17
6	97.0	113	-16
7	101	97.5	3.5
$\overline{d}$	-4.79		
$S_d$	10.368		
t	1.221		

表 6-20 医药废水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	105	95	10
2	101	106	-5
3	98.2	110	-11.8
4	99.0	108	-9.0
5	104	115	-11
6	97.0	113	-16
7	103	97.5	5.5
$\overline{d}$	-5.32		
$S_d$	9.606		
t	1.468		

表 6-21 医药废水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	110	95.0	15.0
2	98.3	106	-7.7
3	108	110	-2
4	106	108	-2
5	103	115	-12
6	95.5	113	-17.5
7	109	97.5	11.5

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
$\overline{d}$		-2.1	
$S_d$		11.860	
t	0.468		

表 6-22 医药废水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	103	95	8
2	98.0	106	-8
3	102	110	-8
4	99.1	108	-8.9
5	103	115	-12
6	101	113	-12
7	102	97.5	4.5
$\overline{d}$	-5.2		
$S_d$	8.064		
t	1.706		

表 6-23 造纸废水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱 法(空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	44.0	42.7	1.3
2	42.6	43.2	-0.6
3	43.5	44.0	-0.5
4	43.2	44.3	-1.1
5	43.0	43.8	-0.8
6	44.3	44.6	-0.3
7	44.2	43.8	0.4
$\overline{d}$	-0.23		
$S_d$	0.820		
t	0.738		

表 6-24 造纸废水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯) ~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱 法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)
1	43.5	42.7	0.8
2	44.6	43.2	1.4
3	42.8	44.0	-1.2
4	43.6	44.3	-0.7
5	42.8	43.8	-1
6	42.5	44.6	-2.1
7	43.6	43.8	-0.2
$\overline{d}$		-0.43	
$S_d$	1.204		
t	0.942		

表 6-25 造纸废水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~ 经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)		
1	42.8	42.7	0.1		
2	43.2	43.2	0		
3	43.5 44.0		-0.5		
4	44.1	44.3	-0.2		
5	43.6	43.8	-0.2		
6	43.2	44.6	-1.4		
7	43.7	43.8	-0.1		
$\overline{d}$	-0.33				
$S_d$	0.509				
t	1.708				

表 6-26 造纸废水比对试验数据(高温高压消解(氘灯)-气相分子吸收光谱法 ~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
1	42.9	42.7	0.2
2	43.5	43.2	0.3
3	42.8	44.0	-1.2
4	43.6	44.3	-0.7
5	44.0	43.8	0.2
6	44.2	44.6	-0.4
7	44.8	43.8	1
$\overline{d}$		-0.09	

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值 (d)
$S_d$		0.731	
t		1.708	

# 6. 2. 2. 2 与《海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查(15)过硫酸钾氧化法》(GB/T 12763. 4-2007)比对

与 GB/T 12763.4-2007 的比对结果见表 6-27~表 6-30。

表 6-27 海水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯) ~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)	
1	0.178	0.180	-0.002	
2	0.185	0.158	0.027	
3	0.178 0.188		-0.010	
4	0.178	0.152	0.026	
5	0.181	0.178	0.003	
6	0.185	0.150	0.035	
7	0.194	0.162	0.032	
$\overline{d}$		0.016		
$S_d$	0.018			
t	2.294			

表 6-28 海水比对试验数据(在线紫外消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法)

样本数量	在线紫外消解-气相分子吸收光 谱法(氘灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)	
1	0.176	0.180	-0.004	
2	0.179	0.158	0.021	
3	0.182	0.188	-0.006	
4	0.186	0.152	0.034	
5	0.178	0.178	0	
6	0.189	0.150	0.039	
7	0.196	0.162	0.034	
$\overline{d}$	0.017			
$S_d$	0.020			
t	2.260			

表 6-29 海水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(空心阴极灯)

~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法 (空心阴极灯)测定值(mg/L)	经典方法测定值 (mg/L)	配对差值(d)	
1	0.172	0.180	-0.008	
2	0.192	0.158	0.034	
3	0.178	0.178 0.188		
4	0.187	0.152	0.035	
5	0.194	0.178	0.016	
6	0.199	0.150	0.049	
7	0.185	0.162	0.023	
$\overline{d}$	0.020			
$S_{d}$	0.022			
t	2.361			

表 6-30 海水比对试验数据(高温高压消解-气相分子吸收光谱法(氘灯)~经典方法)

样本数量	高温高压消解-气相分子吸收光谱法	经典方法测定值	配对差值( <i>d</i> )	
	(氘灯)测定值(mg/L)	(mg/L)	·	
1	0.168	0.180	-0.012	
2	0.173	0.158	0.015	
3	0.175	0.188	-0.013	
4	0.192	0.152	0.040	
5	0.188	0.178	0.010	
6	0.186	0.150	0.036	
7	0.189	0.162	0.027	
$\overline{d}$		0.015		
$S_d$	0.021			
t	1.819			

本标准与国内现行有效的经典标准方法标准测定结果的t值在 $0\sim2.361$ 之间,均小于 $t_{(6,0.95)}$ =2.447,这表明本标准与国内现行有效的经典标准方法没有显著性差异,具有良好的可比性。

# 6.2.3 方法比对结论

从比对结果看,本标准方法与原标准方法测量结果无显著性差异,标准实施后对数据 的延续性、可比性均没有影响。与现行的经典标准方法测定结果可比,且本方法测定范围 宽,回收率高,自动化程度高,分析样品速度快,更适合于大批量样品的分析检测。

# 7 方法验证

# 7.1 参与方法验证的实验室、实验室人员基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4号)的要求,组织6家实验室进行方法验证,各实验室参加方法验证的仪器及人员情况分别见表7-1和表7-2。

表 7-1 参加验证工作单位

验证单位	仪器品牌	光源
湖南省生态环境监测中心	北裕 GMA3386	空心阴极灯
江西省宜春生态环境监测中心	北裕 GMA3376	空心阴极灯
湖北省生态环境监测中心站	北裕 GMA3386	空心阴极灯
四川省生态环境监测总站	安杰 AJ-3700	氘灯
广东省汕头生态环境监测中心站	安杰 AJ-3700	氘灯
甘肃省酒泉生态环境监测中心	北裕 450	氘灯

表 7-2 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限
湖南省生态环境监测中心	陈 燕	女	36	工程师	环境工程	11
湖南省生态环境监测中心	刘艳菊	女	50	工程师	化学工程	12
湖南省生态环境监测中心	魏 凤	女	31	工程师	环境工程	6
湖南省生态环境监测中心	周桑杨	男	30	工程师	环境工程	5
江西省宜春生态环境监测中心	刘清	女	49	高级工程师	生物学	26
江西省宜春生态环境监测中心	袁素珍	女	46	工程师	环境工程	26
湖北省生态环境监测中心站	贺小敏	女	39	高工	食品科学	14
湖北省生态环境监测中心站	游狄杰	女	34	工程师	环境科学	7
湖北省生态环境监测中心站	廖颖	女	39	工程师	分析化学	14
四川省生态环境监测总站	张 帆	女	27	助理工程师	物理化学	2
四川省生态环境监测总站	庞妍娇	女	28	助理工程师	分析化学	3
广东省汕头生态环境监测中心站	陆国永	男	33	工程师	生物化学 与分子生 物学	8
广东省汕头生态环境监测中心站	刘 莺	女	42	高级工程师	分析化学	16

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限
广东省汕头生态环境监测中心站	薛俊发	男	31	助理工程师	无机化学	1
广东省汕头生态环境监测中心站	肖梅玲	女	32	助理工程师	环境工程	3
甘肃省酒泉生态环境监测中心	张 耀	男	29	助理工程师	应用化学	6
甘肃省酒泉生态环境监测中心	刘晓燕	女	47	高级工程师	公共卫生	27
甘肃省酒泉生态环境监测中心	袁丽艳	女	42	工程师	环境科学	18
甘肃省酒泉生态环境监测中心	文 婷	女	34	工程师	化学	6

# 7.2 验证方案

# 7.2.1 方法验证前的准备

按照HJ 168-2020的相关规定,制订了"《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》 多家实验室验证说明"。验证工作主要涉及方法检出限、精密度和正确度等方法参数。方法验证所用的空白样品为各实验室自行准备的无氨水;有证标准样品和实际样品由编制组统一准备,并寄送至各个实验室,并按照开题论证专家意见,各验证实验室各自另选取了一种当地典型工业废水进行验证。验证采用的有证标准样品和实际样品信息如表7-3和表7-4 所示。

表 7-3 方法验证标准样品信息

	低	中	高
有证标准样品编号	203274	203272	B2003346
浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$

表 7-4 方法验证实际样品信息

<b>立际</b> 民 日 夕 秒	· 太)阳	加标浓度(mg/L)			
关例件吅石你	实际样品名称 来源		中	恒	
地表水	嘉陵江某断面	1.0	2.0	3.5	
地下水	重庆某溶洞地下水	3.0	6.0	16.0	
海水	大连海域	0.2	0.4	/	
生活污水	重庆某污水处理厂	6.0	12.0	24.0	
工业废水	重庆某造纸厂	8.0	16.0	36.0	
当地典型	各验证单位选取当地典型工业	,	/	,	
工业废水	废水	/	/	/	
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。					

7.2.2 方法检出限和测定下限

同 5.9.4.2。

#### 7.2.3 精密度的验证

有证标准样品的测定:各验证实验室分别采用高温高压消解和在线紫外消解 2 种前处理方式,对低、中、高 3 个浓度的统一样品,全程序每个样品平行测定 6 次,分别计算样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

实际样品的测定:各验证实验室分别采用高温高压消解和在线紫外消解 2 种前处理方式,对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水以及当地典型工业废水每个样品平行测定 6 次,分别计算加标样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

#### 7.2.4 正确度的验证

有证标准样品的测定:各验证实验室分别采用高温高压消解和在线紫外消解 2 种前处理方式,对低、中、高 3 个浓度的统一样品,全程序每个样品平行测定 6 次,分别计算样品测定的相对误差。

实际样品的测定:各验证实验室分别采用高温高压消解和在线紫外消解 2 种前处理方式,按表 7-4 对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水以及当地典型工业废水各配制 1~3 个浓度的加标样品,全程序平行测定 6 次,分别计算各加标样品的加标回收率。

# 7.3 方法验证过程及结论

#### 7.3.1 方法验证过程

按 HJ 168-2020 的规定,对《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》进行验证,6 家验证实验室对方法的检出限、精密度和正确度进行了实验分析。

#### 7.3.2 异常情况及解决方案

在海水样品验证中,湖北省生态环境监测中心站由于标准使用液配制浓度偏高,导致曲线斜率偏大,同样的信号响应值下,其对应的浓度值偏低,故海水测定值为 0.050 mg/L,与其它 5 家验证单位的测定值偏差较大。经与项目承担单位沟通,编制组为湖北省生态环境监测中心站重新采集海水样品进行验证。

#### 7.3.3 方法验证数据统计

#### 7.3.3.1 实验室空白

6家实验室,采用高温高压消解前处理方式的实验室空白吸光度为0.0016~0.0107,采用在线紫外消解前处理方式的实验室空白吸光度为0.0041~0.0228。

#### 7.3.3.2 校准曲线

6 家实验室,采用高温高压消解前处理方式的校准曲线相关系数范围为 0.9995~ 0.9999,中间点浓度测定值相对误差为-5.6%~4.6%;采用在线紫外消解前处理方式的校准曲线相关系数范围为 0.9997~0.9999,中间点浓度测定值相对误差为-6.0%~6.0%。

#### 7.3.3.3 检出限及测定下限

6 家实验室,采用高温高压消解前处理方式,当取样体积为 20.00 ml 时,方法的检出限为 0.04 mg/L $\sim$ 0.05 mg/L,测定下限为 0.16 mg/L $\sim$ 0.20 mg/L;采用在线紫外消解前处理方式,方法的检出限为 0.03 mg/L $\sim$ 0.05 mg/L,测定下限为 0.12 mg/L $\sim$ 0.20 mg/L。

6家实验室验证结果表明,本标准总氮的检出限满足目前我国各类环境质量标准和排放标准中,总氮最低的标准限值为0.2 mg/L(来源于《地表水质量标准》(GB 3838-2002)中的一类水质限值)。所以本标准检出限满足生态环境管理的需求。

#### 7.3.3.4 精密度

#### (1) 高温高压消解

6家实验室分别对含总氮浓度为 0.311~mg/L、2.22~mg/L 和 4.40~mg/L 的统一有证标准样品进行了 6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为  $2.7\%\sim6.5\%$ 、 $1.4\%\sim4.1\%$  和  $0.88\%\sim3.3\%$ ;实验室间相对标准偏差分别为 4.7%、3.8%和 2.4%; 重复性限分别为 0.03~mg/L、0.19~mg/L 和 0.25~mg/L,再现性限分别为 0.05~mg/L、0.30~mg/L 和 0.37~mg/L。

6 家实验室分别对总氮平均测定浓度分别为 1.66 mg/L、5.75 mg/L、9.17 mg/L 和 12.9 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水的统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为  $1.4\%\sim4.3\%$ 、 $0.33\%\sim1.7\%$ 、 $0.63\%\sim2.7\%和 1.1%\sim2.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 <math>6.9\%$ 、5.5%、6.0%和 6.5%; 重复性限分别为 0.12 mg/L、0.20 mg/L、0.48 mg/L 和 0.64 mg/L;再现性限分别为 0.34 mg/L、0.90 mg/L、1.61 mg/L 和 2.40 mg/L。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为 0.100 mg/L  $\sim$  0.268 mg/L 和 1.90 mg/L  $\sim$  15.1 mg/L 的 海水和当地典型工业废水的非统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差范围分别为  $3.0\% \sim 8.4\%$ 和  $1.0\% \sim 7.4\%$ 。

#### (2) 在线紫外消解

6 家实验室分别对含总氮浓度为 0.311~mg/L、2.22~mg/L 和 4.40~mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为  $1.3\%\sim3.7\%$ 、 $0.71\%\sim2.9\%$  和  $0.54\%\sim1.8\%$ ; 实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、2.1% 和 2.9%; 重复性限分别为 0.02~mg/L、0.12~mg/L 和 0.15~mg/L;再现性限分别为 0.06~mg/L、0.17~mg/L 和 0.38~mg/L。

6 家实验室分别对总氮平均测定浓度分别为 1.62 mg/L、5.55 mg/L、8.98 mg/L 和 13.3 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水的统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别  $0.48\%\sim7.8\%$ 、 $0.64\%\sim1.0\%$ 、 $0.53\%\sim2.7\%和 0.76%\sim3.7\%$ ; 实验室间相对标准偏差分别为 8.1%、3.1%、3.0%和 5.9%; 重复性限分别为 0.15 mg/L、0.14 mg/L、0.35 mg/L 和 0.75 mg/L;再现性限分别为 0.39 mg/L、0.49 mg/L、0.81 mg/L 和 2.30 mg/L。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为 0.100 mg/L  $\sim$  0.266 mg/L 和 1.72 mg/L  $\sim$  15.7 mg/L 的海水和当地典型工业废水的非统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差范围分别为  $3.8\%\sim8.7\%$ 和  $0.60\%\sim8.7\%$ 。

