

附件3

《水质 总氮的测定 变色酸-便携式光度法
(征求意见稿)》编制说明

《水质 总氮的测定 变色酸-便携式光度法》标准编制组

二〇二五年八月

项目名称：水质 总氮的测定 变色酸-便携式分光光度法

项目统一编号：997.2-4

项目承担单位：天津市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、清华大学

编制组主要成员：王琳、张亚尼、周小红、于晓青、郭晶晶、车轩、刘振羽、刘雯

中国环境监测总站技术管理负责人：杨依然

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制定的必要性分析.....	4
2.1 总氮的环境危害.....	4
2.2 相关生态环境质量标准和排放标准的需要.....	4
2.3 相关法律法规要求.....	10
2.4 现场快速检测技术发展的需要.....	11
2.5 应急监测和环境管理工作的需要.....	11
3 国内外相关标准分析方法研究.....	11
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	12
3.2 国内相关分析方法研究.....	15
3.3 文献资料研究.....	22
3.4 与本标准的关系.....	23
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	24
4.1 标准制订的基本原则.....	24
4.2 标准制定的技术路线.....	25
5 方法研究报告.....	26
5.1 方法研究的目标.....	26
5.2 方法原理.....	27
5.3 试剂和材料.....	27
5.4 仪器和设备.....	30
5.5 样品.....	31
5.6 分析步骤.....	40
5.7 实验室内方法特性指标确认.....	46
5.8 结果计算与表示.....	55
6 方法比对.....	55
7 方法验证.....	57
7.1 方法验证方案.....	57
7.2 方法验证过程及结论.....	60
8 标准实施建议.....	63
9 专家文审修改意见说明.....	63
10 参考文献.....	68
附件一 方法验证报告.....	69

《水质 总氮的测定 变色酸-便携式光度法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原环境保护部办公厅下发的《关于开展 2007 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2007〕544 号），《水质 优先物应急监测方法 便携式分光光度法（COD、TOC、总磷、总氮、铅、砷、铝、硼、溴、钾、锌、钴、铬、硫化物、挥发酚等）》标准制定任务的承担单位为河北省生态环境监测中心，项目统一编号为：997.2。2025 年 3 月，生态环境部生态环境监测司下达《关于同意调整生态环境监测标准编制单位和负责人的函》（环测便函〔2025〕29 号），将该项目的承担单位变更为天津市生态环境监测中心和河北省生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2007 年原河北省环境监测中心站接到任务通知后，成立了标准编制组，完成了任务书和合同的填报。编制组成员开展了相关资料和标准的调查工作，包括国内外相关分析方法的调研，查阅相关分析方法文献以及国内外相关的环境质量标准及污染物排放标准。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上，结合实际工作中遇到的问题 and 总结的相关经验，制定了工作方案，开展了方法条件试验。同时，编写了开题报告和标准草案。

1.2.2 开题论证

2010 年 10 月 18 日，原环境保护部科技标准司组织在北京召开项目开题论证会，编制组汇报了标准编制工作情况，与会专家形成以下具体修改意见和建议：按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）和《国家污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；将标准名称改为《水质 应急监测 便携式分光光度法》，适用于 COD、总磷、总氮、氨氮、氰化物、硫化物、挥发酚、铅、砷、镍、锌、钴、六价铬的定量、半定量检测；经过进一步调研后，如果条件允许，适当增加目标污染物的监测种类；进一步进行方法的“干扰和消除”方面的研究；考虑应急监测的实际情况，确定方法的定量范围；针对国家有证标准物质及不同浓度，几种有代表性的试剂样品，采用该方法进行国内外同类仪器的比对实验，与国家标准方法进行比对实验。

1.2.3 技术研讨

2020 年 5 月 29 日，召开专家研讨会，编制组汇报了标准编制工作情况，专家组听取了标准编制组关于标准编制情况的汇报，经质询、讨论，形成会议纪要，其中修改意见和

建议如下：进一步完善标准文本和编制说明，做好目前国内外市场相关仪器的调研工作，建议该方法为便携式光度法的通用要求；考虑应急检测的实际情况以及便携式光度法仪器现场检测条件的局限性，建议进一步明确该标准方法的定性、半定量适用范围；开题报告中《水质 应急监测 便携式分光光度法》中适用于 COD、总磷、总氮、氨氮、氰化物、硫化物、挥发酚、铅、砷、镍、锌、钴、六价铬项目，鉴于光度法适用范围广、监测项目多，但按照一个标准文本的模式编写所有参数内容会非常繁杂，且与标准编制要求不相符，尤其是容易让标准使用者在使用过程中混淆其中的内容，不利于标准的推广使用，建议根据实际应用情况选择几个有代表性的不同种类的项目，每个项目单独编制标准方法并予以验证；按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

2020年10月25日，召开专家研讨会，编制组汇报了标准编制工作情况，专家组听取了标准编制组关于标准编制情况的汇报，经质询、讨论，形成会议纪要，其中修改意见和建议如下：进一步完善和细化验证方案；做好国内市场相关仪器的调研。验证时选择有代表性的验证单位，并使用市场主流的仪器设备；鉴于光度法适用范围广、监测项目多，建议优先选择 COD_{Cr}、总磷、总氮、氨氮、六价铬等项目单独编制标准方法，进行验证；按照 HJ 168 和 HJ 565 的要求开展实验、验证和标准文本的编制工作。

1.2.4 结题论证会

2020年10月28日，参加生态环境部法规与标准司和生态环境监测司主持的国家环境保护标准结题论证会，与会专家组听取了标准主编单位关于标准编制情况与工作进展、标准编制思路、标准开展建议等汇报，经质询、讨论，形成如下意见：标准编制单位已开展部分实验室内研究，并初步筛选验证单位，编制单位愿意继续承担并承诺按时完成；根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》第二十四条有关规定，专家建议该标准制修订计划继续执行。

结题论证会后，河北省生态环境监测中心充分考虑2次研讨会和结题论证会专家组意见，经评估难以独立完成5项标准编制任务，与天津市生态环境监测中心协商，后续总氮和总磷等2项方法研究工作主要由天津市生态环境监测中心承担。

1.2.5 查询国内外相关标准和文献资料

2020年11月，天津市生态环境监测中心成立标准编制组，根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，并根据国内相关质量标准，对目前水质总氮测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴的基础上，对样品采集、前处理、比色等测定过程进行了初步的研究和探讨，拟定标准方法制定的基本原则和技术路线。

1.2.6 编写开题论证报告和标准文本草案

2020年12月，标准编制组根据拟定的技术路线，进行了方法现状、仪器现状以及应急监测需求调研，在实验室内对不同商品化设备的应用开展了校准、样品预处理、样品测

试、试剂质量检查、不同类型实际样品测试等比对试验，在此基础上编写了开题论证报告及标准文本草案。

1.2.7 召开开题论证会

2023年9月13日，由生态环境部生态环境监测司组织专家召开了线上开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家委员会通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：进一步完善适用范围、试剂包的核查、检出限的确定、质量控制要求、现场实验用水、干扰和消除等内容。会后，标准编制组根据意见进一步完善了工作方案和技术路线。

1.2.8 组织方法验证

2024年10月~2025年1月组织了6家实验室进行方法验证工作。2025年2月，标准编制组进行了各实验室数据的汇总和整理工作，并编写完成了方法验证报告。

1.2.9 编写标准征求意见稿和编制说明

2025年2月~3月，标准编制组根据方法验证的结果编写《水质 总氮的测定 变色酸-便携式光度法》征求意见稿标准文本和编制说明。

1.2.10 标准征求意见稿技术审查会前审查与函审

2025年3月，编制单位将标准征求意见稿提交生态环境部环境标准研究所审查。

2025年4月，生态环境部环境标准研究所开展标准征求意见稿专家函审。

2025年5月，编制单位针对专家函审意见，修改完善标准征求意见稿及编制说明。

1.2.11 召开征求意见稿技术审查会

2025年8月，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会（视频会）。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，形成以下审查意见：

（1）标准文本修改完善适用范围，补充完善质量保证质量控制和注意事项相关内容；

（2）编制说明中完善干扰和消除的试验数据，补充说明适用范围的确定依据，明确使用预制试剂的使用条件和控制要求；

（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据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。

1.2.12 召开征求意见稿专家研讨会

2025年9月，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿专家研讨会（视频会）。专家组听取了标准编制组对标准文本和编制说明的内容介绍，对标准文本的适用范围进行质询、讨论，形成以下意见：

(1) 建议将标准文本适用范围第二款“本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中总氮的应急监测、污染溯源排查监测、水质趋势调查监测等工作的现场测定”修改为“本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中总氮的应急监测、监督监测、自行监测等工作的现场测定”；

(2) 在标准文本中增加“其中作为行政处罚依据的，应同步留样”的相关表述。

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

1.2.13 召开针对便携标准的司务会

2025年12月，监测司召开了便携式标准的司务会，将本便携系列的标准适用范围增加下列表述：适用于污染溯源排查、水质趋势调查、污染物排放达标或超标的初步判定等的现场测定。

2 标准制定的必要性分析

2.1 总氮的环境危害

总氮（Total Nitrogen, TN）是指水体中所有含氮化合物中的氮含量，即有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的总量。总氮是《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中针对湖库水的一项重要指标，水体中含氮量的增加将导致水体质量下降，总氮主要反映了水体受污染的程度。

目前，越来越多的湖库水被用作饮用水源或备用水源、测定各种形态的含氮化合物，有助于评价水体被污染和自净的状况，它也是水体富营养化程度的重要指标之一。水体富营养化是指在人类活动的影响下，生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体，引起藻类及其他浮游生物迅速繁殖，水体溶解氧量下降，水质恶化，鱼类及其他生物大量死亡的现象。水体富营养化的产生原因主要包括：农田化肥、牲畜粪便、污水灌溉、城镇地表径流、矿区地表径流、大气沉降和水体人工养殖等^[1]。