方法具有良好的重现性和再现性。

# 7.3.3.5 正确度

#### (1) 高温高压消解

6 家实验室分别对含总氮浓度为 0.311 mg/L、2.22 mg/L 和 4.40 mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定,相对误差分别为-5.5%~7.4%、-6.8%~3.6%和-5.0%~2.3%;相对误差最终值分别为-1.5%  $\pm$ 9.2%、-0.60%  $\pm$ 7.6%和-1.7%  $\pm$ 4.8%。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.66 mg/L,加标浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L 和 3.5 mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 95.6%  $\sim$   $116\%、95.2% \sim 109\%$  和  $86.0\% \sim 105\%$ ;加标回收率最终值分别为  $103\% \pm 15.0\%$ 、 $101\% \pm 9.2\%$  和  $95.4\% \pm 13.6\%$ 。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 5.75 mg/L,加标浓度为 3.0 mg/L、6.0 mg/L 和 16.0 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 83.7%~ 105%、86.1%~103%和 86.1%~99.1%;加标回收率最终值分别为 97.4%  $\pm$  16.2%、95.0%  $\pm$  12.2%和 95.5%  $\pm$  9.6%。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 9.17 mg/L,加标浓度为 6.0 mg/L、12.0 mg/L 和 24.0 mg/L 的生活污水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 81.6%~ 100%、89.2%~98.3%和 84.1%~100%;加标回收率最终值分别为 94.0% ±13.8%、94.6% ±7.6%和 94.4% ±12.0%。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 12.9 mg/L,加标浓度为 8.0 mg/L、16.0 mg/L 和 36.0 mg/L 的工业废水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 82.0%~ 107%、82.5%~108%和 89.4~107%;加标回收率最终值分别为 94.4%  $\pm$  19.0%、98.0%  $\pm$  20.0%和 95.6%  $\pm$  13.2%。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为 0.100 mg/L  $\sim$  0.268 mg/L,加标浓度为 0.2 mg/L、0.4 mg/L 的海水非统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率范围分别为  $88.1\%\sim103\%$ 、 $92.2\%\sim104\%$ 。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为  $1.90~\text{mg/L}\sim15.1~\text{mg/L}$ ,加标浓度范围为  $1.0~\text{mg/L}\sim36.0~\text{mg/L}$  的当地典型工业废水非统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率范围分别为  $82.5\%\sim118\%$ 。

#### (2) 在线紫外消解

6 家实验室分别对含总氮浓度为 0.311~mg/L、2.22~mg/L 和 4.40~mg/L 的统一有证标准样品进行 6 次重复测定,相对误差分别为 $-9.6\%\sim9.3\%$ 、 $0.90\%\sim5.0\%和-2.7\%\sim4.5\%$ ;相对误差最终值分别为  $1.6\%\pm13.4\%$ 、 $1.8\%\pm4.2\%$ 和  $1.3\%\pm5.8\%$ 。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.62~mg/L,加标浓度为 1.0~mg/L、2.0~mg/L 和 3.5~mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6~次加标分析测定,加标回收率分别为  $81.6\% \sim 106\%$ 、 $87.8\% \sim 113\%$  和  $93.7\% \sim 107\%$ ;加标回收率最终值分别为  $95.7\% \pm 16.6\%$ 、 $100\% \pm 17.4\%$  和  $102\% \pm 9.0\%$ 。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 5.55 mg/L,加标浓度为 3.0 mg/L、6.0 mg/L 和 16.0 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 85.9%~ 104%、87.8%~102%和 89.4%~107%;加标回收率最终值分别为 96.7%  $\pm$  15.0%、97.9%  $\pm$  10.4%和 97.8%  $\pm$  12.4%。

6 家实验室分别对总氮平均测定浓度为 8.98 mg/L,加标浓度为 6.0 mg/L、12.0 mg/L 和 24.0 mg/L 的生活污水统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 85.2%~115%、83.8%~108%和 89.5%~110%;加标回收率最终值分别为 97.2% ±21.4%、96.5% ± 15.8%和 99.8% ±16.6%。

6 家实验室分别对总氮平均测定浓度为 13.3 mg/L,加标浓度为 8.0 mg/L、16.0 mg/L 和 36.0 mg/L 的工业废水统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 81.2%~ 103%、91.9%~102%和 86.1%~113%;加标回收率最终值分别为 92.0%  $\pm$  19.4%、98.0%  $\pm$  7.6%和 98.2%  $\pm$  20.0%。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为 0.100 mg/L~0.266 mg/L,加标浓度为 0.2 mg/L、0.4 mg/L 的海水非统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率范围分别为 93.5%~104%、94.3%~109%。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为  $1.72~\text{mg/L}\sim15.7~\text{mg/L}$ ,加标浓度范围为  $1.0~\text{mg/L}\sim36.0~\text{mg/L}$  的当地典型工业废水非统一实际样品进行了 6~次加标分析测定,加标回收率范围分别为  $82.0\%\sim115\%$ 。

方法具有良好的正确度。

#### 7.3.4 验证结论

本方法各项指标均达到预期要求。详细结果见附件一《方法验证报告》。

#### 8 与开题报告的差异说明

无。

#### 9 标准征求意见稿技术审查情况

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

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

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

1、按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求,对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后,编制组根据征求意见稿技术审查会意见,增加了质量保证和质量控制确定的依据,进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

## 10 标准实施建议

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中总氮的测定。

在实际样品分析中,可根据样品浓度的高低分别绘制不同浓度范围的标准曲线,以保证样品测试的准确性。

对于复杂基质或经稀释后样品的总氮测定值低于检出限,建议采用其它方法测定总 氮。

#### 11 参考文献

- [1] 李花花.水样品中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的稳定性研究[D].北京:中国地质大学 (北京), 2019.
- [2] 曹杰山,王晓慧,李国刚.水和废水中总氮的现场快速分析方法研究[J].环境监测管理与技术,2000,12(3):20-22.
- [3] 陈新明,马腾,蔡鹤生,等.地下水氮污染的区域性调控策略[J].地质科技情报,2013,32(6):130-143,149.
- [4] 国家环境保护总局.地表环境质量标准: GB 3838—2002[S].北京: 中国标准出版社, 2002.
- [5] 国家环境保护总局.水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法: HJ/T 199—2005[S].北京: 中国标准出版社, 2005.
- [6] 臧平安.气相分子吸收光谱法简介[J].光谱仪器与分析, 1999, (1): 1-4.
- [7] 齐文启等.流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用[J].现代科学仪器,1999, Z1:24-35.
- [8] Water quality-Determination of nitrogen-Part 1:Method using oxidative digestion with peroxodisulfate:ISO 11905-1:1997[S].
- [9] Water quality-Determination of nitrogen-Method using oxidative digestion with peroxodisulfate:BS EN ISO 11905-1:1998[S].
- [10] Water quality-Determination of total nitrogen after UV digestion-Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection:ISO 29441:2010[S].
- [11] 环境保护部.水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法: HJ 636—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [12] 环境保护部.水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法:HJ 667—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [13] 环境保护部.水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法: HJ 668—2013[S]. 北京:中国标准出版社, 2013.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.海洋调查规范第 4 部分:海水化学要素调查 (15) 过硫酸钾氧化法: GB/T 12763.4—2007[S].2007.
- [15] 中国水利学会.水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法: T/CH9ES 15—2017[S].2017.
- [16] 李石磊.气相分子吸收光谱法检测气液固三相硫化物的研究[D].合肥工业大学硕士论文,2015.
- [17] 臧平安.气相分子吸收光谱法简介:全国第九届光谱仪器与分析监测学术研讨会论文集 [C].北京:中国仪器仪表学会,1999.
- [18] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根离子的研究[J].分析化学,1991,19(2):1364.
- [19] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定硝酸根离子的研究[J].宝钢技术,1995,(3):24.
- [20] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定水中硫化物[J].宝钢技术,1997,(4):33.
- [21] 莫怡玉,茅丽秋,吴卓智.碱性过硫酸钾氧化-气相分子吸收光谱法测定水中总氮[J].环

- 境监测管理与技术, 2010, 22(4):47-49.
- [22] 朱卫平,李婷.采用气相分子吸收光谱法监测生活污水氨氮、总氮的的试验研究[J].资源节约与环保,2017,(5):31-33.
- [23] 景丽彬.气相分子吸收光谱法在测定辽阳市废污水总氮含量中的应用[J].地下水,2017,39(2):58-60.
- [24] 张雷.气相分子吸收光谱法测定水中总氮方法改进[J].农业与技术,2017,37(5):13-14.
- [25] 路杰,百丽,刘丰奎.气相分子吸收光谱法在线氧化消解测定水质总氮研究[J].科技创新导报,2016,(28):48-49.
- [26] 崔钶,李泓露,高明,等.在线消解-气相分子吸收光谱法测定水中总氮[J].化工管理,2019(1):28.
- [27] 齐文启.气相分子吸收光谱仪光源优化方案探讨[C]. 2016 年中国环境与安全监测技术研讨会一第 27 届 MICONEX 2016 科学仪器惠及民生系列分会场论文集, 2016.
- [28] 齐文启,陈光,孙宗光,等.总氮、总磷监测中存在的有关问题[J].中国环境监测,2005,21(2):31-35.

# 方法验证报告

方法名称: 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

## 1 原始测试数据

# 1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分 析工作年限
	陈 燕	女	36	工程师	环境工程	11
湖南省生态环境监	刘艳菊	女	50	工程师	化学工程	12
测中心	魏凤	女	31	工程师	环境工程	6
	周桑杨	男	30	工程师	环境工程	5
江西省宜春生态环	刘清	女	49	高级工程师	生物学	26
境监测中心	袁素珍	女	46	工程师	环境工程	26
湖北省生态环境监	贺小敏	女	39	高工	食品科学	14
例 北 省 生 芯	游狄杰	女	34	工程师	环境科学	7
侧中心珀	廖颖	女	39	工程师	分析化学	14
四川省生态环境监	张 帆	女	27	助理工程师	物理化学	2
测总站	庞妍娇	女	28	助理工程师	分析化学	3
	陆国永	男	33	工程师	生物化学与分子生物学	8
广东省汕头生态环	刘 莺	女	42	高级工程师	分析化学	16
境监测中心站	薛俊发	男	31	助理工程师	无机化学	1
	肖梅玲	女	32	助理工程师	环境工程	3
	张 耀	男	29	助理工程师	应用化学	6
甘肃省酒泉生态环	刘晓燕	女	47	高级工程师	公共卫生	27
境监测中心	袁丽艳	女	42	工程师	环境科学	18
	文 婷	女	34	工程师	化学	6

表 1-2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
湖南省生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA3386	10200337A001	良好	空心
江西省宜春生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA3376	11200168A001	良好	阴极
湖北省生态环境监测中心站	气相分子吸收光谱仪	GMA3386	10200399A001	良好	灯
四川省生态环境监测总站	全自动气相分子吸收 光谱仪	AJ-3700	14-03	良好	
广东省汕头生态环境监测中心 站	气相分子吸收光谱仪	AJ-3700	0312	良好	氘灯
甘肃省酒泉生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	450	14100017A102	良好	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名 称	名称	生产厂家、规格	备注
	过硫酸钾	CNW, 500 g	ACS
湖南省生态环境 - 监测中心	硼砂	国药集团化学试剂有限公司,500 g	分析纯
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司,500 g	分析纯
	葡萄糖	国药集团化学试剂有限公司,500 g	分析纯
监侧甲心	柠檬酸三钠	国药集团化学试剂有限公司,500 g	分析纯
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司,500 ml	优级纯
	三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司,500 ml	分析纯
	过硫酸钾	德国默克, 100 g	分析级
	氢氧化钠	西陇科学股份有限公司,500g	分析纯
<b>江西州台东北大</b>	盐酸	国药集团化学试剂有限公司,500 ml	优级纯
江西省宜春生态 环境监测中心	葡萄糖	国药集团化学试剂有限公司,500g	分析纯
<b>小</b> 児	硼砂	国药集团化学试剂有限公司,500g	分析纯
	柠檬酸三钠	西陇科学股份有限公司,500 g	分析纯
	三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司,500 ml	分析纯
	过硫酸钾	德国默克, 100 g	分析级
	葡萄糖	天津市科密欧化学试剂有限公司,500g	分析纯
油ルルサナエギ	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司,500g	优级纯
湖北省生态环境 监测中心站	盐酸	武汉市洪山中南化工试剂有限公司,500 ml	优级纯
	三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司,500 ml	分析纯
	四硼酸钠	天津市凯通化学试剂有限公司,500 g	分析纯
	柠檬酸三钠	国药集团化学试剂有限公司,500g	分析纯
	过硫酸钾	美国 sigma,500 g	ACS
四川省生态环境	四硼酸钠	国药集团化学试剂有限公司,500g	分析纯
监测总站	氢氧化钠	成都市科隆化学品有限公司,500g	分析纯
	盐酸	成都市科隆化学品有限公司,500 ml	分析纯
	过硫酸钾	美国 Sigma, 500 g	ACS
广东省汕头生态	盐酸	西陇科学股份有限公司,500 ml	优级纯
	氢氧化钠	广东光华科技股份有限公司,500g	优级纯
环境监测中心站	四硼酸钠	广东光华科技股份有限公司,500 g	分析纯
	三氯化钛	天津市大茂化学试剂厂,500 ml	分析纯
	过硫酸钾	美国 Sigma,500 g	ACS
<b>+</b> + + 少	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司,500 g	优级纯
甘肃省酒泉生态 环境监测中心	盐酸	国药集团化学试剂有限公司,500 ml	优级纯
小児血侧甲心	三氯化钛	国药集团化学试剂有限公司,500 ml	分析纯
	四硼酸钠	天津市致远化学试剂有限公司,500 g	分析纯

# 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家实验室,分别采用高温高压消解和在线紫外消解两种前处理方式,对样品进行检出

限的测试,检出限和测定下限原始数据见表1-4~表1-9。

## 表 1-4 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位:湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日、2021年8月6日

W 1				
平行样品统	<b></b>	高温高压消解	在线紫外消解	
	1	0.194	0.098	
	2	0.179	0.088	
测定结果	3	0.209	0.101	
侧足细末 (mg/L)	4	0.206	0.101	
(IIIg/L)	5	0.182	0.085	
	6	0.189	0.092	
	7	0.180	0.109	
平均值(mg	g/L)	0.191	0.096	
标准偏差(m	ng/L)	0.012	0.008	
<i>t</i> 值		3.143	3.143	
计算的方法检出阳	艮(mg/L)	0.04	0.03	
方法检出限()	mg/L )	0.05	0.05	
测定下限 mg	g/L)	0.16	0.12	

表 1-5 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年6月30日、2021年7月2日

测风日朔: <u>2021 年 0 月 30 日、2021 年 7 月 2 日</u>				
平行样品编	<b></b>	高温高压消解	在线紫外消解	
	1	0.175	0.193	
	2	0.162	0.173	
测定结果	3	0.181	0.203	
侧足结束 (mg/L)	4	0.175	0.186	
(IIIg/L)	5	0.194	0.196	
	6	0.168	0.191	
	7	0.181	0.211	
平均值(mg	<u>/</u> L)	0.177	0.193	
标准偏差(m	ng/L)	0.010	0.012	
<i>t</i> 值		3.143	3.143	
计算的方法检出限	计算的方法检出限(mg/L)		0.04	
方法检出限(i	mg/L)	0.05	0.05	
测定下限 mg	g/L)	0.16	0.16	

## 表 1-6 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021年3月30日

平行样品组	<b>扁号</b>	高温高压消解	在线紫外消解	
	1	0.214	0.205	
	2	0.207	0.236	
测定结果	3	0.186	0.227	
侧足指来 (mg/L)	4	0.214	0.218	
(IIIg/L)	5	0.193	0.218	
	6	0.179	0.205	
	7	0.186	0.193	
平均值(mg	g/L)	0.197	0.215	
标准偏差(n	ng/L)	0.014	0.015	
<i>t</i> 值	<i>t</i> 值		3.143	
计算的方法检出队	计算的方法检出限(mg/L)		0.05	
方法检出限(	方法检出限(mg/L)		0.05	
测定下限 m	g/L)	0.20	0.20	

表 1-7 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021 年 3 月 30 日

平行样品组	扁号	高温高压消解	在线紫外消解
	1	0.218	0.199
	1 2 3 4	0.238	0.185
测定结果	3	0.232	0.225
侧足细术 (mg/L)	4	0.249	0.210
(Hig/L)	5	0.207	0.218
	6	0.221	0.225
	-	0.224	0.217
平均值(mg	g/L)	0.227	0.211
标准偏差(n	ng/L)	0.014	0.015
t 值	<i>t</i> 值		3.143
计算的方法检出网	₹ (mg/L)	0.05	0.05
方法检出限(	mg/L)	0.05	0.05
测定下限 m	g/L)	0.20	0.20

表 1-8 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位: <u>广东省汕头生态环境监测中心站</u> 测试日期: 2021 年 4 月 8 日、2021 年 5 月 19 日

18) 18 ( 1 7 ) 1 · 2021 + 7 ) 1 · C · C · C · C · C · C · C · C · C ·				
平行样品组	<b>扁号</b>	高温高压消解	在线紫外消解	
	1	0.185	0.198	
	2	0.158	0.212	
测定结果	3	0.152	0.191	
	4	0.150	0.214	
(mg/L)	5	0.148	0.216	
	6	0.144	0.184	
	7	0.142	0.216	
平均值(mg	g/L)	0.154	0.204	
标准偏差(n	ng/L)	0.015	0.013	
<i>t</i> 值	<i>t</i> 值		3.143	
计算的方法检出阵	计算的方法检出限(mg/L)		0.05	
方法检出限(	mg/L )	0.05	0.05	
测定下限 mg	g/L )	0.20	0.20	

表 1-9 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心测试日期: 2021 年 4 月 1 日

平行样品组	扁号	高温高压消解	在线紫外消解
	1	0.203	0.183
	2	0.184	0.178
测定结果	3	0.182	0.196
侧足绢朱 (mg/L)	4	0.197	0.200
(llig/L)	5	0.186	0.180
	6	0.208	0.195
	7	0.203	0.174
平均值(mg	g/L)	0.195	0.187
标准偏差(n	ng/L)	0.011	0.010
<i>t</i> 值	<i>t</i> 值		3.143
计算的方法检出队	计算的方法检出限(mg/L)		0.04
方法检出限(	mg/L)	0.05	0.05
测定下限 m	g/L)	0.16	0.16

## 1.3 方法精密度测试数据

6家实验室,分别采用高温高压消解和在线紫外消解两种前处理方式,对3种浓度的有证标准样品以及地表水、地下水、生活污水、工业废水、当地典型工业废水、海水6种实际

水样进行精密度的测试,原始数据详见表1-10~表1-33。

表 1-10 有证标准样品(高温高压消解)

验证单位:湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 4 月 6 日、2021 年 12 月 5 日

平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1		2.14	4.35
	2	0.342	2.08	4.39
测定结果	3	0.341	2.06	4.41
(mg/L)	4	0.342	2.06	4.35
	5	0.327	2.24	4.30
	6	0.319	2.25	4.35
平均值	(mg/L)	0.334	2.14	4.36
有证标准样品	浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
标准偏差	标准偏差(mg/L)		0.088	0.038
相对标准化	扁差(%)	2.8	4.1	0.88

表 1-11 有证标准样品 (在线紫外消解)

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日、2021年12月5日

		### = = = = = = = = = = = = = = = = = =	1 17, 0 11 1 2 2 2	1 77
平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.337	2.28	4.63
	2	0.340	2.33	4.47
测定结果	3	0.330	2.18	4.63
(mg/L)	4	0.324	2.18	4.64
	5	0.321	2.25	4.64
	6	0.317	2.18	4.58
平均值	(mg/L)	0.328	2.23	4.60
有证标准样品	浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40 \pm 0.25$
标准偏差	(mg/L)	0.009	0.064	0.067
相对标准值	偏差 (%)	2.8	2.9	1.5

表 1-12 实际样品(高温高压消解)

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月~2021年5月

平行样品	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
测点灶田	1	1.66	5.53	0.111	8.95	12.8	5.67
测定结果	2	1.66	5.61	0.117	8.98	12.8	5.64
(mg/L)	3	1.66	5.66	0.111	9.12	12.9	5.65

平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	4	1.67	5.70	0.121	9.16	13.0	5.72
	5	1.67	5.68	0.109	9.00	12.6	5.62
	6	1.78	5.60	0.112	8.91	12.9	5.77
平均值(	mg/L)	1.68	5.63	0.114	9.02	12.8	5.68
标准偏差	(mg/L)	0.048	0.063	0.005	0.099	0.137	0.056
相对标准偏	差(%)	2.8	1.1	4.0	1.1	1.1	1.0

表 1-13 实际样品(在线紫外消解)

验证单位: <u>湖南省生态环境监测中心</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月</u>~2021 年 5 月

平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.76	5.66	0.092	9.23	13.7	6.15
	2	1.74	5.62	0.097	9.27	13.5	6.15
测定结果	3	1.73	5.77	0.102	9.29	13.6	5.89
(mg/L)	4	1.76	5.66	0.107	9.34	13.8	6.02
	5	1.75	5.65	0.102	9.20	13.6	5.86
	6	1.78	5.68	0.099	9.25	13.6	5.86
平均值(	mg/L)	1.75	5.67	0.100	9.26	13.6	5.99
标准偏差	(mg/L)	0.018	0.051	0.005	0.049	0.103	0.138
相对标准偏	発 (%)	1.0	0.90	5.1	0.53	0.76	2.3

表 1-14 有证标准样品(高温高压消解)

验证单位: <u>江西省宜春生态环境监测中心</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月 7 日、2021 年 12 月 3 日</u>

				<del></del>
平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.318	2.30	4.32
	2	0.291	2.16	4.35
测定结果	3	0.285	2.32	4.21
(mg/L)	4	0.296	2.29	4.24
	5	0.302	2.23	4.32
	6	0.296	2.17	4.34
平均值	(mg/L)	0.298	2.24	4.30
有证标准样品	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
标准偏差(mg/L)		0.011	0.069	0.058
相对标准值	扁差(%)	3.8	3.1	1.3

表 1-15 有证标准样品 (在线紫外消解)

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日、2021年12月2日

平行样	品编号	203269	203272	B2003346
	1	0.323	2.32	4.46
	2	0.327	2.30	4.46
测定结果	3	0.325	2.29	4.45
(mg/L)	(mg/L) 4		2.28	4.44
	5	0.319	2.31	4.46
	6	0.313	2.28	4.53
平均值	(mg/L)	0.323	2.30	4.47
有证标准样品浓度(mg/L)		$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40 \pm 0.25$
标准偏差(mg/L)		0.006	0.016	0.032
相对标准值	扁差(%)	1.9	0.71	0.72

表 1-16 实际样品(高温高压消解)

验证单位: <u>江西省宜春生态环境监测中心</u> 测试日期: 2021<u>年4月~2021年5月</u>

					,, ==== 1	•	
平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.61	5.71	0.141	9.15	13.4	2.22
	2	1.67	5.80	0.160	8.67	12.9	2.36
测定结果	3	1.77	5.86	0.141	8.90	13.0	2.33
(mg/L)	4	1.59	5.83	0.135	9.08	12.9	2.25
	5	1.64	5.71	0.141	9.37	13.1	2.24
	6	1.74	5.84	0.154	8.86	13.5	2.28
平均值(	平均值(mg/L)		5.79	0.145	9.00	13.1	2.28
标准偏差	(mg/L)	0.072	0.066	0.010	0.247	0.258	0.055
相对标准偏	発 (%)	4.3	1.1	6.6	2.7	2.0	2.4

#### 表 1-17 实际样品 (在线紫外消解)

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: <u>2021 年 4 月~2021 年 5 月</u>

平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.75	5.64	0.113	8.94	13.2	2.10
测定结果	2	1.72	5.66	0.122	9.08	13.1	2.11
(mg/L)	3	1.74	5.65	0.113	9.10	13.4	2.09
	4	1.72	5.61	0.113	9.08	12.9	2.06

平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	5	1.72	5.57	0.116	9.08	13.3	2.09
	6	1.71	5.59	0.122	9.16	13.1	2.06
平均值(	(mg/L)	1.73	5.62	0.116	9.07	13.2	2.08
标准偏差	(mg/L)	0.015	0.036	0.004	0.072	0.175	0.021
相对标准值	扁差(%)	0.87	0.64	3.8	0.80	1.3	1.0

表 1-18 有证标准样品(高温高压消解)

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021年3月30日、2021年11月5日

_				
平行样品	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.326	2.24	4.35
	2	0.306	2.28	4.38
测定结果	3	0.299	2.29	4.28
(mg/L)	4	0.286	2.20	4.42
	5	0.286	2.24	4.26
	6	0.333	2.25	4.31
平均值 (1	mg/L)	0.306	2.25	4.33
有证标准样品浓	皮度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40 \pm 0.25$
标准偏差	标准偏差(mg/L)		0.032	0.061
相对标准偏	相对标准偏差(%)		1.4	1.4

表 1-19 有证标准样品 (在线紫外消解)

验证单位:湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021年4月2日、2021年11月5日

平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.295	2.21	4.54
	2	0.317	2.30	4.61
测定结果	3	0.298	2.29	4.57
(mg/L)	(mg/L) 4		2.15	4.55
	5	0.298	2.27	4.56
	6	0.311	2.29	4.58
平均值	(mg/L)	0.303	2.25	4.57
有证标准样品	浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
标准偏差	标准偏差(mg/L)		0.059	0.025
相对标准值	扁差(%)	2.9	2.6	0.54

## 表 1-20 实际样品(高温高压消解)

验证单位: <u>湖北省生态环境监测中心站</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月~2021 年 8 月</u>

平行样	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.79	6.07	0.262	9.88	14.3	15.5
	2	1.79	6.02	0.275	9.91	14.3	15.3
测定结果	3	1.79	6.05	0.249	10.1	14.2	15.0
(mg/L)	4	1.87	6.05	0.268	9.98	14.3	14.9
	5	1.78	6.05	0.281	10.2	13.9	14.9
	6	1.76	6.02	0.275	10.1	13.9	15.0
平均值(	mg/L)	1.80	6.04	0.268	10.0	14.2	15.1
标准偏差	(mg/L)	0.038	0.020	0.012	0.125	0.197	0.245
相对标准偏	差(%)	2.1	0.33	4.3	1.2	1.4	1.6

#### 表 1-21 实际样品(在线紫外消解)

验证单位: <u>湖北省生态环境监测中心站</u> 测试日期: 2021 年 4 月~2021 年 8 月

-	<u> </u>						
平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.70	5.50	0.262	8.93	14.1	15.8
	2	1.69	5.61	0.253	9.12	14.6	15.4
测定结果	3	1.68	5.52	0.280	9.06	15.7	15.7
(mg/L)	4	1.68	5.54	0.274	9.21	14.6	15.6
	5	1.69	5.49	0.277	9.29	14.5	15.8
	6	1.68	5.54	0.250	8.99	14.4	15.9
平均值(	mg/L)	1.69	5.53	0.266	9.10	14.6	15.7
标准偏差	(mg/L)	0.008	0.043	0.013	0.135	0.547	0.179
相对标准偏	· 异差(%)	0.48	0.77	4.8	1.5	3.7	1.1

## 表 1-22 有证标准样品(高温高压消解)

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年3月30日、2021年12月10日

平行样品编号		203274	203272	B2003346
	1	0.288	2.21	4.28
	2	0.304	2.25	4.59
测定结果(mg/L)	3	0.307	2.23	4.53
	4	0.296	2.35	4.49
	5	0.301	2.31	4.60

平行样	平行样品编号		203272	B2003346
	6	0.309	2.09	4.49
平均值	(mg/L)	0.301	2.24	4.50
有证标准样品	浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
标准偏差(mg/L)		0.008	0.090	0.116
相对标准值	扁差(%)	2.7	4.0	2.6

表 1-23 有证标准样品 (在线紫外消解)

验证单位:四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年3月30日、2021年12月10日

-	1 12 / 1 1 0 H			
平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.341	2.20	4.52
	2	0.345	2.16	4.43
测定结果	3	0.345	2.19	4.38
(mg/L)	4	0.345	2.21	4.49
	5	0.345	2.20	4.49
	6	0.320	2.21	4.54
平均值	(mg/L)	0.340	2.20	4.48
有证标准样品	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40 \pm 0.25$
标准偏差	标准偏差(mg/L)		0.019	0.060
相对标准值	扁差(%)	2.9	0.85	1.3

# 表 1-24 实际样品(高温高压消解)

验证单位: <u>四川省生态环境监测总站</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月~2021 年 5 月</u>

平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型
							工业废水
	1	1.48	6.09	0.160	9.55	13.4	9.80
	2	1.45	5.98	0.139	9.49	13.3	9.99
测定结果	3	1.45	6.17	0.139	9.50	13.2	9.81
(mg/L)	4	1.47	6.06	0.134	9.38	13.4	10.1
	5	1.45	6.15	0.137	9.49	13.0	10.0
	6	1.42	6.02	0.161	9.43	13.2	9.94
平均值(	mg/L)	1.45	6.08	0.145	9.47	13.2	9.94
标准偏差	(mg/L)	0.021	0.074	0.012	0.060	0.152	0.117
相对标准偏	最差(%)	1.4	1.2	8.4	0.63	1.1	1.2

#### 表 1-25 实际样品 (在线紫外消解)

验证单位: <u>四川省生态环境监测总站</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月~2021 年 5 月</u>

平行样	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.43	5.72	0.129	9.00	13.3	9.14
	2	1.44	5.68	0.118	8.96	12.9	9.18
测定结果	3	1.44	5.69	0.122	9.09	13.1	9.08
(mg/L)	4	1.42	5.56	0.119	9.02	13.2	9.10
	5	1.43	5.69	0.125	9.09	13.2	9.02
	6	1.44	5.70	0.129	9.08	13.0	9.12
平均值(	mg/L)	1.43	5.67	0.124	9.04	13.1	9.11
标准偏差	(mg/L)	0.008	0.057	0.005	0.055	0.147	0.055
相对标准偏	諸差(%)	0.57	1.0	3.9	0.61	1.1	0.60

表 1-26 有证标准样品(高温高压消解)

验证单位: <u>广东省汕头生态环境监测中心站</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月 8 日、2021 年 11 月 29 日</u>

平行样品编号 203274 203272 B2003346 0.305 2.12 4.18 1 2 0.294 2.06 4.42 测定结果 0.305 3 2.04 4.10 (mg/L) 4 0.294 2.15 4.02 0.315 2.02 4.13 0.315 4.20 2.04 平均值(mg/L) 0.305 2.07 4.18 有证标准样品浓度 (mg/L)  $0.311 \pm 0.037$  $2.22 \pm 0.15$  $4.40 \pm 0.25$ 标准偏差 (mg/L) 0.009 0.052 0.136 相对标准偏差(%) 2.5 3.1 3.3