2.2 相关生态环境质量标准和排放标准的需要

2.2.1 国内生态环境质量标准和污染物排放标准

总氮是地表水水质评价的基本项目，在《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）规定了地表水的标准限值，在《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中规定了污水处理厂生活污水的排放限值。总氮也是工业废水排放基本控制项目之一，如在化学合成类工业、焦化、化肥（氮肥）、制药工业、电镀工业、造纸工业、金属制造业等中都规定了总氮的排放限值。因此，总氮指标的监控，在生态环境质量和污染物控制中十分重要，生态环境质量标准和污染物排放标准中总氮的浓度限值及推荐的检测方法见表1。

表 1 国内相关生态环境标准中涉及总氮指标情况

序号	标准号	标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
1	GB 3838-2002	地表水环境质量标准	2.0/1.5/1.0/0.5/0.2	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
2	GB 18918-2002 及其修改单	城镇污水处理厂污染物排放标准	20/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
3	GB 18486-2001	污水海洋处理装置工程污染控制标准	40	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
4	GB/T 18921-2019	城市污水再生利用 景观环境用水水质	15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
5	GB 3544-2008	制浆造纸工业水污染物排放标准	18/15/10	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
6	GB 16889-2024	生活垃圾填埋场污染控制标准	40/20/70	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
7	GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	30/20/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
8	GB 21901-2008	羽绒工业水污染物排放标准	20/16/10	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
9	GB 21902-2008	合成革与人造革工业污染物排放标准	30/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
10	GB 21903-2008	发酵类制药工业水污染物排放标准	100/70/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
11	GB 21904-2008	化学合成类制药工业水污染物排放标准	50/35/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
12	GB 21905-2008	提取类制药工业水污染物排放标准	40/30/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
13	GB 21906-2008	中药类制药工业水污染物排放标准	30/20/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

序号	标准号	标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
14	GB 21907-2008	生物工程类制药工业水污染物排放标准	50/30/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
15	GB 21908-2008	混装制剂类制药工业水污染物排放标准	30/20/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
16	GB 21909-2008 及其修改单	制糖工业水污染物排放标准	20/15/8	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
17	GB 18486-2001	污水海洋处置工程污染控制标准	40	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
18	GB 3552-2018	船舶水污染物排放控制标准	20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
19	GB 21523-2024	杂环类农药工业水污染物排放标准	10	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
20	GB/T 31962-2015	污水排入城镇下水道水质标准	70/70/45	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
21	GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
22	GB 31573-2015 及其修改单	无机化学工业污染物排放标准	15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法

序号	标准号	标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
23	GB 31572-2015 及其修改单	合成树脂工业污染物排放标准	60/30	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
24	GB 31571-2015 及其修改单	石油化学工业污染物排放标准	40	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
25	GB 31570-2015 及其修改单	石油炼制工业污染物排放标准	40	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
26	GB 30770-2014 及其修改单	锡、锑、汞工业污染物排放标准	40/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
27	GB 30486-2013	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	140/50	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
28	GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准	40/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
29	GB 28938-2012	麻纺工业水污染物排放标准	30/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ 667-2013 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法

序号	标准号	标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
				HJ 668-2013 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
30	GB 16171-2012 及其修改单	炼焦化学工业污染物排放标准	20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
31	GB 19430-2013 及其修改单	柠檬酸工业水污染物排放标准	25/80	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
32	GB 25461-2010 及其修改单	淀粉工业水污染物排放标准	40/55 30/55	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
33	GB 25462-2010 及其修改单	酵母工业水污染物排放标准	25/40 20/40	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
34	GB 25463-2010	油墨工业水污染物排放标准	50/30/50 30/20/50	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
35	GB 25465-2010 及其修改单	铝工业污染物排放标准	20/30/15 30/10/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
36	GB 25466-2010 及其修改单	铅、锌工业污染物排放标准	20/30 15/30 10/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
37	GB 25467-2010 及其修改单	铜、镍、钴工业污染物排放标准	20/40 15/40 10/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
38	GB 25468-2010 及其修改单	镁、钛工业污染物排放标准	20/40 15/40 15/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
39	GB 26131-2010	硝酸工业污染物排放标准	50/70 30/70 20/30	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
40	GB 26132-2010 及其修改单	硫酸工业水污染物排放标准	20/40 15/40	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

序号	标准号	标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
			10/15	
41	GB 26452-2011 及其修改单	钒工业污染物排放标准	40/60 20/60 15/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
42	GB 26877-2011	汽车维修业水污染物排放标准	25/30 20/30 15/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
43	GB 27631-2011 及其修改单	发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准	25/50 20/50 15/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
44	GB 27632-2011	橡胶制品工业污染物排放标准	15/20/40 10/15/40 10/10/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
45	GB 28661-2012	铁矿采选工业污染物排放标准	15/15/15/25/40	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
46	GB 28666-2012	铁合金工业污染物排放标准	20/25 20/25 15/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
47	GB 28936-2012	缫丝工业水污染物排放标准	30/50 20/50 8/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
48	GB 28937-2012	毛纺工业水污染物排放标准	20/40 15/20	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ 199-2023 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
49	GB 28938-2012	麻纺工业水污染物排放标准	20/30 15/30 10/15	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

2.2.2 其他国家和地区排放标准限值

通过检索美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）及国际标准化组织（ISO）相关标准，检索到关于水和废水中总氮的环境质量标准 and 排放控制标准见表 2。

表 2 国外总氮排放标准限值

序号	国家	标准名称及编号	限值/（mg/L）
1	美国	加利福尼亚州污水排放标准 California Code of Regulations, Title 23, Division 3, Chapter 2, Article 4, Section 402	10
2	德国	德国农村污水排放标准 DIN 4261-1	18（人口规模>1000000 人）
3	日本	农村分散生活污水排放标准 JIS B 8821	25
4	欧盟	欧盟城镇污水指令 (Council Directive 91/271/EEC)The Urban Waste Water Treatment Directive (UWWTD)	15
5	以色列	污水卫生附加标准 SI 4298	25（无限制灌溉）；10（河流）
6	新加坡	污染控制排放规定 Cap 94A	2.0（生活污水）；1.206（临时污水排放限制）；0.835（永久污水处理厂）
7	泰国	泰国废水排放标准 TIS 2235-2552	10
8	阿联酋	阿联酋城市污水处理厂排放标准 (Directive 91/271/EEC) Requirements for discharge from urban wastewater treatment plants	2

国外也将总氮作为重点关注的污染指标之一，因此研究总氮的分析方法，优化和改进测定过程，提高准确度和时效性是非常有必要的，能更好的服务管理。

2.3 相关法律法规要求

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国水污染防治法》第二十五条规定“国家建立水环境质量监测和水污染物排放监测制度。国务院环境保护主管部门负责制定水环境监测规范，统一发布国家水环境状况信息，会同国务院水行政等部门组织监测网络，统一规划国家水环境质量监测站（点）的设置”。

因此，为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中总氮的测定方法，有必要开展水中总氮的变色酸-便携式光度法标准制订。

2.4 现场快速检测技术发展的需要

90年代以来,现场水质分析仪器在国外普遍应用,以简单、快捷、准确、方便、适用性强、易于普及的技术特性广泛应用于水质污染物的日常环境现场检测、突发水污染事故的现场应急检测、卫生防疫、工农业用水及排水等水质的现场检测^[2]。尤其在偏远地区或应急监测中,便携分光光度计(多参数水质速测仪)具有更加明显的技术优势。到目前为止,有超过100种污染物能够利用便携式分光光度法实现现场快速检测^[3]。其中,尤其以环境检测所关注的污染物,诸如COD、总磷、总氮、六价铬、硫化物、挥发酚、铁、锰等的应用更为突出。另一方面,便携式分光光度计虽然是基于传统分光光度法,但由于现场实验条件和实际水样基质干扰的不确定性,不能保证测定结果的准确性和精密度,此类方法的各项特性指标与实验室方法存在一定差距。随着仪器设备不断研发和改进,近年来国内外便携分光光度计(多参数水质速测仪)产品种类不断增加,大部分仪器设备的性能稳定,能够满足管理需求。目前,由于我国标准方法体系中缺少水质便携式分光光度法的标准和关于便携式分光光度计的产品技术要求,水质便携式分光光度法的应用在很大程度上受到制约,缺乏为突发性污染事故、环境监察现场执法、污染调查提供正确判断的理论依据,阻碍了该技术在水质检测中的应用。

因此,应尽快加强相关标准研究和制定,规范统一水质便携式分光光度法标准,提高水质现场检测的能力和效率,为水环境管理和决策提供及时有效的技术支撑。

2.5 应急监测和环境管理工作的需要

在生态环境监测和环境调查中,特别是在突发环境事件应急监测中,必须以快速获取污染物浓度及其动态变化信息为工作原则,完成污染态势初步判别和跟踪监测。常规分光光度法有着检测成本低、线性范围广、操作简便、仪器价廉、响应快、灵敏度高、选择性好等优点,但是由于仪器体积过大,携带不便,不宜现场作业,时效性差。而便携式分光光度仪具有体积小、重量轻、无需外接电源并配有成套预制试剂、适于现场测定等特点,广泛应用于不同的水环境现场测定及突发性污染事故中,如预警预报水质污染事故、解决跨行政区域的水污染事故纠纷、环保监察现场执法,监督总量控制制度落实情况、达标排放情况等。为环境管理决策提供数据支撑。