#### 表 1-27 有证标准样品(在线紫外消解)

验证单位: 广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: 2021年4月5日、2021年12月9日

平行样	平行样品编号		203272	B2003346
	1	0.276	2.34	4.27
测定结果	2	0.285	2.30	4.25
	3	0.280	2.34	4.23
(mg/L)	4	0.280	2.28	4.17
	5	0.285	2.36	4.37

平行样	平行样品编号		203272	B2003346
	6	0.278	2.38	4.36
平均值	(mg/L)	0.281	2.33	4.28
有证标准样品	浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
标准偏差(mg/L)		0.004	0.037	0.077
相对标准值	扁差(%)	1.3	1.6	1.8

表 1-28 实际样品(高温高压消解)

验证单位: <u>广东省汕头生态环境监测中心站</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月~2021 年 5 月</u>

平行样。	平行样品编号		地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.65	5.85	0.139	9.39	11.6	9.56
	2	1.68	5.78	0.114	9.05	11.6	9.84
测定结果	3	1.65	5.68	0.135	9.35	11.5	9.84
(mg/L)	4	1.69	5.78	0.133	8.87	12.2	9.99
	5	1.72	5.60	0.136	9.09	12.1	9.81
	6	1.72	5.71	0.130	9.25	12.2	9.74
平均值(	mg/L)	1.68	5.73	0.131	9.17	11.9	9.80
标准偏差	(mg/L)	0.031	0.088	0.009	0.199	0.333	0.142
相对标准偏	差(%)	1.9	1.5	6.8	2.2	2.8	1.4

表 1-29 实际样品(在线紫外消解)

验证单位: <u>广东省汕头生态环境监测中心站</u> 测试日期: <u>2021 年 4 月~2021 年 5 月</u>

平行样。	平行样品编号		地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.45	5.54	0.097	8.50	12.9	10.5
	2	1.51	5.66	0.112	9.15	12.9	10.7
测定结果	3	1.54	5.57	0.100	8.97	12.7	10.4
(mg/L)	4	1.48	5.52	0.093	9.11	12.9	10.6
	5	1.47	5.54	0.116	9.05	12.7	10.5
	6	1.55	5.61	0.100	8.83	13.0	10.6
平均值(	mg/L)	1.50	5.57	0.103	8.94	12.8	10.6
标准偏差	(mg/L)	0.040	0.053	0.009	0.241	0.122	0.105
相对标准偏	a差(%)	2.7	0.95	8.7	2.7	1.0	1.0

## 表 1-30 有证标准样品(高温高压消解)

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月6日、2021年12月12日

平行样	品编号	203274	203272	B2003346	
	1	0.301	2.33	4.29	
	2	0.294	2.32	4.39	
测定结果	3	0.289	2.31	4.38	
(mg/L)	4	0.282	2.33	4.26	
	5	0.314	2.17	4.25	
	6	0.287	2.35	4.17	
平均值	(mg/L)	0.294	2.30	4.29	
有证标准样品	a浓度/mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40 \pm 0.25$	
标准偏差	标准偏差(mg/L)		0.066	0.084	
相对标准值	扁差(%)	4.1	2.9	2.0	

表 1-31 有证标准样品 (在线紫外消解)

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月5日、2021年12月12日

平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.339	2.23	4.39
	2	0.321	2.30	4.36
测定结果	3	0.304	2.27	4.37
(mg/L)	4	0.319	2.23	4.28
	5	0.327	2.25	4.29
	6	0.314	2.22	4.30
平均值	(mg/L)	0.321	2.25	4.33
有证标准样品	浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
标准偏差	(mg/L)	0.012	0.030	0.047
相对标准值	扁差(%)	3.7	1.3	1.1

# 表 1-32 实际样品(高温高压消解)

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 4 月~2021 年 5 月

平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.64	5.30	0.101	8.63	12.2	2.02
测定结果	2	1.71	5.14	0.095	8.49	11.9	1.90
(mg/L)	3	1.72	5.20	0.100	8.28	12.3	1.70
	4	1.66	5.17	0.104	8.23	12.0	1.83

平行样。	品编号	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	5	1.68	5.13	0.098	8.39	12.4	1.87
	6	1.63	5.34	0.099	7.99	11.8	2.10
平均值(	mg/L)	1.67	5.21	0.100	8.34	12.1	1.90
标准偏差	(mg/L)	0.037	0.087	0.003	0.222	0.237	0.142
相对标准偏	· 美(%)	2.2	1.7	3.0	2.7	2.0	7.4

表 1-33 实际样品 (在线紫外消解)

验证单位: <u>甘肃省酒泉生态环境监测中心</u> 测试日期: 2021 年 4 月~2021 年 5 月

平行样。	平行样品编号		地下水	海水	生活污水	工业废水	当地典型 工业废水
	1	1.53	5.15	0.093	8.60	12.3	1.97
	2	1.56	5.22	0.111	8.41	12.5	1.67
测定结果	3	1.55	5.19	0.103	8.51	12.0	1.56
(mg/L)	4	1.56	5.27	0.108	8.39	12.2	1.83
	5	1.50	5.29	0.094	8.44	12.6	1.68
	6	1.84	5.18	0.113	8.51	12.2	1.63
平均值(	mg/L)	1.59	5.22	0.104	8.48	12.3	1.72
标准偏差(mg/L)		0.125	0.054	0.009	0.078	0.219	0.150
相对标准偏	· 美(%)	7.8	1.0	8.3	0.92	1.8	8.7

#### 1.4 方法正确度测试数据

6家实验室,分别采用高温高压消解和在线紫外消解两种前处理方式,对3种浓度的有证标准样品进行正确度的测试,并且对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水、当地典型工业废水6种水样不同浓度的加标样品进行正确度的测试,原始数据详见表1-34~表1-81。

表 1-34 有证标准样品测试数据(高温高压消解)

验证单位:湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月6日、2021年12月5日

平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.333	2.14	4.35
	2	0.342	2.08	4.39
测定结果	3	0.341	2.06	4.41
(mg/L)	4	0.342	2.06	4.35
	5	0.327	2.24	4.30
	6	0.319	2.25	4.35

平行样品编号	203274	203272	B2003346
平均值(mg/L)	0.334	2.14	4.36
有证标准样品浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差(%)	7.4	-3.6	-0.91

表 1-35 有证标准样品测试数据(在线紫外消解)

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日、2021年12月5日

平行样。	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.337	2.28	4.63
	2	0.340	2.33	4.47
测定结果	3	0.330	2.18	4.63
(mg/L)	4	0.324	2.18	4.64
	5	0.321	2.25	4.64
	6	0.317	2.18	4.58
平均值(	mg/L)	0.328	2.23	4.60
有证标准样品浓度(mg/L)		$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	Ē (%)	5.5	0.45	4.5

# 表 1-36 地表水加标测试数据

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日~2021年4月9日

平行样品编	÷ □.		高温高	高压消解		在线紫外消解			
丁17千百0年	स <del>्</del>	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品 3
	1	1.66	2.83	3.81	5.34	1.76	2.78	3.57	5.25
	2	1.66	2.81	3.81	5.39	1.74	2.69	3.42	5.66
测定结果	3	1.66	2.82	3.85	5.34	1.73	2.70	3.42	5.62
(mg/L)	4	1.67	2.83	3.81	5.34	1.76	2.78	3.57	5.24
	5	1.67	2.82	3.81	5.39	1.75	2.69	3.42	5.67
	6	1.78	2.82	3.85	5.34	1.78	2.70	3.42	5.61
平均值(mg	<u>(</u> /L)	1.68	2.82	3.82	5.36	1.75	2.72	3.47	5.51
加标量(mg	<u>(</u> /L)	/	1.0	2.0	3.5	/	1.0	2.0	3.5
加标回收率(%)		/	116	109	105	/	99.1	87.8	107
注:"/"为该部分	无内容或未	进行计算。							

# 表 1-37 地下水加标测试数据

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日~2021年4月9日

亚石籽口岭	. 🗆		高温	l高压消解		在线紫外消解			
平行样品编	与	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3
	1	5.53	8.61	11.0	21.3	5.66	8.13	11.1	20.3
	2	5.61	8.68	10.9	21.4	5.62	8.10	10.4	22.4
测定结果	3	5.66	8.51	11.0	21.2	5.77	8.00	10.3	21.8
(mg/L)	4	5.70	8.61	11.0	21.5	5.66	8.12	11.1	20.9
	5	5.68	8.66	10.9	21.3	5.65	8.11	10.4	22.1
	6	5.60	8.51	11.0	21.1	5.68	8.00	10.3	21.7
平均值(mg	/L)	5.63	8.60	11.0	21.3	5.67	8.08	10.6	21.5
加标量(mg	加标量(mg/L)		3.0	6.0	16.0	/	3.0	6.0	16.0
加标回收率(%)		/	105	94.6	99.1	/	85.9	87.8	100

| 注:"/"为该部分无内容或未进行计算。

表 1-38 海水加标测试数据

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: <u>2021 年 5 月 19 日</u>

亚怎找日來	그 므.		高温高压消角	翼			
T-1J 作中的	平行样品编号		加标样品 1	加标样品 2	样品	加标样品 1	加标样品 2
	1	0.111	0.253	0.502	0.092	0.283	0.463
	2	0.117	0.259	0.471	0.097	0.284	0.491
测定结果	3	0.111	0.237	0.493	0.102	0.282	0.466
(mg/L)	4	0.121	0.241	0.485	0.107	0.282	0.459
	5	0.109	0.250	0.476	0.102	0.291	0.483
	6	0.112	0.247	0.493	0.099	0.287	0.476
平均值(mg	g/L )	0.114	0.248	0.487	0.100	0.285	0.473
加标量(mg	g/L )	/	0.2	0.4	/	0.2	0.4
加标回收率	(%)	/	88.1	104	/ 93.5		94.3
注:"/"为该部分	无内容武未进	#行计質			•		

# 表 1-39 生活污水加标测试数据

验证单位:湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日~2021年4月9日

平行样品编	ı <u>.</u> .	高温高压消解					在红	线紫外消解	
T1J 作品無	15	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3
	1	8.95	14.3	19.6	32.7	9.23	14.3	19.1	35.7
	2	8.98	14.2	19.7	32.4	9.27	13.8	17.8	35.5
测定结果	3	9.12	14.4	19.7	32.9	9.29	13.5	17.7	35.9
(mg/L)	4	9.16	14.2	19.7	32.6	9.34	14.3	19.1	35.6
	5	9.00	14.1	19.6	32.7	9.20	13.6	17.8	35.8
	6	8.91	14.4	19.7	32.8	9.25	13.4	17.7	35.6
平均值(mg/	(L)	9.02	14.3	19.7	32.7	9.26	13.8	18.2	35.7
加标量(mg/	加标量(mg/L)		6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0
加标回收率(%)		/	97.0	97.7	100	/	85.2	83.8	110
注:"/"为该部分无内	7容或未进行计	<del></del>  -算。		•	•		•	•	

# 表 1-40 工业废水加标测试数据

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日~2021年4月9日

在线紫外消解		
加标样品 2	加标样品 3	
27.2	53.7	
26.8	54.3	
26.9	55.7	
27.1	53.1	
27.3	54.4	
26.9	54.7	
27.0	54.3	
16.0	36.0	
97.6	113	
	27.0 16.0	

| 注:"/"为该部分尢内容或未进行计算。

# 表 1-41 当地典型工业废水加标测试数据

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月8日~2021年4月9日

亚怎样日弟	: 旦	高温高压消解					在	线紫外消解	
平行样品编	万	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3
	1	5.67	8.53	10.7	21.6	6.15	8.22	11.4	22.8
	2	5.64	8.56	10.9	21.5	6.15	8.28	13.4	23.0
测定结果	3	5.65	8.48	10.8	21.3	5.89	8.37	12.3	23.7
(mg/L)	4	5.72	8.53	10.7	21.4	6.02	8.10	11.9	21.5
	5	5.62	8.56	10.5	21.5	5.86	8.28	13.3	22.5
	6	5.77	8.48	10.9	21.7	5.86	8.37	12.9	23.9
平均值(mg	/L)	5.68	8.52	10.8	21.5	5.99	8.27	12.5	22.9
加标量(mg	加标量(mg/L)		3.0	6.0	16.0	/	3.0	6.0	16.0
加标回收率(%)		/	100	90.2	100	/	82.0	115	107
注:"/"为该部分无见	b突武去进行计	L質							

| 汪:"/"为该部分尢内谷或未进行计算。

表 1-42 标准样品测试数据(高温高压消解)

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日、2021年12月3日

平行样	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.318	2.30	4.32
	2	0.291	2.16	4.35
测定结果	3	0.285	0.285 2.32	
(mg/L)	4	0.296	2.29	4.24
	5	0.302	2.23	4.32
	6	0.296	2.17	4.34
平均值	(mg/L)	0.298	2.24	4.30
标准样品浓	标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	差 (%)	-4.2	0.90	-2.3

表 1-43 有证标准样品测试数据(在线紫外消解)

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日、2021年12月2日

平行样。	品编号	203274	203272	B2003346
	1	0.323 2.32		4.46
	2	0.327	2.30	4.46
测定结果	3	0.325	2.29	4.45
(mg/L)	4	0.330	2.28	4.44
	5	0.319	2.31	4.46
	6	0.313	2.28	4.53
平均值(	mg/L)	0.323	2.30	4.47
有证标准样品浓	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	£ (%)	3.9	3.6	1.6

# 表 1-44 地表水加标测试数据

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 4 月 4 日~2021 年 4 月 5 日

亚石採且护	平行样品编号		高温	<b>L</b> 高压消解		在线紫外消解			
T-11 作中中的			加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3
	1	1.61	2.66	3.74	4.94	1.75	2.71	3.80	5.38
	2	1.67	2.61	3.70	4.96	1.72	2.71	3.78	5.34
测定结果	3	1.77	2.69	3.73	4.98	1.74	2.76	3.72	5.32
(mg/L)	4	1.59	2.61	3.72	5.00	1.72	2.71	3.72	5.30
	5	1.64	2.68	3.72	5.03	1.72	2.76	3.78	5.38
	6	1.74	2.60	3.69	4.99	1.71	2.72	3.78	5.38
平均值(mg/	平均值(mg/L)		2.64	3.72	4.98	1.73	2.73	3.76	5.35
加标量(mg/	加标量(mg/L)		1.0	2.0	3.5	/	1.0	2.0	3.5
加标回收率(	加标回收率(%)		97.0	102	94.6	/	100	102	103

注:"/"为该部分无内容或未进行计算。

# 表 1-45 地下水加标测试数据

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月4日~2021年4月5日

亚怎样且说	ı II.		高温高压		在线紫外消解				
十行杆前绑	平行样品编号		加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3
	1	5.71	8.84	11.7	21.3	5.64	8.67	11.6	21.1
	2	5.80	8.97	11.4	20.4	5.66	8.63	11.6	21.5
测定结果	3	5.86	8.61	11.6	21.3	5.65	8.67	11.6	21.5
(mg/L)	4	5.83	8.77	11.8	20.9	5.61	8.72	11.5	21.2
	5	5.71	8.69	11.6	21.1	5.57	8.65	11.5	21.3
	6	5.84	8.84	11.7	21.2	5.59	8.72	11.5	21.4
平均值(mg	/L)	5.79	8.79	11.6	21.0	5.62	8.68	11.6	21.3
加标量(mg	加标量(mg/L)		3.0	6.0	16.0	/	3.0	6.0	16.0
加标回收率	加标回收率(%)		100	96.8	95.1	/	102	99.7	98.0
注."/"为该部分无	由宓武丰进名	计位							