3 国内外相关标准分析方法研究

国内外分析方法按分析技术类型分主要有两种:燃烧法和分光光度法。其中分光光度法按原理分为过硫酸钾氧化消解-铜镉还原法和变色酸法。具体见表3。

表 3 总氮测定分析方法比较

方法名称	方法原理	测定波长	缺点
燃烧法	将样品中的游离氨、铵离子、亚硝酸盐、硝酸盐和有机氮在氧化条件下转化为二氧化氮，利用仪器检测其发光强度。	——	适用于含氮量较高的样品，测定低浓度样品时，灵敏度欠佳。
过硫酸钾氧化消解-铜镉还原分光光度法	测试样品中的氨、亚硝酸盐和许多有机含氮化合物经高压消解被碱性过硫酸钾氧化成硝酸盐，经铜镉粒还原成亚硝酸盐，与 4-氨基苯磺胺和盐酸萘乙二胺显色，反应产物在波长 540 nm 处有特征吸收。	540nm	镉柱效率会逐渐下降，高浓度有机物或悬浮物易堵塞柱床，重金属可能干扰显色。方法灵敏度高，适用于低浓度，但镉柱维护较复杂。
变色酸分光光度法	高温下，碱性过硫酸钾使样品中的含氮化合物转化为硝酸盐，硝酸盐在强酸性条件下与变色酸反应生成黄色络合物，反应产物在波长 410 nm±10 nm 处有特征吸收	410 nm~420 nm	——

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外测定总氮的方法分为分光法和燃烧法，其中分光法原理大多为过硫酸钾氧化消解-铜镉还原法，但在适用水质类型、测量范围等方面存在细微差别^[4-6]。具体情况见表 4。

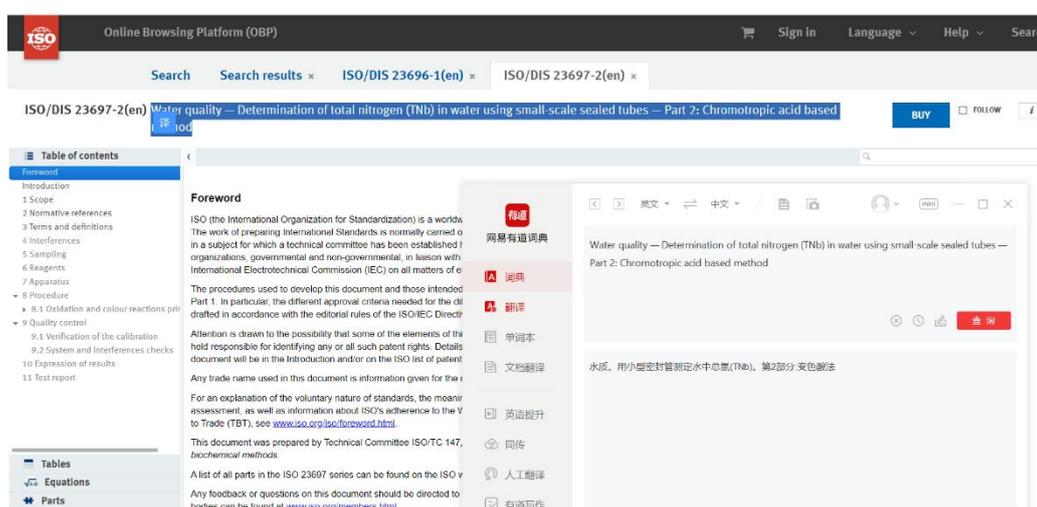
表 4 国外水质总氮测定标准分析方法

组织	标准编号	标准名称	分析方法	适用范围	使用分析仪器	性能特点
ISO	ISO 11905-1:1997 (E)	水质 氮的测定 第 1 部分：过硫酸盐消解法	可见光分光光度法	淡水、海水、饮用水、地表水和处理过的污水	可见分光光度计	测定范围：0.02 mg/L~5 mg/L
	ISO/TR 11905-2:1997 (E)	水质 氮的测定 第 2 部分：燃烧并氧化生成二氧化氮后用化学发光法测定化合氮	高温燃烧-化学发光检测法	天然湖泊、海水、饮用水、地表水、废水和处理过的污水	燃烧法分析仪	测定范围：0.5 mg/L~200 mg/L
EPA	美国 EPA 方法中，没有单独的总氮测定方法，而是测定亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和凯氏氮，总氮为三者之和。					
ASTM	ASTM D 5176-91	热解和化学发光检测测定水中总化学结合氮的标准试验方法	高温燃烧-化学发光检测法	废水和其他一些水体	燃烧法分析仪	测定范围在 0.5 mg/L~1000 mg/L
JIS	JIS K 0102-1998 45.2	水质 总氮的测定	紫外吸光光度法	废水	紫外-可见分光光度计	测定吸光值的波长仅为 220 nm，而且方法中对所需主要试剂包括过硫酸钾和氢氧化钠做出了明确的规定。

国际标准 ISO 11905-1:1997(E)采用过硫酸钾氧化消解-铜镉还原法测定水中氮，适用范围包括淡水、海水、饮用水、地表水和处理过的污水。测定过程：水样经高压消解，其中的氨、亚硝酸盐和有机含氮化合物被碱性过硫酸钾氧化成硝酸盐，再通过含镀铜镉粒的螺旋管，将硝酸盐还原成亚硝酸盐后与 4-氨基苯磺胺和盐酸萘乙二胺显色，在 540 nm 处比色。当取样体积为 50 ml 时，方法的测定范围为 0.02 mg/L~5 mg/L。

国际标准 ISO/TR 11905-2:1997(E)采用高温燃烧-化学发光检测法测定水中氮，适用范围包括天然湖泊、海水、饮用水、地表水、废水和处理过的污水。测定过程：将水中的游离氨、铵离子、亚硝酸盐、硝酸盐和有机氮在氧化条件下转化为二氧化氮，利用仪器检测其发光强度，发光强度与氮含量成正比。方法的测定范围为 0.5 mg/L~200 mg/L。

国际标准 ISO/DIS 23697-2 (en) 采用变色酸法测定水中氮，但目前该标准处于国际标准草案（投票）阶段，无法下载标准全文。



Project stages and associated documents

Project stage	Associated document	
	Name	Abbreviation
Preliminary stage	Preliminary work item	PWI
Proposal stage	New work item proposal	NP
Preparatory stage	Working draft(s)	WD
Committee stage	Committee draft(s)	CD
Enquiry stage	Enquiry draft: Draft International Standard in ISO, committee draft for vote in IEC.	ISO/DIS, IEC/CDV
Approval stage	final draft International Standard	FDIS
Publication stage	International Standard	ISO, IEC or ISO/IEC

初始工作项目
新工作项目提案（投票）6个国家
工作组草案
委员会草案
国际标准草案（投票）
最终国际标准草案
国际标准

美国 ASTM D 5176-91 方法采用高温燃烧-化学发光检测法测定水中氮。适用范围包括废水等。测定范围为 0.5 mg/L~1000 mg/L。

日本 JIS K 0102-1998 45.2 紫外吸光光度法适用于检测废水中的总氮，方法原理和操作步骤与我国 HJ 636-2012 有很多相似之处，测定范围为 5 μg ~10 μg 。不同之处在于，日本方法关于样品和试剂的取用量体积较大，测定吸光值的波长为 220 nm。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法特点及应用情况

我国目前主要的水质总氮的分析方法主要有，《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)、《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)、《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 气相分子吸收光谱法》(HJ 199-2023)、《海洋监测技术规程：第 1 部分 海水 12 总氮的测定 流动分析法》(HY/T 147.1-2013)。其中，HJ 636-2012 为手工分光光度法、HJ 667-2013、HJ 668-2013 为连续流动/流动注射分光光度法、HJ 199-2023 气相分子吸收光谱法三种^[7-10]。具体情况见表 5。

表 5 国内水质总氮测定标准分析方法

序号	标准编号	标准名称	分析方法	适用范围	使用分析仪器	性能特点
1	HJ 636-2012	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水的测定	紫外-可见分光光度计	当样品量为 10 ml 时，方法测定下限为 0.05 mg/L；测定上限为 7 mg/L。
2	HJ 667-2013	水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法	盐酸萘乙二胺分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水的测定	连续流动分析仪	当光程为 30 mm 时，方法测定下限为 0.16 mg/L；测定上限为 10 mg/L。
3	HJ 668-2013	水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法	盐酸萘乙二胺分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水的测定	流动注射分析仪	当光程为 10 mm 时，方法测定下限为 0.16 mg/L；测定上限为 10 mg/L。
4	HJ 199-2023	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	气相分子吸收光谱法	地表水、湖泊、水库、江河水	气相分子吸收光谱仪	方法测定下限为 0.01 mg/L；测定上限为 10 mg/L。
5	HY/T 147.1-2013	海洋监测技术规程：第 1 部分 海水 12 总氮的测定 流动分析法	流动分析法	近岸海水、河口水、入海排污口	连续流动分析仪	方法检出限为 0.02mg/L。

3.2.2 便携式总氮分析仪设备及配套试剂情况

目前市场上的便携式方光光度计有很多，但测定总氮所采用的分析方法原理绝大多数为过硫酸钾消解-变色酸法。该方法的检出限适用于我国的生态环境质量标准和排放标准。在硬件配置上，主要区别是分光系统，包括光栅分光和滤光片分光两种。在进行总氮分析时，变色酸法测量总氮的最佳分析波长是 $410 \pm 10\text{nm}$ 。对于采用光栅分光的便携光度计，如 DR1900, SH-800A 等，可直接选取最佳波长 ($410 \pm 10\text{nm}$) 进行总氮的分析。市面上大部分便携光度计采用滤光片进行分析，分析的灵敏度会有所降低。各种仪器主要性能指标情况见表 6。

便携光度计的体积和重量都比较小，供电方式有多种，电源一般使用碱性电池或可充电锂电池，也可以使用外部电源供电。各种便携分光光度计要求的工作条件很宽泛，环境温度一般为 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，普遍满足现场监测工作的需要。为了适应一些比较严酷的工作环境，多数进口品牌仪器和少数国产仪器还具有一定的防尘防水等级。便携式的快速监测仪器多用于应急监测，平时应用较少，在日常对仪器进行维护和保养以确保在突发污染事故时能保持良好状态。

目前市场上配套总氮测试的消解器一般以小型加热器为主，这种小型加热消解器常以铝块为加热体，加热孔均匀分布。孔径 $13\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ ，孔深 $50\text{ mm} \sim 100\text{ mm}$ ，设定的加热温度即为消解反应温度。盛有预制试剂的密封管一部分插入消解器的加热孔中，密封管底部应能保持恒定温度加热，密封管上部高出加热孔，在空气的自然冷却下使管口顶部降到 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，这种温度的差异可以确保密封管中的反应液体在恒温下处于微沸腾回流状态。当前国内外市场上部分消解器性能参数见表 7。

国标测量总氮的方法有紫外分光光度法、流动分析法和气相分子吸收光谱法，其中，流动分析法由于管路众多，操作复杂，在应急等现场工作中，操作难度大，人员要求较高；气相分子吸收光谱法对光源稳定性要求较高，在较为恶劣的现场环境下有一定的局限性；实验室最常用的紫外分光光度法，其在测定总氮时需在 220 nm 和 275 nm 两个波长下测定，目前市面上的便携式紫外分光光度计多为单波长，且无预设总氮程序，没有相应的消解模块，给现场测定总氮带来很多不便。

经调研，国内外的便携式总氮分析方法都是基于过硫酸钾消解-变色酸法。基本原理是，样品在一定温度经过硫酸钾消解，水样中有机形态和无机形态的氮转化为硝酸盐。硝酸盐在强酸条件下与变色酸发生反应，生成一种黄色的络合物，检测波长在 420 nm 左右。变色酸法测定总氮受氯化物干扰较大，但操作简便，受环境影响小，易普及，因此得到了广泛应用。

测定总氮的试剂包括消解试剂和显色试剂，消解试剂包括氢氧化钠（氢氧化钾）和过硫酸钾，氢氧化钠一般为液体试剂，预装试剂管主要是圆形，管径在 $13\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ 不等，试剂管可加盖密闭，方便加热消解；过硫酸钾为粉包试剂，待水样加入后，加入到预装试剂管中，进行消解。显色试剂主要是变色酸，一般为液体试剂，待消解后，加入到预装试剂管中，进行显色测定。具体见表 8。

本标准选用 3 种市场占有率较高的国内外不同厂家的便携式设备进行测定，分别为深圳长隆科技有限公司的芬克便携式智能水质快速检测仪（型号 P1100）、美国哈希便携式可见分光光度计（型号 DR1900）和天津众科创谱的便携式水质快速测定仪（型号 MI-200）。

表 6 国内外部分便携式光度计分光部分主要性能指标

序号	品牌	型号	光源	测定波长/nm	单色器	比色皿规格/mm	内置程序	便携电源	操作环境	IP等级	尺寸/mm	重量/kg
1	哈希	DR 1900	氙灯	410	光栅	13/16 圆形 25.4 方形	有	AA×4	10℃~40℃ <80%湿度	IP67	178×267×98	1.5
2	众科创谱	MI 200	LED	420	滤光片	16/25 圆形	有	内置充电电池	5℃~40℃ ≤85%湿度	IP67	350×250×150	1.5
3	迪特西	LABII D30	LED	410	滤光片	16 圆形	有	AA	0℃~50℃ <80%湿度	—	192×96×103	0.28
4	百灵达	7500	LED	450	滤光片	12~20 圆形	有	AA×3	5℃~40℃	IP67	146×275×75	0.98
5	盛奥华	SH-800A	—	420	光栅	16 圆形	有	DC 24V 或 AC 220V/50Hz	—	—	440×350×190	5.5
6	连华科技	LH-MUP 230	LED	420	滤光片	16 圆形	有	AA×4/LR6 和 8.4V 电源适配器	5℃~40℃ <85%湿度	—	—	3
7	芬克	P1100	LED	420	滤光片	16 圆形	有	内置充电电池	-10—40℃	IP67	210×92×51	0.42
8	绿景	L50	LED	420	滤光片	16mm 圆形 10mm 方形 30mm 矩形	有	AC 220V-240V 或 内置充电电池	-10—40℃, < 80%湿度	IP67	463×360×192	0.9
9	默克	Move-100	钨灯	430	滤光片	16/24 圆形	有	AAA×4	—	IP68	210×95×45	0.45
10	雷曼	SMART 3	LED	428	滤光片	16/25 圆形 10 方形	有	内置充电电池	—	IP67	90×190×65	0.4
11	雷磁	DGS-450	LED	420	滤光片	16 圆形	有	内置充电电池	5℃~35℃ <80%湿度	IP65	302×205×122	1.33
12	哈纳	HI 801	钨灯	410	光栅	10/50 矩形 13/16/22 圆形	有	内置充电锂电池	10℃~40℃ <80%湿度	—	155×205×322	3

表 7 国内外部分消解器主要性能指标

序号	品 牌	型 号	供电方式	消解孔		可调温度	加热速度
				个数	孔径/mm		
1	哈希	DRB 200	220 V~240 V	≤30	16	37 °C~165 °C	从 20 °C 至 165 °C 小于 10 min
2	众科创谱	MI-A16	220 V~240 V	≤16	16	20 °C~200 °C	从 20 °C 至 165 °C 小于 15 min
3	迪特西	DX-25COD	220 V~240 V 供电	≤25	16	室温~200 °C	—
4	百灵达	JR07-PT584	220 V~240 V	≤24	16	0 °C~200 °C	从室温至 100 °C 需时 15 min±2 min
5	盛奥华	6B-30	220 V~240 V	≤30	16	室温~200 °C	10 min 内到达设定温度
6	连华科技	5B-1(V8)	220 V~240 V	≤16	16	室温~190 °C	10 min 内到达设定温度
7	芬克	P106	220 V~240 V	≤16	16	室温~200 °C	6min 升温到指定程序
8	绿景	L50	220 V~240 V 供电	≤16	16	室温~200 °C	室温到 160°C 小于 10min
9	默克	CR2200/CR3200/CR4200	220 V~240 V	≤24	16	室温~170 °C	从 20 °C 至 150 °C 小于 10 min
10	雷曼	Code5-0102	220 V~240 V	≤16	16	室温~200 °C	室温到 200°C 小于 15min
11	雷磁	DGB-401-1	220 V/汽车点烟器	6	16	0 °C~190 °C	—
12	哈纳	HI839800	220 V~240 V	≤16	16	室温~200 °C	室温到 200°C 小于 15min

表 8 国内市场上主要的总氮预制试剂技术特点

序号	品牌	分析原理	测定波长 (nm)	检出限 (mg/L)	量程范围 (mg/L)	预制试剂包装组成	消解条件		比色皿	
							温度 /°C	时间 /min	规格 /mm	形状
1	哈希	变色酸法	410	0.5	0.5~25; 2~150	2 预制试管+3 包粉剂	105	30	16	圆形
2	众科创谱	变色酸法	420	0.15	0.15~45.0	3 瓶液体	124	30	24	圆形
3	迪特西	变色酸法	420	0.5	0.5~30; 0~150	1 预制试管+3 瓶液体	125	30	10	方形
4	百灵达	变色酸法	450	0.6	0.6~30	2 预制试管+3 包粉剂	105	30	25	圆形
5	盛奥华	变色酸法	420	0.2	0.2~10 (分段)	—	122	30	16	圆形
6	连华科技	变色酸法	420	0.5	0.5~10	3 瓶液体	122	40	16	圆形
7	芬克	变色酸法	420	0.5	0.5~20	3 瓶液体	125	30	16	圆形
8	绿景	变色酸法	420	0.2	0.2~25; 5-100	2 预制试管+3 瓶液体	125	30	16	圆形
9	默克	变色酸法	420	1.0	0.5-15.0; 10.0-150	—	125	30	16	圆形
10	雷曼	变色酸法	428	3	3~25	2 预制试管+3 包粉剂	100	30	16	圆形
11	雷磁	变色酸法	420	—	0~30	5 包粉剂 (使用前需要配制为溶液)	125	30	16	圆形
12	哈纳	变色酸法	420	1	0~25; 10~150	2 预制试管+3 包粉剂	105	30	16	圆形

3.2.3 预制试剂包中的抗干扰试剂

根据变色酸法测定总氮的反应原理，主要反应试剂为碱性过硫酸钾溶液和变色酸溶液，两种试剂的配制过程已在 5.3 部分进行说明。从各仪器品牌的调研结果来看，部分品牌在变色酸法测定总氮的过程中还涉及到铈和偏亚硫酸钠试剂的使用，编制组通过查阅文献和实验研究了这两种试剂的适用性。

3.2.3.1 铈试剂的作用及使用情况

在一定温度下经过硫酸钾消解后，样品中的有机形态和无机形态的氮转化为硝酸盐，硝酸盐在强酸条件下与变色酸发生反应，生成一种黄色的络合物。当样品中存在氯化物时，氯化物在强酸性条件下也可与硝酸盐发生反应，干扰测定。经查阅文献，加入铈可除去氯化物的干扰。因此，部分品牌预制试剂包中的铈试剂主要作用是抗氯化物干扰。