<sup>▍</sup>注:"/"为该部分尢内容或未进行计算。

表 1-46 海水加标测试数据

验证单位: <u>江西省宜春生态环境监测中心</u> 测试日期: <u>2021 年 5 月 19 日</u>

亚纪兴日始	a II.		高温高压消解		在线紫外消解			
十行杆前维	平行样品编号		加标样品1	加标样品 2	样品	加标样品 1	加标样品 2	
	1	0.141	0.352	0.520	0.113	0.300	0.534	
	2	0.160	0.352	0.551	0.122	0.308	0.508	
测定结果	3	0.141	0.340	0.539	0.113	0.316	0.528	
(mg/L)	4	0.135	0.334	0.545	0.113	0.300	0.528	
	5	0.141	0.352	0.551	0.116	0.316	0.511	
	6	0.154	0.340	0.545	0.122	0.316	0.522	
平均值(mg	/L)	0.145	0.345	0.542	0.116	0.309	0.522	
加标量(mg	加标量(mg/L)		0.2	0.4	/	0.2	0.4	
加标回收率(%)		/	100	99.2	/	96.0	101	
注:"/"为该部分无内	容或未进行计算							

# 表 1-47 生活污水加标测试数据

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月4日~2021年4月5日

亚红牡口鱼	<b>늘</b> ㅁ.		高温高	高压消解		在线紫外消解			
平行样品编	用写	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3
	1	9.15	15.4	20.4	31.7	8.94	14.9	20.3	33.7
	2	8.67	14.6	20.5	31.4	9.08	14.7	20.5	33.6
测定结果	3	8.90	15.2	20.2	31.6	9.10	14.7	20.5	33.7
(mg/L)	4	9.08	15.3	20.2	32.1	9.08	14.7	20.4	33.6
	5	9.37	14.5	20.1	32.6	9.08	14.6	20.3	33.3
	6	8.86	15.0	20.6	31.6	9.16	14.6	20.6	33.8
平均值(mg	g/L)	9.00	15.0	20.3	31.8	9.07	14.7	20.4	33.6
加标量(mg	g/L)	/	6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0
加标回收率	加标回收率(%)		100	94.2	95.0	/	93.8	94.4	102
注:"/"为该部分	- 无齿突武士			•					

▍注:"/″为该部分尢内谷或未进行计算。

表 1-48 工业废水加标测试数据

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月4日~2021年4月5日

亚石兴口护	5 D.		高進	<b>温高压消解</b>		在线紫外消解				
平行样品编	# <i>5</i>	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	
	1	13.4	21.0	28.3	46.5	13.2	21.1	28.7	48.2	
	2	12.9	21.2	29.2	46.6	13.1	20.9	28.6	48.1	
测定结果	3	13.0	21.6	29.1	46.5	13.4	21.2	28.6	48.9	
(mg/L)	4	12.9	21.2	29.0	46.0	12.9	21.1	29.1	47.9	
	5	13.1	21.4	28.8	47.0	13.3	21.0	28.6	48.9	
	6	13.5	21.2	28.9	46.1	13.1	21.3	28.1	48.7	
平均值(mg	/L )	13.1	21.3	28.9	46.4	13.2	21.1	28.6	48.4	
加标量(mg	/L)	/	8.0	16.0	36.0	/	8.0	16.0	36.0	
加标回收率	加标回收率(%)		101	98.8	92.8	/	98.8	96.2	97.8	
注:"/"为该部分是	F. 内 灾 武 未 讲	行计質							•	

▍注:"/″为该部分尢内谷或未进行计算。

## 表 1-49 当地典型工业废水加标测试数据

验证单位: 江西省宜春生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月4日~2021年4月5日

亚怎段日始	ı D		高温高	压消解		在线紫外消解				
丁17千亩4	平行样品编号		加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	
	1	2.22	3.31	4.85	6.20	2.10	3.10	4.53	6.23	
	2	2.36	3.29	4.77	6.17	2.11	3.11	4.68	6.21	
测定结果	3	2.33	3.29	4.74	6.21	2.09	3.11	4.59	6.21	
(mg/L)	4	2.25	3.27	4.70	6.20	2.06	3.01	4.67	6.12	
	5	2.24	3.27	4.79	6.34	2.09	3.06	4.57	6.09	
	6	2.28	3.24	4.77	6.23	2.06	3.02	4.67	6.23	
平均值(mg	/L)	2.28	3.28	4.77	6.22	2.08	3.07	4.62	6.18	
加标量(mg	加标量(mg/L)		1.0	2.5	4.0	/	1.0	2.5	4.0	
加标回收率	加标回收率(%)		100	99.6	98.8	/	99.0	102	103	
注:"/"为该部分无	内突武未讲名	<b>元</b> 计								

Ⅰ 注: "/" 为该部分尢内谷或未进行计算。

表 1-50 有证标准样品测试数据(高温高压消解)

验证单位:湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021年3月30日、2021年11月5日

平行	<b></b>	203274	203272	B2003346	
	1	0.326	2.24	4.35	
	2	0.306	2.28	4.38	
测定结果	3	0.299	2.29	4.28	
(mg/L)	4	0.286	2.20	4.42	
	5	0.286	2.24	4.26	
	6	0.333	2.25	4.31	
平均值	平均值(mg/L)		2.25	4.33	
有证标准样品	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$	
相对误差	差 (%)	-1.6	1.4	-1.6	

表 1-51 有证标准样品测试数据(在线紫外消解)

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021年4月2日、2021年11月5日

平行	· <del>당</del>	203274	203272	B2003346
	1	0.295	2.21	4.54
	2	0.317	2.30	4.61
测定结果	3	0.298	2.29	4.57
(mg/L)	4	0.301	2.15	4.55
	5	0.298	2.27	4.56
	6	0.311	2.29	4.58
平均值(	平均值(mg/L)		2.25	4.57
有证标准样品浓	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	(%)	-2.6	1.4	3.9

表 1-52 地表水加标测试数据

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

平行样品编号		高温高压消解					在线紫外消解			
		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	
	1	1.79	2.73	3.76	5.18	1.70	2.62	3.84	5.34	
	2	1.79	2.80	3.88	5.23	1.69	2.63	3.78	5.22	
测定结果	3	1.79	3.03	3.86	5.22	1.68	2.60	3.83	5.18	
(mg/L)	4	1.87	2.78	3.78	5.23	1.68	2.62	3.87	5.25	
	5	1.78	2.60	3.87	5.17	1.69	2.63	3.74	5.20	
	6	1.76	2.96	3.79	5.16	1.68	2.61	3.82	5.30	
平均值(mg/L)	)	1.80	2.82	3.82	5.20	1.69	2.62	3.81	5.25	
加标量(mg/L)		/	1.0	2.0	3.5	/	1.0	2.0	3.5	
加标回收率(%)		/	103	102	97.1	/	93.0	106	102	

表 1-53 地下水加标测试数据

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

亚尔籽口炉口			高温	高压消解		在线紫外消解			
平行样品编号	•	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3
	1	6.07	9.06	11.8	20.0	5.50	8.55	11.1	23.0
	2	6.02	9.10	12.2	20.8	5.61	8.77	11.1	22.1
测定结果	3	6.05	9.27	12.2	22.8	5.52	8.85	11.3	21.2
(mg/L)	4	6.05	9.21	12.1	20.9	5.54	8.57	11.3	20.9
	5	6.05	9.11	11.8	21.3	5.49	8.55	11.4	21.6
	6	6.02	8.98	11.8	22.4	5.54	8.68	12.1	21.1
平均值(mg/L)	)	6.04	9.12	12.0	21.4	5.53	8.66	11.4	21.6
加标量(mg/L)	)	/	3.0	6.0	16.0	/	3.0	6.0	16.0
加标回收率(%)		/	103	99.3	96.0	/	104	97.8	100

表 1-54 海水加标测试数据

测试日期: 2021 年 8 月 5 日

平行样品编	: <del>L</del>		高温高压消解			在线紫外消解	
丁17年前第	15	样品	加标样品 1	加标样品 2	样品	加标样品 1	加标样品 2
	1	0.262	0.455	0.693	0.262	0.473	0.687
	2	0.275	0.468	0.622	0.253	0.485	0.678
测定结果	3	0.249	0.481	0.655	0.280	0.470	0.666
(mg/L)	4	0.268	0.455	0.642	0.274	0.446	0.675
	5	0.281	0.461	0.648	0.277	0.476	0.687
	6	0.275	0.448	0.635	0.250	0.485	0.699
平均值(mg	/L)	0.268	0.461	0.649	0.266	0.472	0.682
加标量(mg	/L)	/	0.2	0.4	/	0.2	0.4
加标回收率(%)		/	96.5	95.2	/	104	104
注:"/"为该部分无	内容或未进	<del>.</del> 行计算。			•		

表 1-55 生活污水加标测试数据

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

<b>=</b>			高温高	压消解		在线紫外消解				
平行样品编	一	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	
	1	9.88	14.6	20.0	31.4	8.93	16.1	21.9	34.5	
	2	9.91	16.0	20.2	32.4	9.12	15.7	21.8	35.5	
测定结果	3	10.1	16.1	20.6	32.0	9.06	16.0	21.9	35.4	
(mg/L)	4	9.98	15.6	21.0	32.7	9.21	16.0	22.4	34.2	
	5	10.2	15.4	21.2	31.6	9.29	15.9	22.1	35.4	
	6	10.1	16.2	20.9	31.2	8.99	16.2	21.9	34.6	
平均值(mg	<u>/</u> L)	10.0	15.6	20.6	31.9	9.10	16.0	22.0	34.9	
加标量(mg	(/L)	/	6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0	
加标回收率	(%)	/	95.0	89.2	91.2	/	115	108	108	

表 1-56 工业废水加标测试数据

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

亚纪44日			高温高	压消解			在线紫	外消解	
平行样品组	無亏	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
	1	14.3	21.1	26.0	49.4	14.1	20.8	29.4	52.4
	2	14.3	23.1	26.9	48.5	14.6	20.7	29.1	53.0
测定结果	3	14.2	20.6	27.9	47.8	15.7	21.5	29.4	55.9
(mg/L)	4	14.3	22.3	29.3	47.4	14.6	21.4	29.4	52.3
	5	13.9	20.2	25.8	48.8	14.5	21.4	29.6	52.3
	6	13.9	20.0	28.6	47.2	14.4	21.2	29.4	52.5
平均值(mg	g/L)	14.2	21.2	27.4	48.2	14.6	21.2	29.4	53.1
加标量(m	g/L)	/	8.0	16.0	36.0	/	8.0	16.0	36.0
加标回收率	率 (%) / 87.5 82.5 94.4 / 81.2 91.9		91.9	107					
注,"/"为该部。	<b>公</b> 王山宏武	土壯行斗質	•		•		•		

# 表 1-57 当地典型工业废水加标测试数据

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 4 月 1 日~2021 年 4 月 2 日

亚石籽口炉。	<b>J</b> .		高温	高压消解		在线紫外消解			
平行样品编号	<u></u>	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3
1		15.5	21.9	28.0	49.2	15.8	22.4	29.3	51.8
	2	15.3	21.8	28.6	47.8	15.4	22.3	29.7	52.3
测定结果	3	15.0	21.5	30.6	48.7	15.7	22.1	31.1	51.2
(mg/L)	4	14.9	21.4	29.9	47.7	15.6	22.6	29.8	50.7
	5	14.9	21.9	30.0	48.2	15.8	22.9	30.9	50.4
	6	15.0	21.6	27.8	48.5	15.9	22.9	29.3	52.6
平均值(mg/L	.)	15.1	21.7	29.2	48.4	15.7	22.5	30.0	51.5
加标量(mg/L	,)	/	8.0	16.0	36.0	/	8.0	16.0	36.0
加标回收率(%)		/	82.5	87.5	92.5	/	83.8	88.8	99.2

表 1-58 有证标准样品测试数据(高温高压消解)

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年3月30日、2021年12月10日

平洋	<b></b>	203274	203272	B2003346
	1	0.288	2.21	4.28
	2	0.304	2.25	4.59
测定结果	3	0.307	2.23	4.53
(mg/L)	4	0.296	2.35	4.49
	5	0.301	2.31	4.60
	6	0.309	2.09	4.49
平均值	(mg/L)	0.301	2.24	4.50
有证标准样品	浓度(mg/L)	$0.311 \pm 0.037$	$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	差 (%)	-3.2	0.90	2.3

表 1-59 有证标准样品测试数据(在线紫外消解)

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年3月30日、2021年12月10日

_		/// // // <u>2021</u>	3 / 1 30 A \ 2021	1 12 / 1 1 0 <u>H</u>
平行	<del>:</del> 号	203274	203272	B2003346
	1	0.341	2.20	4.52
	2	0.345	2.16	4.43
测定结果	3	0.345	2.19	4.38
(mg/L)	4	0.345	2.21	4.49
	5	0.345	2.20	4.49
	6	0.320	2.21	4.54
平均值(	mg/L)	0.340	2.20	4.48
有证标准样品沟	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	£ (%)	9.3	-0.90	1.8

# 表 1-60 地表水加标测试数据

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

77 47 44 FL 44	<del>-</del> П		高温	l高压消解			在线紫外消解			
平行样品组	<b>州</b>	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	
	1	1.48	2.41	3.32	4.38	1.43	2.49	3.52	5.00	
	2	1.45	2.45	3.33	4.39	1.44	2.50	3.49	5.10	
测定结果	3	1.45	2.44	3.22	4.29	1.44	2.48	3.50	4.87	
(mg/L)	4	1.47	2.31	3.27	4.40	1.42	2.47	3.28	5.08	
	5	1.45	2.45	3.48	4.31	1.43	2.44	3.01	5.09	
	6	1.42	2.29	3.72	4.92	1.44	2.49	3.02	5.09	
平均值(mg	g/L)	1.45	2.39	3.39	4.45	1.43	2.48	3.30	5.04	
加标量(mg	g/L)	/	1.0	2.0	3.5	/	1.0	2.0	3.5	
加标回收率	加标回收率(%)		95.6	98.5	86.0	/	106	95.1	103	
注,"/"为该郊分		/ 行斗質	75.0	76.5	30.0	/	100	75.1	10.	