通过调研，在实验室自行配制铈试剂存在一定难度。铈是金属固体，购入的铈粉试剂呈黑色固体状，且加入铈的量应严格控制，不可过量，否则显色管内液体呈黑色，影响测定。便携式总氮的测定过程中，当取样量为 1 ml~5 ml 时，抗氯化物干扰所需铈的含量为 0.001 g 量级，逐个样品加入无法操作。不同品牌仪器厂商，主要通过向铈中加入其他稳定剂后配制成溶液。稳定剂的成分涉及保密。还有一部分品牌选择将铈加入在硫酸溶液中形成硫酸铈溶液，但需要在加入变色酸进行显色时加入准确质量的变色酸固体，同样无法实现。因此在实验室自行配制铈试剂不具备可操作性。

本标准选择使用 Ag 型离子净化柱对样品氯化物进行去除，并取得很好的实验结果，实验部分见 5.5.2。

3.2.3.2 偏亚硫酸钠的作用及使用情况

据文献查阅，过量的偏亚硫酸钠可去除卤素等氧化剂，使用 Ag 型离子净化柱在去除氯化物时可同时可去除卤素类物质，因此，本标准未使用偏亚硫酸钠作为抗干扰剂。

3.3 文献资料研究

3.3.1 国外文献资料研究

国外文献资料大部分围绕使用变色酸法对硝酸盐氮的测定过程展开。

Philip 等人介绍了硝酸盐与变色酸的反应，由于氯化物及某些氧化剂可与变色酸反应生成黄色配合物影响测定结果，该方法提出一种可消除干扰的方法，利用金属铈可掩蔽 2000 mg/L 氯化物对测定的干扰，且在加入试剂前加入过量亚硫酸钠可消除氧化剂的干扰。并得出结论：当取样体积为 2.5 ml 时，可准确测定 0.2 mg/L~2.0 mg/L 范围内的硝酸盐，无明显干扰^[1]。

Robinson 等人使用核磁共振等实验方法研究证明，变色酸与硝酸盐之间的反应过程中，硫酸的含量影响显著，在溶液中硫酸含量在 69%~73%之间时，反应最强烈。同时 1 mol 的硝酸盐可消耗 1 mol 变色酸^[2]。

Deirdre Cogan 等人介绍了一种关于一种使用变色酸法直接测定天然水域中的硝酸盐的

微流体传感器的研究，该方法相比于镉柱还原法（步骤繁琐）和紫外法（组件和维护成本高，溶解性有机物和表面活性剂的干扰）有显著优势，可直接测量，简便、灵敏^[13]。

Laura Bulgariu 等人提出变色酸法是一种简便、灵敏、选择性好的快速直接测定小体积天然地表水中硝酸盐的分光光度法，并对最佳实验条件和分析参数进行了评价。提出反应产生的黄色配合物在 412 nm 处有最大吸收值，吸光度至少在 24 h 内保持稳定。该方法的主要优点是混合试剂后反应产物立即出现，没有其他步骤^[14]。

3.3.2 国内文献资料研究

国内文献资料主要围绕总氮的测定优化展开。

朱兰等人分别运用国标检测方法与快速检测方法对水中的氨氮、亚硝酸盐氮、总氮含量进行测定，结果表明：国标方法具有检出率高、重复性好的优点，是水质检测的主要方法，但操作繁琐；快速检测法从检测效率上具有明显优势^[15]。

陈晨针对标准方法中总氮消解采用高压蒸汽灭菌锅，消解时间过长，影响分析检测时效性的问题，采用专用消解器按照标准方法消解水样，缩短了消解时间，大大提高了分析速度，且测定结果准确可靠^[16]。

杨佩丽等人建立快速测定水源水中总磷、总氮的方法。采用微波消解法对样品进行消化预处理，并对标准曲线线性、精密度和准确度等参数进行研究^[17]。

3.4 与本标准的关系

本标准样品直接采集进行现场测定，如需留存水样，则参照《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）和《突发环境事件应急监测技术规范》（HJ 589-2021）的相关规定进行采集与保存。依据《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）等标准分析方法优化改进方法，结合实验结果，确定最佳条件。具体异同见表 9。

表 9 本方法与国内外标准的异同

方法	HJ 636-2012	HJ 667-2013	HJ 199-2023	文献资料	本标准
适用范围	地表水、地下水、生活污水和工业废水	地表水、地下水、生活污水和工业废水	地表水、湖泊、水库、江河水	废水和其他一些水体（测定硝酸盐氮）	地表水、地下水、生活污水、工业废水
方法原理	含氮化合物的氮转化为硝酸盐，在 220 nm 和 275 nm 波长处有吸收	含氮化合物的氮转化为硝酸盐，经镉柱还原为亚硝酸盐，亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应然后与盐酸萘乙二胺偶联生成紫红色化合物，于波长 540 nm 波长处有吸收	氨、铵盐、亚硝酸盐以及大部分有机氮化合物被氧化成硝酸盐后，以硝酸盐氮的形式采用气相分子吸收光谱法进行测定	硝酸盐和变色酸反应产生的黄色产物在 410 nm 波长处有最大吸收	将含氮化合物转化为硝酸盐，在强酸性条件下，硝酸盐与变色酸（铬变酸）反应生成黄色络合物，在波长 410 nm±100 nm 处有特征吸收峰

方法	HJ 636-2012	HJ 667-2013	HJ 199-2023	文献资料	本标准	
样品采集	采样保存送至实验室检测	采样保存送至实验室检测	采样保存送至实验室检测	——	直接取样现场检测	
检出限	0.05 mg/L	0.04 mg/L	0.050 mg/L	——	1.00 mg/L	
测定波长 (nm)	220 和 275	540	214.4	410	410 ± 10	
比色皿规格	1 cm	3 cm	23 cm	1 cm	直径为 13 mm 或 16 mm 的圆形比色管, 或光程为 10 mm~30 mm 的比色皿	
消解过程	氧化剂	过硫酸钾	过硫酸钾	过硫酸钾	——	过硫酸钾
	温度	120 °C~124 °C	107 °C~110 °C	120 °C~124 °C	——	125 °C ± 5 °C
	时间	30 min	——	50 min	——	30 min
显色时间	——	——	——	——	10 min	
测定范围	0.20 mg/L~7.00 mg/L	0.16 mg/L~10 mg/L	0.200 mg/L~100 mg/L	——	4 mg/L~25 mg/L	

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求制定本标准,本着重点突出,内容准确,数据真实,言简意赅,方法可操作性强的原则修改本标准。

(1) 本方法的适用范围和测量范围满足环境质量和环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求进行方法测定范围和适用范围的研究,以满足相关标准的要求。本标准的覆盖范围应该在技术允许的情况下,尽可能广泛,所建立的方法能够满足各种不同类型水质的快速分析要求。

(2) 本方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

根据实验室间和实验室内多种便携监测仪器对多种代表性实际样品及标准样品的测定结果,通过比对分析,确定本方法的各项方法特性指标。仪器设备需覆盖进口和国产、预制试剂需包括粉剂和液态。