表 1-61 地下水加标测试数据

验证单位:四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

平行样品编	5 <u>D.</u>		高温	高压消解		在线紫外消解			
十七十一	可与	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
	1	6.09	8.23	11.1	21.7	5.72	8.32	11.5	23.5
	2	5.98	9.26	10.3	21.0	5.68	8.30	11.5	23.5
测定结果	3	6.17	8.27	11.5	18.5	5.69	8.13	11.5	23.4
(mg/L)	4	6.06	8.23	10.5	19.4	5.56	8.18	11.3	19.3
	5	6.15	8.20	10.5	19.0	5.69	7.95	11.5	23.4
	6	6.02	8.27	11.4	18.4	5.70	8.08	11.4	22.7
平均值(mg	/L)	6.08	8.41	10.9	19.7	5.67	8.16	11.4	22.6
加标量(mg	/L)	/	3.0	6.0	16.0	/	3.0	6.0	16.0
加标回收率	加标回收率(%)		83.7	86.1	86.1	/	88.7	102	107
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。									

表 1-62 海水加标测试数据

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: <u>2021 年 5 月 19 日</u>

平行样品编	5 므.		高温高压消解			在线紫外消解			
十1丁件前鄉	甲写	样品	加标样品 1	加标样品 2	样品	加标样品 1	加标样品 2		
	1	0.160	0.322	0.513	0.129	0.334	0.563		
	2	0.139	0.330	0.500	0.118	0.302	0.546		
测定结果	3	0.139	0.304	0.530	0.122	0.311	0.561		
(mg/L)	4	0.134	0.321	0.518	0.119	0.311	0.549		
	5	0.137	0.345	0.518	0.125	0.313	0.568		
	6	0.161	0.315	0.503	0.129	0.318	0.568		
平均值(mg	/L)	0.145	0.323	0.514	0.124	0.315	0.559		
加标量(mg	/L)	/	0.2	0.4	/	0.2	0.4		
加标回收率(%)		/	89.0	92.2	/	95.5	109		

表 1-63 生活污水加标测试数据

验证单位:四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

亚纪秋日始	5 D.		高温	高压消解		在线紫外消解				
平行样品编	Ħ S	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3	
	1	9.55	13.4	18.9	33.0	9.00	13.1	19.7	30.1	
	2	9.49	13.9	18.9	29.1	8.96	13.3	19.1	30.7	
测定结果	3	9.50	14.0	19.4	28.5	9.09	14.0	19.6	30.0	
(mg/L)	4	9.38	13.6	19.4	28.5	9.02	14.4	19.4	29.9	
	5	9.49	13.9	19.6	28.0	9.09	14.2	19.0	30.2	
	6	9.43	14.0	19.4	28.1	9.08	14.0	19.4	29.6	
平均值(mg	/L)	9.47	13.8	19.3	29.2	9.04	13.8	19.4	30.1	
加标量(mg	/L)	/	6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0	
加标回收率	(%)	/	81.6	91.1	84.1	/	88.9	95.1	89.5	
注:"/"为该部分无内容或未讲行计算。										

表 1-64 工业废水加标测试数据

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

亚怎羟口族	<b>4</b> 🗆		高温	高压消解			在线紫外消解			
平行样品编	用与	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3	
	1	13.4	18.7	29.0	45.3	13.3	18.3	27.4	41.7	
	2	13.3	18.4	29.4	46.0	12.9	18.4	27.7	44.1	
测定结果	3	13.2	18.6	29.9	44.7	13.1	18.4	27.3	42.3	
(mg/L)	4	13.4	19.1	25.0	46.3	13.2	18.6	27.1	42.7	
	5	13.0	18.5	29.2	46.0	13.2	18.8	27.4	44.0	
	6	13.2	18.9	28.3	41.6	13.0	18.8	27.1	44.1	
平均值(mg	;/L)	13.2	18.7	28.5	45.0	13.1	18.6	27.3	43.2	
加标量(mg	<u>/</u> L)	/	8.0	16.0	36.0	/	8.0	16.0	36.0	
加标回收率	加标回收率(%)		82.0	108	90.7	/	81.2	102	86.1	
注:"/"为该部分无内容或未讲行计算										

## 表 1-65 当地典型工业废水加标测试数据

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021年4月1日~2021年4月2日

			高温	高压消解			在线紫外消解				
平行样品编	平行样品编号		加标	加标	加标	样品	加标	加标	加标		
			样品1	样品 2	样品3	7十 日日	样品1	样品 2	样品3		
	1	9.80	16.4	21.5	34.0	9.14	14.1	19.7	29.6		
	2	9.99	16.3	21.6	34.0	9.18	14.1	20.1	30.3		
测定结果	3	9.81	16.6	21.4	33.3	9.08	14.1	20.0	30.4		
(mg/L)	4	10.1	16.4	21.6	29.1	9.10	14.4	20.0	30.4		
	5	10.0	16.4	21.6	29.0	9.02	14.3	19.8	31.0		
	6	9.94	16.5	21.3	30.6	9.12	14.2	19.8	31.2		
平均值(mg/	L)	9.94	16.4	21.5	31.7	9.11	14.2	19.9	30.5		
加标量(mg/	加标量(mg/L)		6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0		
加标回收率(	加标回收率(%)		118	106	92.5	/	93.9	99.0	90.9		
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。											

□ 注: "/" 为该部分尤内谷或木进行计算。

## 表 1-66 有证标准样品测试数据(高温高压消解)

验证单位:广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: 2021年4月8日、 2021年11月29日

平行	<b>万号</b>	203274	203272	B2003346
	1	0.305	2.12	4.18
	2	0.294	2.06	4.42
测定结果	3	0.305	2.04	4.10
(mg/L)	4	0.294	2.15	4.06
	5	0.315	2.02	4.13
	6	0.315	2.04	4.20
平均值(	(mg/L)	0.305	2.07	4.18
有证标准样品	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	差 (%)	-1.9	-6.8	-5.0

表 1-67 有证标准样品测试数据 (在线紫外消解)

验证单位:广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 4 月 5 日、2021 年 12 月 9 日

平行	<b></b>	203274	203272	B2003346	
	1	0.276	2.34	4.27	
	2	0.285	2.30	4.25	
测定结果	3	0.280	2.34	4.23	
(mg/L)	4	0.280	2.28	4.17	
	5	0.285	2.36	4.37	
	6	0.278	2.38	4.36	
平均值	(mg/L)	0.281	2.33	4.28	
有证标准样品	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$	
相对误差	差 (%)	-9.6	5.0	-2.7	

表 1-68 地表水加标测试数据

验证单位:广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: 2021年4月5日~2021年4月7日

亚尔採耳帕	· 므.	高温高压消解					在线紫外消解				
丁1J 作品無	平行样品编号		加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品 3		
	1	1.65	2.83	3.77	5.78	1.45	2.38	3.41	5.29		
	2	1.68	2.81	3.48	4.99	1.51	2.34	3.44	5.18		
测定结果	3	1.65	2.76	3.66	5.20	1.54	2.33	3.33	5.21		
(mg/L)	4	1.69	2.85	3.64	5.08	1.48	2.34	3.43	5.22		
	5	1.72	2.78	3.75	4.94	1.47	2.34	3.20	4.98		
	6	1.72	2.74	3.68	4.93	1.55	2.33	3.30	5.25		
平均值(mg	/L)	1.68	2.80	3.66	5.15	1.50	2.34	3.35	5.19		
加标量(mg	加标量(mg/L)		1.0	2.0	3.5	/	1.0	2.0	3.5		
加标回收率(	加标回收率(%)		105	100	99.6	/	94.3	96.6	104		

表 1-69 地下水加标测试数据

验证单位:<u>广东省汕头生态环境监测中心站</u>

测试日期: 2021年4月5日~2021年4月7日

亚石拌口如	<b>-</b> ㅁ		高温	l高压消解		在线紫外消解				
十1丁作前到	平行样品编号		加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	
1		5.85	8.84	12.2	16.9	5.54	8.28	11.4	15.7	
	2	5.78	8.56	12.3	16.7	5.66	8.17	11.5	15.8	
测定结果	3	5.68	8.56	11.4	17.3	5.57	8.23	11.5	15.7	
(mg/L)	4	5.78	8.68	11.4	17.0	5.52	8.34	11.5	16.0	
	5	5.60	8.58	11.5	17.3	5.54	8.30	11.4	16.1	
	6	5.71	8.57	11.4	17.3	5.61	8.42	11.1	16.2	
平均值(mg	g/L)	5.73	8.63	11.7	17.1	5.57	8.29	11.4	15.9	
加标量(mg	加标量(mg/L)		3.0	6.0	16.0	/	3.0	6.0	16.0	
加标回收率	加标回收率(%)		101	103	98.8	/	98.6	101	92.4	
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。										

Ⅰ 注: "/" 为该部分尢内谷或未进行计算。

表 1-70 海水加标测试数据

验证单位: 广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: <u>2021 年 5 月 20 日</u>

平行样品纲	5 E.		高温高压消角		在线紫外消解				
十七十十百分	用写	样品	加标样品 1	加标样品 2	样品	加标样品 1	加标样品 2		
	1	0.139	0.338	0.538	0.097	0.300	0.490		
	2	0.114	0.357	0.508	0.112	0.286	0.488		
测定结果	3	0.135	0.396	0.517	0.100	0.316	0.511		
(mg/L)	4	0.133 0.336		0.547	0.093	0.283	0.518		
	5	0.136	0.296	0.523	0.116	0.299	0.477		
	6	0.130	0.305	0.544	0.100	0.292	0.504		
平均值(mg	<u>(</u> /L)	0.131	0.338	0.530	0.103	0.296	0.498		
加标量(mg	<u>(</u> /L)	/	0.2	0.4	/	0.2	0.4		
加标回收率	加标回收率(%)		103	101	/	98.4	99.8		
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。									

表 1-71 生活污水加标测试数据

验证单位:<u>广东省汕头生态环境监测中心站</u>

测试日期: 2021 年 4 月 5 日 $\sim$ 2021 年 4 月 7 日

亚石兴口雄	5 D.		高温	高压消解		在线紫外消解				
平行样品编号		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3	
	1	9.39	14.7	19.8	26.5	8.51	15.0	19.9	25.7	
	2	9.05	14.0	19.7	27.3	9.15	14.7	20.1	25.3	
测定结果	3	9.35	14.6	19.3	27.0	8.97	14.4	19.2	26.7	
(mg/L)	4	8.87	14.5	19.5	27.4	9.11	14.8	19.9	24.9	
	5	9.09	14.7	19.8	26.2	9.05	15.1	19.6	25.0	
	6	9.25	14.7	20.2	25.2	8.83	14.8	19.4	26.0	
平均值(mg	/L)	9.17	14.5	19.7	26.6	8.94	14.8	19.7	25.6	
加标量(mg	加标量(mg/L)		6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0	
加标回收率(%)		/	99.4	98.3	96.2	/	103	99.1	92.8	
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。										

表 1-72 工业废水加标测试数据

验证单位:<u>广东省汕头生态环境监测中心站</u>

测试日期: 2021年4月5日~2021年4月7日

亚 /二 +	5 🗆		高温	高压消解		在线紫外消解				
平行样品编号		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3	
	1	11.6	19.2	26.8	39.0	12.9	19.8	27.4	37.7	
	2	11.6	18.8	26.0	37.0	12.8	19.7	27.1	36.8	
测定结果	3	11.5	18.9	25.0	52.1	12.7	20.0	27.1	36.9	
(mg/L)	4	12.2	18.4	25.8	42.3	12.9	19.7	27.7	37.9	
	5	12.1	18.5	25.7	45.5	12.7	19.9	27.8	36.6	
	6	12.2	18.6	38.2	38.5	13.0	19.4	27.1	36.9	
平均值(mg	/L)	11.9	18.7	27.9	42.4	12.8	19.8	27.4	37.1	
加标量(mg/L)		/	8.0	16.0	36.0	/	8.0	16.0	36.0	
加标回收率(%)		/	99.0	108	107	/	99.7	102	92.5	

Ⅰ 注: "/" 为该部分尢内谷或未进行计算。

# 表 1-73 当地典型工业废水加标测试数据

验证单位:广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: 2021年4月5日~2021年4月7日

亚石採口护	П		高温	高压消解		在线紫外消解				
平行样品编号		样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	
1		9.56	15.2	20.1	25.5	10.5	16.0	21.8	27.3	
	2	9.84	15.4	20.3	25.7	10.7	16.4	20.8	27.5	
测定结果	3	9.84	15.6	19.9	25.9	10.4	16.1	21.4	27.0	
(mg/L)	4	9.99	15.5	20.0	25.6	10.6	16.2	20.7	26.5	
	5	9.81	15.6	19.8	26.2	10.5	16.4	21.8	27.4	
	6	9.74	15.7	19.9	25.6	10.6	16.4	20.9	28.7	
平均值(mg/	L)	9.80	15.5	20.0	25.8	10.6	16.2	21.2	27.4	
加标量(mg/L)		/	6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0	
加标回收率(	加标回收率(%)		102	97.0	92.2	/	102	99.8	97.1	

表 1-74 有证标准样品测试数据(高温高压消解)

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月6日、2021年12月12日

平行	<b></b>	203274	203272	B2003346
	1	0.301	2.33	4.29
	2	0.294	2.32	4.39
测定结果	3	0.289	2.31	4.38
(mg/L)	4	0.282	2.33	4.26
	5	0.314	2.17	4.25
	6	0.287	2.35	4.17
平均值(	(mg/L)	0.294	2.30	4.29
有证标准样品	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误差	差 (%)	-5.5	3.6	-2.5

表 1-75 有证标准样品测试数据(在线紫外消解)

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月5日、2021年12月12日

				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
平行	<b></b>	203274	203272	B2003346
	1	0.339	2.23	4.39
	2	0.321	2.30	4.36
测定结果	3	0.304	2.27	4.37
(mg/L)	4	0.319	2.23	4.28
	5	0.327	2.25	4.29
	6	0.314	2.22	4.30
平均值	(mg/L)	0.321	2.25	4.33
有证标准样品	有证标准样品浓度(mg/L)		$2.22 \pm 0.15$	$4.40\pm0.25$
相对误	相对误差(%)		1.4	-1.6

表 1-76 地表水加标测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日~2021年4月8日

亚石里	1.		高温	高压消解		在线紫外消解				
T1J 7	平行号 		加标样品1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品 3	
	1	1.64	2.57	3.57	4.93	1.53	2.36	4.06	4.69	
	2	1.71	2.61	3.55	5.05	1.56	2.40	4.05	4.72	
测定结果	3	1.72	2.60	3.59	4.93	1.55	2.23	3.83	4.64	
(mg/L)	4	1.66	2.51	3.56	4.61	1.56	2.43	3.70	4.53	
	5	1.68	2.81	3.48	4.69	1.50	2.47	3.95	4.66	
	6	1.63	2.74	3.47	4.64	1.84	2.45	3.56	4.81	
平均值(m	ng/L)	1.67	2.64	3.54	4.81	1.59	2.39	3.93	4.68	
加标量(m	加标量(mg/L)		1.0	2.0	3.5	/	1.0	2.0	3.5	
加标回收率	加标回收率(%)		98.7	95.2	90.0	/	81.6	113	93.7	
注:"/"为该部分无内容或未进行计算。										

## 表 1-77 地下水加标测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日~2021年4月8日

亚石兴日始	平行样品编号		高温	高压消解		在线紫外消解					
丁17作品编	与	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品1	加标样品 2	加标样品3		
	1	5.30	8.02	10.4	20.9	5.15	8.11	11.0	19.6		
	2	5.14	7.63	10.4	20.6	5.22	8.15	11.0	19.2		
测定结果	3	5.20	7.82	10.3	20.7	5.19	8.05	10.9	19.0		
(mg/L)	4	5.17	7.72	10.2	20.5	5.27	8.10	10.8	19.4		
	5	5.13	7.92	10.3	20.6	5.29	8.12	10.8	19.4		
	6	5.34	7.64	10.3	20.7	5.18	7.99	10.7	19.6		
平均值(mg/	L)	5.21	7.79	10.3	20.7	5.22	8.09	10.9	19.4		
加标量(mg/	L)	/	3.0	6.0	16.0	/	3.0	6.0	16.0		
加标回收率(%)		/	91.5	90.2	97.7	/	101	99.1	89.4		

表 1-78 海水加标测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月 19 日

平行样品编	· E.		高温高压消解		在线紫外消解				
丁17个于101年	17	样品	加标样品1	加标样品 2	样品	加标样品 1	加标样品 2		
	1	0.100	0.309	0.496	0.093	0.291	0.502		
	2	0.096	0.296	0.491	0.111	0.298	0.493		
测定结果	3	0.100	0.302	0.487	0.103	0.290	0.499		
(mg/L)	4	0.104	0.311	0.488	0.108	0.294	0.492		
	5	0.098	0.294	0.481	0.094	0.298	0.505		
	6	0.099	0.287	0.490	0.113	0.297	0.483		
平均值(mg	/L)	0.100	0.300	0.489	0.104	0.295	0.496		
加标量(mg	/L)	/	0.2	0.4	/	0.2	0.4		
加标回收率	(%)	/	101	97.8	/	96.5	98.5		

## 表 1-79 生活污水加标测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日~2021年4月8日

亚石採口炉	⊒.		高温高	压消解		在线紫外消解					
平行样品编号	ਹ	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3		
	1	8.63	13.4	19.9	32.1	8.60	13.8	20.0	31.7		
	2	8.49	13.2	18.8	31.9	8.41	13.7	19.4	31.3		
测定结果	3	8.28	13.7	18.5	31.5	8.51	13.4	19.3	31.1		
(mg/L)	4	8.23	12.7	18.2	32.4	8.39	13.6	19.3	30.8		
	5	8.39	13.4	19.2	31.7	8.44	14.1	18.8	31.2		
	6	7.99	13.3	19.6	32.3	8.51	14.4	19.0	31.1		
平均值(mg/I	.)	8.34	13.3	19.0	32.0	8.48	13.8	19.3	31.2		
加标量(mg/I	,)	/	6.0	12.0	24.0	/	6.0	12.0	24.0		
加标回收率(9	%)	/	90.7	97.2	100	/	97.3	98.6	96.3		
注,"/"为该部分	工山家	北土出行斗筲	•	•	•	•			•		

## 表 1-80 工业废水加标测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日~2021年4月8日

平行样品组	护卫		高温高月	玉消解		在线紫外消解					
丁1] 件面约	細亏	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品3	样品	加标样品 1	加标样品 2 加标样品			
	1	12.2	17.9	24.2	44.6	12.3	19.7	25.7	44.8		
	2	11.9	18.2	23.9	42.6	12.5	19.5	26.2	45.1		
测定结果	3	12.3	18.6	24.4	43.1	12.0	19.3	25.7	45.0		
(mg/L)	4	12.0	17.8	25.1	42.4	12.2	19.6	26.7	44.9		
	5	12.4	18.3	24.8	44.0	12.6	19.5	26.1	44.9		
	6	11.8	19.1	25.5	43.8	12.2	19.7	26.0	45.2		
平均值(m	g/L)	12.1	18.3	24.6	43.4	12.3	19.6	26.1	45.0		
加标量(m	g/L)	/	8.0	16.0	36.0	/	8.0	16.0	36.0		
加标回收率(%)		/	89.6	90.5	89.4	/	103	98.2	93.1		

## 表 1-81 当地典型工业废水加标测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021年4月7日~2021年4月8日

亚怎样日4	心旦	高温高	压消解	在	<b>E线紫外消解</b>
平行样品组	細写	样品	加标样品	样品	加标样品
	1	2.02	5.26	1.97	5.31
	2	1.90	5.43	1.67	5.48
测定结果	3	1.70	5.71	1.56	5.12
(mg/L)	4	1.83	5.63	1.83	5.84
	5	1.87	5.50	1.68	4.91
	6	2.10	5.96	1.63	5.87
平均值(m	g/L)	1.90	5.58	1.72	5.42
加标量(m	g/L)	/	4.0	/	4.0
加标回收率	(%)	/	93.9	/	94.2
注: "/" 为该语	部分无内容	<b>容或未进行计算</b> 。		·	

## 1.5 其他需要说明的问题

在海水样品验证中,因湖北省生态环境监测中心由于标准使用液配制浓度偏高,导致曲线斜率偏大,同样的信号响应值下,其对应的浓度值偏低,故海水测定值为0.050 mg/L,与其它5家验证单位的测定值偏差较大。经与项目承担单位沟通,编制组为湖北省生态环境监测中心重新采集海水样品进行验证。

## 2 方法验证数据汇总

## 2.1 校准控制指标汇总

6家实验室标准控制指标汇总如表2-1所示。

表 2-1 校准控制指标汇总表

实验		高温高压消	解		在线紫外消	解
室号	实验室空白	校准曲线	中间点浓度测定	实验室空白	校准曲线	中间点浓度测定
至与	吸光度	相关系数	值相对误差(%)	吸光度	相关系数	值相对误差(%)
1	0.0016~	0.9995~	-3.2~4.6	0.0089~	0.9998~	−5.7∼5.7
1	0.0107	0.9999	-3.2° ~4.0	0.0123	0.9999	-3.7*~3.7
2.	0.0024~	0.9997~	-5.5∼1.8	0.0053~	0.9997~	3.7~6.0
2	0.0036	0.9999	−3.3° ~1.8	0.0086	0.9999	3.7~0.0
3	0.0031~	0.9999	-4.0∼1.0	0.0041~	0.9999	0.0~2.0
3	0.0057	0.7999	4.0 ~ 1.0	0.0071	0.3999	0.0 - 2.0
4	0.0028~	0.9995~	-5.6~3.5	0.0054~	0.9999	-5.4~0.8

实验		高温高压消	í解		在线紫外消	稱
<b>安</b> 短 室号	实验室空白	校准曲线	中间点浓度测定	实验室空白	校准曲线	中间点浓度测定
至写	吸光度			吸光度	相关系数	值相对误差(%)
	0.0080	0.9999		0.0068		
-	0.0053~	0.0000	-5.5∼0.9	0.0042~	0.9999	-6.0∼1.9
3	0.9999		-3.3/~0.9	0.0072	0.9999	-0.0/ ≈ 1.9
6	0.0061~	0.9998	0.2~1.1	0.0201~	0.9998	1.3~3.0
0	0.0071	0.9998	0.2 ~ 1.1	0.0228	0.9998	1.5,~3.0

结论:6家实验室,采用高温高压消解前处理方式的实验室空白吸光度为0.0016~0.0107,校准曲线相关系数范围为0.9995~0.9999,中间点浓度测定值相对误差为-5.6%~4.6%;采用在线紫外消解前处理方式的实验室空白吸光度为0.0041~0.0228,校准曲线相关系数范围为0.9997~0.9999,中间点浓度测定值相对误差为-6.0%~6.0%。

### 2.2 方法检出限、测定下限汇总

6家实验室,采用高温高压消解和在线紫外消解两种前处理方式,方法的检出限和测定下限见表2-2。

实验室号	高温高	<b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b> <b></b>	在线紫外消解			
头狐至亏	检出限 (mg/L)	测定下限(mg/L)	检出限(mg/L)	测定下限(mg/L)		
1	0.04	0.16	0.03	0.12		
2	0.04	0.16	0.04	0.16		
3	0.05	0.20	0.05	0.20		
4	0.05	0.20	0.05	0.20		
5	0.05	0.20	0.05	0.20		
6	0.04	0.16	0.04	0.16		

表 2-2 方法检出限、测定下限汇总表(高温高压消解)

结论:6家实验室,采用高温高压消解前处理方式,当取样体积为20.00 ml时,方法的检出限为0.04 mg/L~0.05 mg/L,测定下限为0.16 mg/L~0.20 mg/L;采用在线紫外消解前处理方式,方法的检出限为0.03 mg/L~0.05 mg/L,测定下限为0.12 mg/L~0.20 mg/L。在没有离群值的情况下,选取检出限最大值为方法检出限,检出限的4倍为测定下限,故本标准的检出限为0.05 mg/L,测定下限为0.20 mg/L。

## 2.3 方法精密度数据汇总

6家实验室,分别采用高温高压消解和在线紫外消解两种前处理方式,对高、中、低3种浓度的有证标准样品以及地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水、当地典型工业废水6种实际水样进行精密度的测试,汇总数据见表2-3~表2-6。

表 2-3 精密度测试数据汇总表(有证标准样品-高温高压消解)

实验室	<b></b> 至	1	2	3	4	5	6	=	S (mg/L)	RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
203274	$\overline{x_i}$ (mg/L)	0.334	0.298	0.306	0.301	0.305	0.294					
(0.311 mg/L	$S_i$ (mg/L)	0.010	0.011	0.020	0.008	0.009	0.012	0.306	0.`014	4.7	0.03	0.05
$\pm 0.037$ mg/L)	RSD <sub>i</sub> (%)	2.8	3.8	6.5	2.7	3.1	4.1					
203272	$\bar{x}_i \text{ (mg/L)}$	2.14	2.24	2.25	2.24	2.07	2.30					
(2.22 mg/L	$S_i$ (mg/L)	0.088	0.069	0.032	0.090	0.052	0.066	2.21	0.085	3.8	0.19	0.30
$\pm 0.15~\mathrm{mg/L}$ )	RSD <sub>i</sub> (%)	4.1	3.1	1.4	4.0	2.5	2.9					
B2003346	$\overline{x_i}$ (mg/L)	4.36	4.30	4.33	4.50	4.18	4.29					
(4.40 mg/L	S <sub>i</sub> (mg/L)	0.038	0.058	0.061	0.116	0.136	0.084	4.33	0.105	2.4	0.25	0.37
$\pm 0.25$ mg/L )	RSD <sub>i</sub> (%)	0.88	1.3	1.4	2.6	3.3	2.0					

表 2-4 精密度测试数据汇总表 (有证标准样品-在线紫外消解)

实验室	절묵	1	2	3	4	5	6	=	S` (mg/L)	RSD (%)	重复性限(mg/L)	再现性限 (mg/L)
203274	$\bar{x}_i \text{ (mg/L)}$	0.328	0.323	0.303	0.340	0.281	0.321					
(0.311 mg/L	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.009	0.006	0.009	0.010	0.004	0.012	0.316	0.021	6.6	0.02	0.06
$\pm 0.037$ mg/L )	RSD <sub>i</sub> (%)	2.8	1.9	2.9	2.9	1.3	3.7					
203272	$\bar{x}_i \text{ (mg/L)}$	2.23	2.30	2.25	2.20	2.33	2.25	2.26	0.047	2.1	0.12	0.17

实验室	<b>글</b> 号	1	2	3	4	5	6	=	S` (mg/L)	RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
(2.22 mg/L	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.064	0.016	0.059	0.019	0.037	0.030					
$\pm 0.15~\mathrm{mg/L}$ )	RSD <sub>i</sub> (%)	2.9	0.71	2.6	0.85	1.6	1.3					
B2003346	$\bar{x}_i \text{ (mg/L)}$	4.60	4.47	4.57	4.48	4.28	4.33					
(4.40 mg/L	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.067	0.032	0.025	0.060	0.077	0.047	4.46	0.128	2.9	0.15	0.38
$\pm 0.25~\mathrm{mg/L})$	RSD <sub>i</sub> (%)	1.5	0.72	0.54	1.3	1.8	1.1					

# 表 2-5 精密度测试数据汇总表(实际样品-高温高压消解)

实	<b></b>	1	2	3	4	5	6	=	S` (mg/L)	RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
	$\bar{x}_i \text{ (mg/L)}$	1.68	1.67	1.80	1.45	1.68	1.67					
地表水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.048	0.072	0.038	0.021	0.031	0.037	1.66	0.114	6.9	0.12	0.34
	RSD <sub>i</sub> (%)	2.8	4.3	2.1	1.4	1.9	2.2					
	$\bar{x}_i \pmod{L}$	5.63	5.79	6.04	6.08	5.73	5.21					
地下水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.063	0.066	0.020	0.074	0.088	0.087	5.75	0.317	5.5	0.20	0.90
	RSD <sub>i</sub> (%)	1.1	1.1	0.33	1.2	1.5	1.7					
	$\bar{x}_i \pmod{L}$	0.114	0.145	0.268	0.145	0.131	0.100					
海水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.005	0.010	0.012	0.012	0.009	0.003	/	/	/	/	/
	RSD <sub>i</sub> (%)	4.0	6.6	4.3	8.4	6.8	3.0					
生活污水	$\overline{x_i}$ (mg/L)	9.02	9.00	10.0	9.47	9.17	8.34	9.17	0.551	6.0	0.48	1.61

实	<b>兴</b> 验室号	1	2	3	4	5	6	=	S` (mg/L)	RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.099	0.247	0.125	0.060	0.199	0.222					
	RSD <sub>i</sub> (%)	1.1	2.7	1.2	0.63	2.2	2.7					
	$\bar{x}_i \pmod{L}$	12.8	13.1	14.2	13.2	11.9	12.1	12.9	0.833	6.5	0.64	2.40
工业废水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.137	0.258	0.197	0.152	0.333	0.237					
	RSD <sub>i</sub> (%)	1.1	2.0	1.4	1.1	2.8	2.0					
V LL H 표리	$\overline{x_i}$ (mg/L)	5.68	2.28	15.1	9.94	9.80	1.90	/				/
当地典型	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.056	0.055	0.245	0.117	0.142	0.142		/	/	/	
工业废水	RSD <sub>i</sub> (%)	1.0	2.4	1.6	1.2	1.4	7.4					

注 1: 地表水、地下水、生活污水和工业废水采用统一实际样品,海水和当地典型工业废水采用非统一样品。

## 表 2-6 精密度测试数据汇总表 (实际样品-在线紫外消解)

实	<b>实验室号</b>	1	2	3	4	5	6	=	S` (mg/L)	RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	1.75	1.73	1.69	1.43	1.50	1.59	1.62	0.130	8.1	0.15	0.39
地表水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.018	0.015	0.008	0.008	0.040	0.125					
	RSD <sub>i</sub> (%)	1.0	0.87	0.48	0.57	2.7	7.8					
地下水	$\bar{x}_i$ (mg/L)	5.67	5.62	5.53	5.67	5.57	5.22	5.55	0.169	3.1	0.14	0.49
地下小	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.051	0.036	0.043	0.057	0.053	0.054					

注 2: "/"为该部分无内容或未进行计算。

实	验室号	1	2	3	4	5	6	=	S (mg/L)	RSD (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
	$RSD_i$ (%)	0.90	0.64	0.77	1.0	0.95	1.0					
	$\overline{x_i}$ (mg/L)	0.100	0.116	0.266	0.124	0.103	0.104					
海水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.005	0.004	0.013	0.005	0.009	0.009	/	/	/	/	/
	RSD <sub>i</sub> (%)	5.1	3.8	4.8	3.9	8.7	8.3					
	$\overline{x_i}$ (mg/L)	9.26	9.07	9.10	9.04	8.94	8.48	8.98	0.267	3.0	0.35	0.81
生活污水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.049	0.072	0.135	0.055	0.241	0.078					
	RSD <sub>i</sub> (%)	0.53	0.80	1.5	0.61	2.7	0.92					
	$\overline{x_i}$ (mg/L)	13.6	13.2	14.6	13.1	12.8	12.3					2.30
工业废水	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.103	0.175	0.547	0.147	0.122	0.219	13.3	0.784	5.9	0.75	
	RSD <sub>i</sub> (%)	0.76	1.3	3.7	1.1	1.0	1.8					
<b>水肿 亜</b>	$\overline{x_i}$ (mg/L)	5.99	2.08	15.7	9.11	10.6	1.72	/		/	/	/
当地典型	$S_i \text{ (mg/L)}$	0.138	0.021	0.179	0.055	0.105	0.150		/			
	RSD <sub>i</sub> (%)	2.3	1.0	1.1	0.60	1.0	8.7					