(3) 本方法具有普遍适用性,易于推广使用。

本标准结合了总氮分析技术发展趋势和国内监测机构能力现状,所建立的水质总氮监测方法,能适应我国绝大部分生态环境监测机构的技术能力。

(4) 本方法具有方便快捷性

所使用的仪器设备便携,适用于现场快速监测。标准编制组根据仪器调研结果,选取了三个具有代表性的仪器品牌开展标准方法的各项试验研究,仪器设备覆盖进口和国产,

是市面上的主流品牌，市场占有率高、客户群体众多，预制试剂包括不同规格（粉剂和液态）且消解体系涵盖了氢氧化钠和氢氧化钾，具有广泛代表性。

4.2 标准制定的技术路线

本标准指定的技术路线见图 1。

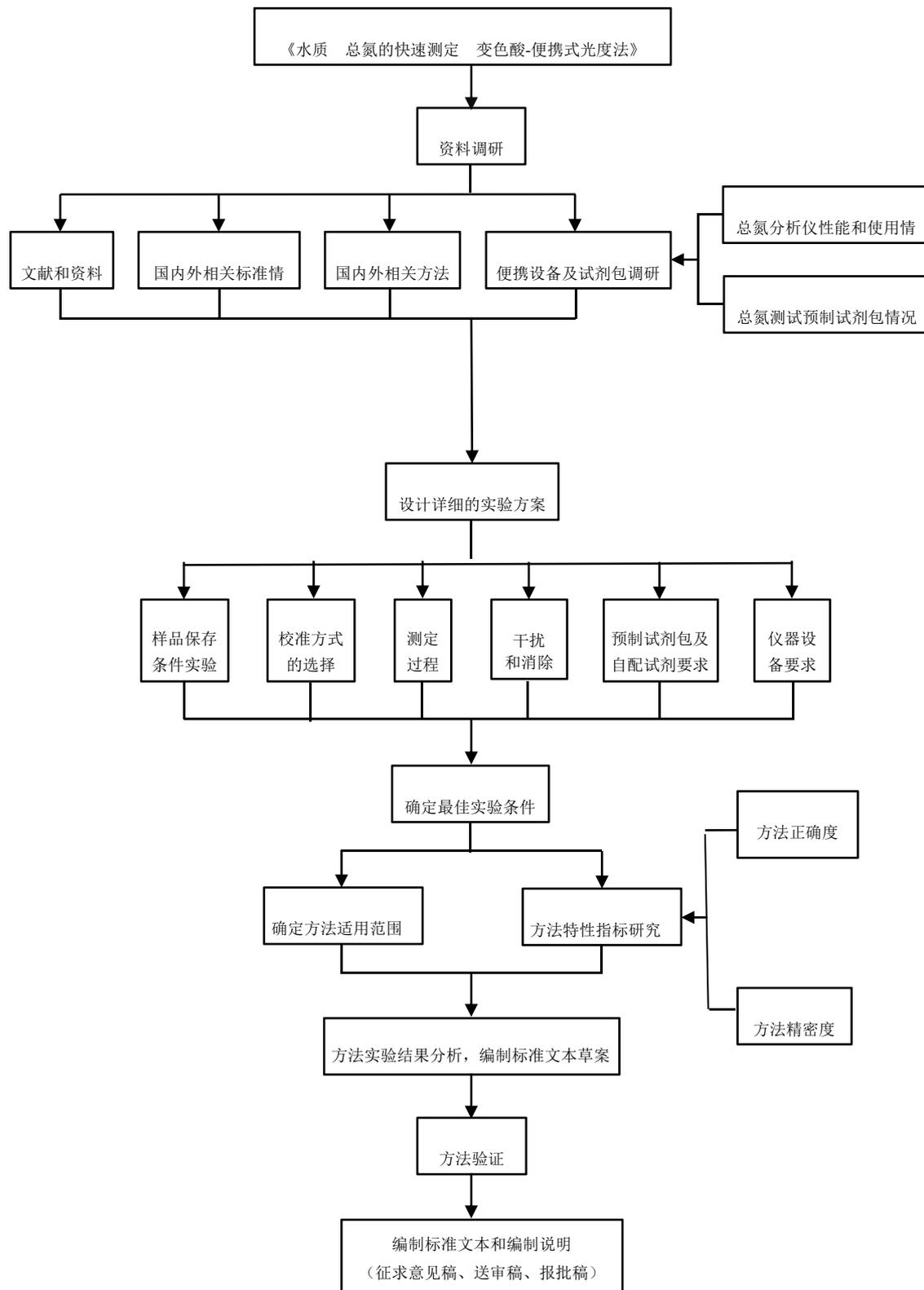


图 1 本标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

研究建立地表水、地下水、生活污水和工业废水中总氮的测定方法，并通过实际样品验证适用性。本标准的检出限能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）V类水质总氮水平的测定要求，测定下限能够满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中总氮排放的一级标准和《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的排放限值要求，以及国家生态环境监测工作中其他涉及总氮指标的监测要求。

本标准的主要技术内容有以下几个方面：

（1）明确本方法的适用范围。充分考虑便携式仪器的特点和相关环境质量标准及排放标准中对总氮的限值要求，本标准的适用范围为地表水、地下水、生活污水和工业废水的测定。选择的仪器设备为便携式设备，更适合现场监测，快速响应。鉴于便携式仪器的应用场景，本标准应急监测、监督监测和自行监测等现场监测工作中发挥快速便捷的效能。用于行政处罚的须留样按照相关污染物排放标准规定执行。

由于海水中氯化物浓度一般为 20000mg/L 以上，大量氯离子的存在造成基体干扰较大，目前海水总氮的测定多使用镉柱还原法，不受海水盐度变化的干扰，尤其适用于低浓度水样的分析。本标准采用变色酸法测定总氮，对氯化物的影响使用 Ag 型离子净化柱或进行稀释去除，因大体积稀释不适用于海水中低含量目标物的检测，而去除含有 20000 mg/L 以上氯化物的海水样品至少需 2 根以上 1g 的 Ag 型离子净化柱，活化和去除时间长，且可能去除不彻底。5.7.2 中编制组使用 Ag 型离子净化柱去除氯化物后进行测定，其中，低浓度样品测定结果与国标方法（HY/T 147.1-2013）误差较大。因此，本标准适用范围中未包含海水。

对于氯化物浓度较高的入海排污口和入海河流样品，由于其氯化物浓度一般为 20000mg/L 以下，且目标物含量与普通地表水差异不大，使用 Ag 型离子净化柱去除氯离子干扰或进行稀释后，适用于本方法。

（2）测定原理。与现行标准《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）消解方法基本一致，后采用变色酸法测定。

（3）干扰和消除。研究影响测定结果的因素，考虑现场监测与传统实验室样品前处理的差异，确定干扰因素、影响范围及方法适用性。

（4）确定方法检出限、精密度、正确度等技术特性指标。

（5）组织多家实验室采用不同仪器进行方法验证，验证本方法的检出限、精密度和正确度，最终通过统计方法确定本方法的检出限等技术性能指标。

本标准拟按照现行的国标方法原理进行优化，确定适合便携式仪器测定的条件和技术要求，依据标准方法《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）。由于商品化的便携式设备大多配套了商品化预制试剂包，有的内置了计算公式直接出具检测结果，本标准拟确定用规定的方法进行校准或校准核查，确定便携式设备的可用性，如果经本方法确定的方式比对合格，内置计算公式、配置的预制试剂包即可直接使用。

5.2 方法原理

消解部分：原理与《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）基本一致，样品在 $125\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下经碱性过硫酸钾消解，将含氮化合物转化为硝酸盐。

显色部分：在强酸性条件下，硝酸盐与变色酸反应生成黄色络合物，在波长 $410\text{ nm} \sim 420\text{ nm}$ 处有特征吸收，在一定范围内其吸光度与试样中总氮的质量浓度成正比。

5.3 试剂和材料

5.3.1 试剂的要求

由于目前便携式总氮测定仪的反应原理基本一致（变色酸法），尽管预制试剂包形态各异（粉剂或液态），试剂浓度和加入量各不相同，但主要成分都包括过硫酸钾、氢氧化钠（或氢氧化钾）、硫酸和变色酸，为了延长试剂的保存期、增加难溶试剂的溶解度，生产厂家还加入了一定量的稳定剂和助溶剂。一般情况下，生产厂家对于预制试剂包的配方保密。本标准根据总氮测定的标准方法《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）对消解过程进行试剂配制，显色过程参照仪器品牌配方配制，研究使用自配试剂的可行性。所需试剂内容如下：

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含总氮的纯水或经空白检验合格的纯水。

- (1) 硫酸 (H_2SO_4): $w \in [95\%, 98\%]$ 。
- (2) 氢氧化钠 (NaOH)。
- (3) 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。
- (4) 硝酸钾 (KNO_3): 基准试剂或优级纯。

使用前应于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。

- (5) 变色酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$)。
- (6) 碱性过硫酸钾溶液：

称取 40.0 g 过硫酸钾 (3) 溶解于 600 ml 水中（可置于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热至全部溶解）；另称取 15.0 g 氢氧化钠 (2) 溶解于 300 ml 水中。待氢氧化钠溶液冷却至室温后，混合两种溶液并用水定容至 1 000 ml，混匀。此溶液贮存于聚乙烯瓶中，常温密封可保存 1 周。

在变色酸法测定总氮的过程中，消解时只需加入碱性过硫酸钾。根据方法的原理可知，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的水溶液中，过硫酸钾可分解产生硫酸氢钾和原子态氧，如果水浴温度过高可导致过硫酸钾分解失效。

- (7) 硫酸溶液。

在不断搅拌下，将 300 ml 硫酸 (1) 加入到 50 ml 水中，冷却后贮存于试剂瓶中，常温密封可保存 6 个月。

- (8) 变色酸溶液： $\rho = 143\text{ mg/L}$ 。

称取 0.05 g 变色酸 (5) 溶解于 350 ml 硫酸溶液 (7) 中。此溶液贮存于棕色的试剂瓶中，常温密封可保存 1 个月。

编制组在实验过程中发现，变色酸试剂受品牌、保存条件的影响较大，固体变色酸须

严格避光保存，市售变色酸启封后配制的变色酸溶液存在无色透明、浅黄色、黑色等不同状态，以实验用水为参比，测定空白吸光度差异很大，具体情况见下表：

表 10 变色酸溶液配制情况

品牌	纯度	溶液状态	空白吸光度
1	分析纯	无色透明	0.016
2	分析纯	浅黄色	0.047
3	分析纯	黑色	—
4	分析纯	浅黄色	0.066
5	分析纯	浅黄色	0.121
6	分析纯	黑色	—
7	分析纯	无色透明	0.033

其中，溶液状态为黑色的变色酸溶液，测定空白无法显示读数；溶液状态为浅黄色的变色酸溶液，在按照测定步骤使用空白试样调零后测定，不影响测定结果；溶液状态为无色透明的变色酸溶液测定结果良好。

变色酸是本方法的重要试剂，因此，编制组做了变色酸溶液的保存实验：

从配制之日起，将变色酸溶液在常温避光保存，连续考察有证标准样品 203266（保证值 3.09 mg/L±0.18 mg/L）以及浓度为 10.0 mg/L 的标准溶液在一段时期内的测定结果，实验结果见表 10。

表 11 变色酸溶液保存实验结果

保存时间（天）	质控样测定结果/（mg/L）	标准点测定结果/（mg/L）	标准点相对误差/%
1	3.01	10.1	1.0
2	2.98	10.2	2.0
3	3.11	9.7	-3.0
7	3.09	10.8	8.0
14	3.15	10.4	4.0
30	3.13	10.6	6.0
45	3.17	10.4	4.0
60	3.15	10.3	3.0
90	3.06	9.8	-2.0

由上表可知，在目前实验的 90 天内，质控样测定结果均在保证值范围内，标准点测定结果相对误差在-3.0%~8.0%之间，但考虑到现场的不确定性，拟定变色酸溶液保存期限为 1 个月。

综上，固体变色酸试剂及配置好的变色酸溶液均需避光保存，使用时需观察变色酸溶液的状态，配置好的变色酸溶液为无色透明或浅黄色时可正常使用，且需按照本标准的试剂核查方法进行核查，否则应及时更换试剂。