注 1: 地表水、地下水、生活污水和工业废水采用统一实际样品,海水和当地典型工业废水采用非统一样品。

注 2: "/"为该部分无内容或未进行计算。

### 结论:

#### (1) 高温高压消解

6家实验室分别对含总氮浓度为 0.311~mg/L、2.22~mg/L 和 4.40~mg/L 的统一有证标准样品进行了 6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为  $2.7\%\sim6.5\%$ 、 $1.4\%\sim4.1\%$  和  $0.88\%\sim3.3\%$ ;实验室间相对标准偏差分别为 4.7%、3.8%和 2.4%;重复性限分别为 0.03~mg/L、0.19~mg/L 和 0.25~mg/L;再现性限分别为 0.05~mg/L、0.30~mg/L 和 0.37~mg/L。

6 家实验室分别对总氮平均测定浓度分别为 1.66 mg/L、5.75 mg/L、9.17 mg/L 和 12.9 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水的统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~4.3%、0.33%~1.7%、0.63%~2.7%和 1.1%~2.8%;实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、5.5%、6.0%和 6.5%;重复性限分别为 0.12 mg/L、0.20 mg/L、0.48 mg/L 和 0.64 mg/L;再现性限分别为 0.34 mg/L、0.90 mg/L、1.61 mg/L 和 2.40 mg/L。

6家实验室分别对总氮测定浓度范围为  $0.100 \, \text{mg/L} \sim 0.268 \, \text{mg/L}$  和  $1.90 \, \text{mg/L} \sim 15.1 \, \text{mg/L}$  的海水和当地典型工业废水的非统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差范围分别为  $3.0\% \sim 8.4\%$  和  $1.0\% \sim 7.4\%$ 。

#### (2) 在线紫外消解

6家实验室分别对含总氮浓度为 0.311~mg/L、2.22~mg/L 和 4.40~mg/L 的统一有证标准样品进行了 6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为  $1.3\%\sim3.7\%$ 、 $0.71\%\sim2.9\%$  和  $0.54\%\sim1.8\%$ ;实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、2.1% 和 2.9%;重复性限分别为 0.02~mg/L、0.12~mg/L 和 0.15~mg/L;再现性限分别为 0.06~mg/L、0.17~mg/L 和 0.38~mg/L。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度分别为 1.62~mg/L、5.55~mg/L、8.98~mg/L 和 13.3~mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水的统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别  $0.48\%\sim7.8\%$ 、 $0.64\%\sim1.0\%$ 、 $0.53\%\sim2.7\%$ 和  $0.76\%\sim3.7\%$ ;实验室间相对标准偏差分别为 8.1%、3.1%、3.0%和 5.9%;重复性限分别为 0.15~mg/L、0.14~mg/L、0.35~mg/L 和 0.75~mg/L;再现性限分别为 0.39~mg/L、0.49~mg/L、0.81~mg/L 和 2.30~mg/L。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为 0.100 mg/L $\sim$ 0.266 mg/L 和 1.72 mg/L $\sim$ 15.7 mg/L 的 海水和当地典型工业废水的非统一实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差 范围分别为  $3.8\%\sim$ 8.7%和  $0.60\%\sim$ 8.7%。

### 2.4 方法正确度数据汇总

6家实验室分别采用高温高压消解和在线紫外消解两种前处理方式,对3种浓度的标准样品进行正确度的测试,并且对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水、当地典型工业废水6种水样不同浓度的加标样品进行正确度的测试,汇总数据见表2-7~表2-10。

表 2-7 有证标准样品测试数据汇总表(高温高压消解)

实验室号	1	2	3	4	5	6	均值(mg/L)	RE (%)	$S_{\overline{RE}}$ (%)		
203274 (0.311 mg/L ±0.037mg/L)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	0.334	0.298	0.306	0.301	0.305	0.294	0.306	-1.5	4.6	
	REi (%)	7.4	-4.2	-1.6	-3.2	-1.9	-5.5				
203272	$\overline{x_i}$ (mg/L)	2.14	2.24	2.25	2.24	2.07	2.30	2.21	-0.60	3.8	
$(2.22 \text{ mg/L} \pm 0.15 \text{ mg/L})$	REi (%)	-3.6	0.90	1.4	0.90	-6.8	3.6				
B2003346	$\bar{x}_i \text{ (mg/L)}$	4.36	4.30	4.33	4.50	4.18	4.29	4.33	-1.7	2.4	
$(4.40 \text{ mg/L} \pm 0.25 \text{ mg/L})$	REi (%)	-0.91	-2.3	-1.6	2.3	-5.0	-2.5	1.55	2.7	۷.٦	

表 2-8 有证标准样品测试数据汇总表 (在线紫外消解)

实验室号		1	2	3	4	5	6	均值(mg/L)	RE (%)	$S_{\overline{RE}}$ (%)	
203274 (0.311	$\overline{x_i}$ (mg/L)	0.328	0.323	0.303	0.340	0.281	0.321	0.316	1.6	6.7	
mg/L±0.037mg/L)	REi (%)	5.5	3.9	-2.6	9.3	-9.6	3.2				
203272	$\bar{x}_i \pmod{L}$	2.23	2.30	2.25	2.20	2.33	2.25	2.26	1.8	2.1	
$(2.22 \text{ mg/L} \pm 0.15 \text{ mg/L})$	REi(%)	0.45	3.6	1.4	-0.90	5.0	1.4	2.20	1.0	2.1	
B2003346	$\bar{x}_i \text{ (mg/L)}$	4.60	4.47	4.57	4.48	4.28	4.33	4.46	1.3	2.9	
$(4.40 \text{ mg/L} \pm 0.25 \text{ mg/L})$	REi (%)	4.5	1.6	3.9	1.8	-2.7	-1.6	10	1.5	2.7	

表 2-9 实际样品加标测试数据汇总表 (高温高压消解)

	实验室号		1	2	3	4	5	6	<b>P</b> (%)	S <sub>P</sub> (%)
luf.	加标量 1.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	116	97.0	103	95.6	105	98.7	103	7.5
地表	加标量 2.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	109	102	102	98.5	100	95.2	101	4.6
水	加标量 3.5 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	105	94.6	97.1	86.0	99.6	90.0	95.4	6.8
	加标量 3.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	105	100	103	83.7	101	91.5	97.4	8.1
地下	加标量 6.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	94.6	96.8	99.3	86.1	103	90.2	95.0	6.1
水	加标量 16.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	99.1	95.1	96.0	86.1	98.8	97.7	95.5	4.8
海	加标量 0.2 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	88.1	100	96.5	89.0	103	101	/	/
水	加标量 0.4 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	104	99.2	95.2	92.2	101	97.8	/	/
生	加标量 6.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	97.0	100	95.0	81.6	99.4	90.7	94.0	6.9
活 污	加标量 12.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	97.7	94.2	89.2	91.1	98.3	97.2	94.6	3.8
水	加标量 24.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	100	95.0	91.2	84.1	96.2	100	94.4	6.0
工	加标量 8.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	107	101	87.5	82.0	99.0	89.6	94.4	9.5
业 废	加标量 16.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	100	98.8	82.5	108	108	90.5	98.0	10.0
水	加标量 36.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	99.3	92.8	94.4	90.7	107	89.4	95.6	6.6
当地	加标量低	P <sub>i</sub> (%)	100	100	82.5	118	102	/	/	/
典型 工业	加标量中	P <sub>i</sub> (%)	90.2	99.6	87.5	106	97.0	93.9	/	/
废水	加标量高	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	100	98.8	92.5	92.5	92.2	/	/	/

注 1: 地表水、地下水、生活污水和工业废水采用统一实际样品,海水和当地典型工业废水采用非统一实际样品。

注 2: "/"为该部分无内容或未进行计算。

表 2-10 实际样品加标测试数据汇总表 (在线紫外消解)

								l		
	实验室号		1	2	3	4	5	6	<del>P</del> (%)	S <sub>P</sub> (%)
D.L.	加标量 1.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	99.1	100	93.0	106	94.3	81.6	95.7	8.3
地表	加标量 2.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	87.8	102	106	95.1	96.6	113	100	8.7
水	加标量 3.5 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	107	103	102	103	104	93.7	102	4.5
	加标量 3.0 mg/L	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	85.9	102	104	88.7	98.6	101	96.7	7.5
地 下	加标量 6.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	87.8	99.7	97.8	102	101	99.1	97.9	5.2
水	加标量 16.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	100	98.0	100	107	92.4	89.4	97.8	6.2
海	加标量 0.2 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	93.5	96.0	104	95.5	98.4	965	/	/
水	加标量 0.4 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	94.3	101	104	109	99.8	98.5	/	/
生	加标量 6.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	85.2	93.8	115	88.9	103	97.3	97.2	10.7
五 活 污	加标量 12.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	83.8	94.4	108	95.1	99.1	98.6	96.5	7.9
水	加标量 24.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	110	102	108	89.5	92.8	96.3	99.8	8.3
工	加标量 8.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	88.2	98.8	81.2	81.2	99.7	103	92.0	9.7
业废	加标量 16.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	97.6	96.2	91.9	102	102	98.2	98.0	3.8
水	加标量 36.0 mg/L	P <sub>i</sub> (%)	113	97.8	107	86.1	92.5	93.1	98.2	10.0
当地	加标量低	P <sub>i</sub> (%)	82.0	99.0	83.8	93.9	102	/	/	/
典型工业	加标量中	P <sub>i</sub> (%)	115	102	88.8	99.0	99.8	94.2	/	/
废水	加标量高	<i>P<sub>i</sub></i> (%)	107	103	99.2	90.9	97.1	/	/	/

注 1: 地表水、地下水、生活污水和工业废水采用统一实际样品,海水和当地典型工业废水采用非统一实际样品。

注 2: "/"为该部分无内容或未进行计算。

### 结论:

#### (1) 高温高压消解

6 家实验室分别对含总氮浓度为 0.311~mg/L、2.22~mg/L 和 4.40~mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定,相对误差分别为 $-5.5\%\sim7.4\%$ 、 $-6.8\%\sim3.6\%$ 和 $-5.0\%\sim2.3\%$ ;相对误差最终值分别为 $-1.5\%\pm9.2\%$ 、 $-0.60\%\pm7.6\%$ 和 $-1.7\%\pm4.8\%$ 。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.66 mg/L,加标浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L 和 3.5 mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 95.6%  $\sim$   $116\%、95.2% \sim 109\%$  和  $86.0\% \sim 105\%$ ;加标回收率最终值分别为  $103\% \pm 15.0\%$ 、 $101\% \pm 9.2\%$  和  $95.4\% \pm 13.6\%$ 。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 5.75 mg/L,加标浓度为 3.0 mg/L、6.0 mg/L 和 16.0 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 83.7%~105%、86.1%~103%和 86.1%~99.1%;加标回收率最终值分别为 97.4%±16.2%、95.0%±12.2%和 95.5%±9.6%。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 9.17 mg/L,加标浓度为 6.0 mg/L、12.0 mg/L 和 24.0 mg/L 的生活污水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 81.6%~ 100%、89.2%~98.3%和 84.1%~100%;加标回收率最终值分别为 94.0%±13.8%、94.6% ±7.6%和 94.4%±12.0%。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 12.9 mg/L,加标浓度为 8.0 mg/L、16.0 mg/L 和 36.0 mg/L 的工业废水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 82.0%~ 107%、82.5%~108%和 89.4~107%;加标回收率最终值分别为 94.4%±19.0%、98.0%± 20.0%和 95.6%±13.2%。

6家实验室分别对总氮测定浓度范围为  $0.100~\text{mg/L}\sim0.268~\text{mg/L}$ ,加标浓度为 0.2~mg/L 和 0.4~mg/L 的海水非统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率范围分别为  $88.1\%\sim103\%$ 和  $92.2\%\sim104\%$ 。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为  $1.90~\text{mg/L}\sim15.1~\text{mg/L}$ ,加标浓度范围为  $1.0~\text{mg/L}\sim36.0~\text{mg/L}$  的当地典型工业废水非统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率范围分别为  $82.5\%\sim118\%$ 。

### (2) 在线紫外消解

6 家实验室分别对含总氮浓度为 0.311 mg/L、2.22 mg/L 和 4.40 mg/L 的统一有证标准样品进行 6 次重复测定,相对误差分别为 $-9.6\%\sim9.3\%$ 、 $0.90\%\sim5.0\%和-2.7\%\sim4.5\%$ ;相对误差最终值分别为  $1.6\%\pm13.4\%$ 、 $1.8\%\pm4.2\%$ 和  $1.3\%\pm5.8\%$ 。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.62 mg/L,加标浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L 和 3.5 mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为  $81.6\% \sim 106\%$ 、 $87.8\% \sim 113\%$ 和  $93.7\% \sim 107\%$ ;加标回收率最终值分别为  $95.7\% \pm 16.6\%$ 、 $100\% \pm 17.4\%$ 和  $102\% \pm 9.0\%$ 。

6 家实验室分别对总氮平均测定浓度为 5.55 mg/L,加标浓度为 3.0 mg/L、6.0 mg/L 和 16.0 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率分别为 85.9%~ 104%、87.8%~102%和 89.4%~107%;加标回收率最终值分别为 96.7%  $\pm 15.0\%$ 、97.9%  $\pm$ 

10.4%和 97.8% ±12.4%。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 8.98 mg/L,加标浓度为 6.0 mg/L、12.0 mg/L 和 24.0 mg/L 的生活污水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 85.2%~ 115%、83.8%~108%和 89.5%~110%;加标回收率最终值分别为 97.2% ±21.4%、96.5% ± 15.8%和 99.8% ±16.6%。

6家实验室分别对总氮平均测定浓度为 13.3 mg/L,加标浓度为 8.0 mg/L、16.0 mg/L 和 36.0 mg/L 的工业废水统一实际样品进行了 6次加标分析测定,加标回收率分别为 81.2%~ 103%、91.9%~102%和 86.1%~113%;加标回收率最终值分别为 92.0%  $\pm$  19.4%、98.0%  $\pm$  7.6%和 98.2%  $\pm$  20.0%。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为  $0.100 \text{ mg/L} \sim 0.266 \text{ mg/L}$ ,加标浓度为 0.2 mg/L 和 0.4 mg/L 的海水非统一实际样品进行了 6 次加标分析测定,加标回收率范围分别为  $93.5\% \sim 104\%$  和  $94.3\% \sim 109\%$ 。

6 家实验室分别对总氮测定浓度范围为  $1.72~\text{mg/L}\sim15.7~\text{mg/L}$ ,加标浓度范围为  $1.0~\text{mg/L}\sim36.0~\text{mg/L}$  的当地典型工业废水非统一实际样品进行了 6~次加标分析测定,加标回收率范围分别为  $82.0\%\sim115\%$ 。

#### 3 方法验证结论

- (1)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) 6家实验室验证结果表明,两种前处理方式的总氮的方法检出限均为0.05 mg/L,测定下限为0.20 mg/L。满足目前我国各类环境质量标准和排放标准中,总氮最低的标准限值为0.2 mg/L(来源于《地表水质量标准》(GB 3838-2002)中的一类水质限值)。所以本标准检出限满足生态环境管理的需求。
- (3)6家实验室分别采用高温高压消解和在线紫外消解,对统一有证标准样品、地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水和当地典型工业废水进行了精密度和正确度验证,验证结果表明,本方法具有良好的精密度和正确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。