（9）硝酸钾标准贮备液： $\rho(N)=100\text{ mg/L}$ 。

称取 0.7218 g 硝酸钾（4）溶解于适量水，转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。此溶液贮存于棕色试剂瓶中，加入 1 ml~2 ml 三氯甲烷作为保护剂，在 0 °C~10 °C 密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质，按照证书要求正确使用和保存。

亦可采用与便携式光度计配套的预制试剂，其主要成分为氢氧化钠（氢氧化钾）、过硫酸钾、变色酸，按照说明书正确使用和保存。如使用仪器配套的商品化预制试剂，可按照下列方法对试剂进行验收或有效性核查：

每次使用前应进行核查，核查方法：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定步骤进行操作，测定值的相对误差应在±10%以内，否则应更换试剂。

5.3.2 实验用水的要求

现行的国标方法中规定使用无氨水或新制备的去离子水。编制组使用无氨水和符合 GB/T 6682 的三级蒸馏水做空白试验，结果见表 12，13。

表 12 实验室用水空白试验

序号	仪器品牌	无氨水空白/ (mg/L)	三级蒸馏水空白/ (mg/L)
1	品牌 1	0.000	0.000
	品牌 2	0.000	0.000
	品牌 3	0.000	0.000
	自配试剂	0.000	0.000
2	品牌 1	0.000	0.000
	品牌 2	0.000	0.000
	品牌 3	0.000	0.000
	自配试剂	0.000	0.000
3	品牌 1	0.000	0.000
	品牌 2	0.000	0.000
	品牌 3	0.000	0.000
	自配试剂	0.000	0.000
4	品牌 1	0.000	0.000
	品牌 2	0.000	0.000
	品牌 3	0.000	0.000
	自配试剂	0.000	0.000
5	品牌 1	0.000	0.000
	品牌 2	0.000	0.000
	品牌 3	0.000	0.000
	自配试剂	0.000	0.000
6	品牌 1	0.000	0.000
	品牌 2	0.000	0.000
	品牌 3	0.000	0.000
	自配试剂	0.000	0.000

表 13 实验用水对测定结果的影响

标准样品编号	保证值及不确定度范围/ (mg/L)	测定结果/(mg/L)	
		无氨水	三级水
203266	3.09±0.18	3.08	3.15

结果表明，三级蒸馏水与无氨水空白试样的测定结果基本一致，均满足要求。目前实验室用水多为纯水机制备水，对于实验用水可以采用空白测定的方式控制实验用水的质量。由于本标准可能存在现场测定情况，本着便捷、易获得的原则，所以规定实验用水为不含总氮的纯水或经空白试验检查合格的纯水，并在质量控制与保证中规定了对空白的要求。

5.4 仪器和设备

本标准选择便携式光度计作为测量设备。由光源、单色器、样品室、检测器、信号处理器、显示和存储系统等组成。具备与现场监测条件相匹配的防水防尘等级。

5.4.1 便携式分光光度计

具有光学测量模块、结果自动计算等功能，可存储校准曲线或内置测量程序，可直接显示总磷的浓度。配备 16 mm 比色管或其它光程比色皿。具备与现场监测条件相匹配的防水防尘等级。

5.4.2 消解器

温度范围：根据对目前市面上常见的（便携式）总氮分析仪的调研情况可以看出，所有仪器设备均可实现 90 °C~165 °C 的可调温度范围，根据 5.4.3.2 部分的实验结果，可达到总氮消解所需 125 °C±5 °C 要求，因此规定消解器的可调温度范围为 90 °C~165 °C。

波动范围：根据多次实验结果，大部分仪器可实现控制在调节温度±2 °C 的波动范围内，由于 5.9.2 实验结果表明，在 120 °C~140 °C 的消解范围内均可达到实验条件，因此规定消解器 125°C 下温度波动度不超过±5°C。

可实现实时温度：对目前市面上常见的（便携式）总氮分析仪进行调研，部分仪器的消解器具备温度实时显示功能，部分仪器不具备此功能，参考总氮测定的行标方法《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）中规定的“保持温度在 120 °C~124 °C 之间 30 min”的消解条件，即需在温度达到消解温度时开始计时，所以需要仪器具备实时温度显示功能。

防护盖：消解器的保护罩可使消解温度更加恒定，防止由于消解瓶盖未拧紧导致的试剂喷溅情况，对实验人员起到保护作用，因此本标准规定消解器需配备保护罩。

外壳防烫：由于消解温度较高，需达到 125 °C±5 °C，为防止烫伤，消解器的外壳应具有防烫设计。

计时装置：消解器应具备自动计时功能，并在计时结束时有蜂鸣提醒功能。

加热孔深度：应高于消解管内液面高度，确保受热均匀。

5.4.3 消解管

玻璃材质；带盖密封；耐酸、碱，耐低、高温骤变，在 165℃ 温度下能承受 600 kPa 的压力；直径 10 mm~20 mm；容量不低于 12 ml；可与便携式光度计配套使用。

5.4.4 Ag 型离子净化柱：1 g 或 2.5 g。

5.4.5 注射器：规格 10 ml，用于过滤样品。

5.4.6 水系针式为空滤膜过滤器：孔径 0.45 μm，用于过滤样品。

5.4.7 移液器：100 μl~1000 μl、1 ml~10 ml 可调。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备

5.5 样品

5.5.1 样品的采集和保存

国内外相关标准方法对总氮样品的保存条件规定见表 14。

表 14 总氮样品保存条件汇总

标准名称	标准编号	采样容器材质	固定剂添加情况	保存温度 /℃	保存时间/d	最少采样量/ml
水质-样品-第 3 部分：水样的保存和处理	ISO 5667-3:2018	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	H ₂ SO ₄ ; pH≤2	—	30	—
水质 氮的测定 第 1 部分：过硫酸盐消解法	ISO 11905-1:1997 (E)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	H ₂ SO ₄ ; pH≤2	—	8	—
《地表水环境质量监测技术规范》	HJ 91.2-2022	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	H ₂ SO ₄ ; pH≤2	—	7	250
污水监测技术规范	HJ 91.1-2019	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	H ₂ SO ₄ ; pH≤2	—	7	250
		聚乙烯瓶	—	-20℃	30	500
水质采样 样品的保存和管理技术规定	HJ 493-2009	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	H ₂ SO ₄ ; pH=1~2	—	7	250
		聚乙烯瓶	—	-20℃	30	500
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	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	H ₂ SO ₄ ; pH=1~2	—	7	—
		聚乙烯瓶	—	-20℃	30	—

从上表中可以看出，国内外方法中对于总氮样品的保存条件规定基本一致，即先将样品酸化常温保存或-20℃冷冻保存。

本标准规定：按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 589 等相关规定采集样品，尽快测定。如不能尽快测定或需要留存样品，在采集后立即加入硫酸（5.1）至 pH 值 1~2，常温可保存 7 d，或贮存在聚乙烯瓶中冷冻可保存 1 个月。

5.5.2 干扰和消除

5.5.2.1 氯化物的干扰

分别配制含氯化物浓度为 0 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L、5000 mg/L、10000 mg/L、20000 mg/L 的硝酸盐氮标准溶液（5.00 mg/L），考察氯化物对总氮测定结果的影响。

表 15 氯化物对测定结果的影响（使用自配试剂且不进行抗干扰处理）

氯化物浓度（mg/L）	测定结果（mg/L）
0	5.3
500	5.8
750	5.2
1000	15.2
5000	—
10000	—
20000	—

注：“—”表示仪器超出仪器测定范围，无法显示读数

表 16 氯化物对测定结果的影响（使用各品牌预制试剂包）

仪器品牌	氯化物浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)
品牌 1	0	5.232	4.7
	500	6.015	20.3
	750	5.532	10.6
	1000	16.322	>40.0
	5000	—	—
	10000	—	—
	20000	—	—
品牌 2	0	5.1	2.0
	500	4.4	-12.0
	1000	6.7	34.0
	5000	4.7	-6.0
	10000	3.4	-32.0
	20000	2.8	44.0
	品牌 3	0	4.510
500		4.513	-9.8
1000		6.615	32.3
5000		4.505	-9.9
10000		1.165	>-40.0
20000		0.325	>-40.0

注：“—”表示超出仪器测定范围，无法显示读数。

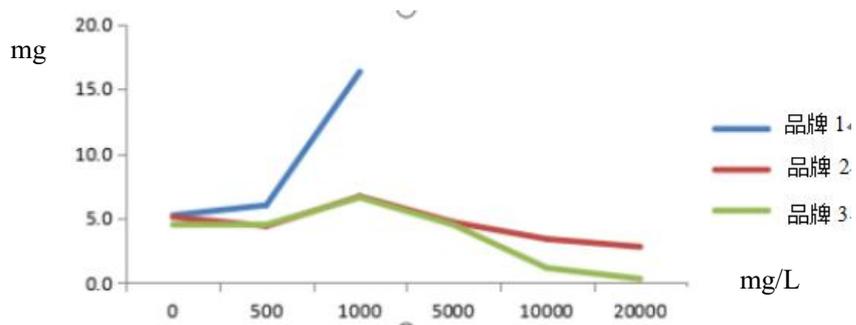


图 2 氯化物对测定结果的影响

根据调研和查阅文献，氯化物对于变色酸法总氮的测定呈正干扰，且在氯化物浓度达到 1000 mg/L 时，有显著干扰。

表 15 的实验结果表明，在使用自配试剂，且不做任何氯化物抗干扰处理时，随着氯化物浓度的增大，对总氮的测定有显著影响，氯化物浓度为 500 mg/L 时，对测定结果显著干扰。当氯化物浓度达 5000 mg/L 时，测定结果均超出仪器测量范围。

从表 16 和图 2 可以看出，品牌 1 在总氮的测定中没有除去氯化物干扰的相关试剂配方，导致在氯化物浓度达到 5000 mg/L 时无法测定。品牌 2 和品牌 3 提供了除去氯化物干扰的相关试剂包，可起到一定的抗干扰效果。但在氯化物浓度达到 10000 mg/L 和 20000 mg/L 时，均呈现严重负干扰。品牌 2 和品牌 3 两种品牌的预制试剂中加入了偏亚硫酸钠和金属铈，用来屏蔽卤素类氧化物，理论上对氯离子的抗干扰限值只有 1000 mg/L，可见采用抗干扰试剂去除干扰能力有限。因此，结合实验结果，本标准采用 Ag 型离子净化柱去除氯离子干扰（见 5.5.2）。

5.5.2.2 氯化物的去除

使用 Ag 型离子净化柱（以 Ag+型反相聚二乙烯基苯聚合物为填料，主要功能团是 Ag+磺酸盐，其作用是利用生成银盐沉淀的原理除去样品溶液中的 Cl-。以下简称“Ag 柱”）对不同样品氯化物进行去除，看去除效果。

表 17 Ag 柱对氯化物的去除

序号	氯化物/ (mg/L)	过 Ag 柱后氯化物/ (mg/L)	过 Ag 柱后总氮/ (mg/L)
1	500	n.a	5.135
2	1000	0.78	5.118
3	5000	n.a	5.220
4	10000	1.15	5.445
5	20000	1.49	5.402

注：1. 使用的 Ag 柱为 1 g 棕色小柱，可重复使用，使用过程中会随着除氯的程度有发白现象。
 2. Ag 柱的使用方法：1) 活化：用一次性注射器吸取 10 ml 去离子水，将注射器塑料出口插入前处理细管状上进口，保持柱管垂直于地面方向，以 1 滴/s 以下的速度推入前处理柱。2) 在前处理里小柱的出口端插上 0.22 μm 过滤器，用一次性注射器吸入待测水样，将注射器塑料出口插入前处理细管状上进口，保持柱管垂直于地面方向，以 1 滴/s 以下的速度注入水样，水样从柱管的下出口流出，弃去最初的 2 ml 流出液，再将后续的流出液转移至进样杯中。
 3. n.a 表示未检出。
 4. 将使用 Ag 柱处理过的水样再次进行总氮的测定，5.00 mg/L 的标液测定相对误差在 ±20% 范围内。

由表 17 可以看出，Ag 柱对氯化物的去除有很好的效果，去除率可达 99.9%。使用 Ag 柱对以上 10 ml 的高含量氯化物的配制样品进行处理，在实验过程中发现，去除含有 500 mg/L 氯化物的样品，Ag 柱柱体有点状变白现象；去除含有 1000 mg/L 氯化物的样品，Ag 柱柱体上端有 1/10 左右变白现象；去除含有 5000 mg/L 氯化物的样品，Ag 柱柱体上端有 2/5 左右变白现象；去除含有 10000 mg/L 氯化物的样品，Ag 柱柱体上端有将近 4/5 变白现象，此时 Ag 柱的除氯效率尚可；去除含有 20000 mg/L 氯化物的样品，需使用 2 支 1 g 的

Ag 柱, 2 支 Ag 柱柱体上端均有 4/5 左右变白现象, 此时 Ag 柱的除氯效率尚可。因此, 1 支 1 g 的 Ag 柱可大约除去 10 ml 左右的含有 10000 mg/L 氯化物的样品, 即含量为 1 g 的 Ag 柱大约可去除 100mg 的氯化物), 且去除效率可达 99.9%。如样品氯化物超过 500 mg/L, 需使用 Ag 柱去除氯化物影响, 当使用 Ag 柱柱体上端有 4/5 以上变白时, 需再使用一支 Ag 柱过滤, 直至柱体上端有少于 4/5 变白。

综上, 氯化物对测定产生干扰, 部分仪器品牌含有除氯试剂包, 但在氯化物浓度较高时, 去除效果不佳, 因此本标准规定在实验前先使用 Ag 型离子净化柱去除氯化物干扰再进行测定。

对于氯化物含量较高的海水样品, 理论上可以使用多个 Ag 柱连续去除氯化物, 但是当氯化物含量高时, 渗透阻力增大, 处理速度大大降低, 加上 Ag 柱的活化时间, 一般通过两个 Ag 柱需要半个小时, 根据一般海水的氯化物含量, 需要至少 4 个 Ag 柱, 时间长, 不适用于现场快速监测, 因此本方法规定氯化物含量不得超过 20000 mg/L (每个样品需要通过 2 个 Ag 柱), 且不适用于海水。

5.5.2.3 其它卤素类氧化物的去除

使用 Ag 型离子净化柱, 银可以与溴、碘等这些卤素形成沉淀化合物, 将卤素一并去除。

5.5.2.4 其他干扰的影响

由于现场监测实际情况复杂, 特别是在应急、污染溯源、污染趋势追踪等特殊监测工作中, 水体中污染物种类和量差异较大, 大多都是非自然水体。如在应急事故处置过程的监测中, 还会遇到水体中投放了大量的处理药剂, 成分复杂、含量大, 如何判断是否存在干扰, 以及如何现场消除干扰是数据结果准确以及正确使用该标准的关键。因此, 在干扰消除部分增加了注释, 详细说明了干扰的判断方法以及干扰消除或处理方法, 便于实际操作。注释如下:

现场测定前应充分了解水体污染状况, 特别是在应急等特殊监测工作中, 如果已知水体中投放了大量药剂, 应根据实际情况记录并判断是否存在干扰, 也可通过样品稀释前后测定结果比对或加标回收率测定等方式判断是否存在干扰。如存在干扰选择以上方式消除干扰, 并对干扰的判断和消除过程进行记录。如存在干扰, 但现场不具备消除干扰的条件或无法消除, 可留样送至实验室, 按实验室相关分析方法测定。

5.5.3 试样的制备

5.5.3.1 取样

取样体积的确定主要考虑以下几个因素: 样品的代表性、消解管规格、试剂浓度及加入量、消解温度和升温速度等。通过调研发现, 便携设备测定总氮的取样体积大部分都是 5.0 ml。考虑到应急工作的性质, 建议使用检定合格的量程为 100 μ l~1 000 μ l, 及 1 ml~10 ml 可调的移液器来量取样品。

5.5.3.2 消解

主要涉及消解温度和消解时间两个参数，根据调研情况，将消解温度梯度设定为 100 °C、120 °C、130 °C、140 °C、150 °C；消解时间梯度设定为 15 min、20 min、30 min、60 min。通过实验确定最佳组合，即在保证消解完全的情况下，选择合适的温度和尽可能短的时间，以提高样品测定的时效性。

根据实际工作经验，一般样品中总氮浓度在 1.0 mg/L~10.0 mg/L 浓度范围内的情况较多，因此选择标液浓度为 5 mg/L（以 N 计）。为覆盖不同氮的种类，使实验结果具有普适性，选择氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的混合标液，凯氏氮的标液和尿素三种类型的标液进行实验。其中，凯氏氮包括氨氮和能转化为铵盐而被测定的有机氮化合物。此类有机氮化合物主要有蛋白质、氨基酸、肽、胨、核酸、尿素以及合成的氮为负三价形态的有机氮化合物，但不包括叠氮化合物，硝基化合物等。在水处理领域，一般认为总氮=凯氏氮+硝酸盐氮+亚硝酸盐氮，凯氏氮=有机氮+氨氮，因此选择凯氏氮标液具有一定的代表性。

表 18 样品消解温度和消解时长对测定结果的影响

仪器品牌	消解温度/°C	消解时长/min	混合标液/(mg/L)	凯氏氮/(mg/L)	尿素/(mg/L)
预制试剂（品牌 1）	100	20	3.7	3.0	2.1
		30	4.1	4.6	3.6
		60	4.3	5.1	4.3
	120	20	4.8	4.7	4.7
		30	4.8	4.8	4.8
		60	5.0	4.8	5.0
	150	15	4.9	4.7	4.9
		20	4.9	4.9	5.1
		30	5.3	5.3	5.3
		60	4.8	5.0	5.6
	130	20	4.8	4.9	4.8
		30	4.8	4.9	4.9
140	20	4.6	5.1	4.9	
	30	4.7	5.0	4.9	
预制试剂（品牌 2）	100	20	—	—	—
		30	4.5	4.7	3.8
		60	5.2	4.9	4.4
	120	20	4.8	4.6	4.5
		30	5.1	4.7	4.6
		60	4.9	5.1	4.6
	150	15	4.8	4.5	4.7
		20	5.1	4.9	4.9
		30	5.0	5.1	5.1
		60	4.6	4.8	5.3
130	20	5.1	4.9	4.5	

		30	4.8	4.8	4.8	
	140	20	4.7	4.7	4.7	
		30	4.8	5.0	4.9	
预制试 剂（品 牌 3）	100	20	3.0	3.4	1.9	
		30	4.3	4.6	3.5	
		60	4.8	5.0	4.1	
	120	20	4.8	4.4	4.7	
		30	4.8	4.7	4.7	
		60	4.7	4.8	4.9	
	150	15	4.7	5.0	4.9	
		20	4.3	4.9	4.8	
		30	4.4	4.8	4.8	
		60	4.6	4.8	4.7	
	130	20	4.4	4.5	5.0	
		30	4.6	4.7	4.9	
	140	20	4.7	4.9	4.6	
		30	4.7	5.2	4.6	
	自配试 剂（品 牌 1）	100	20	3.7	3.3	2.8
			30	4.4	4.3	4.0
60			4.9	4.8	4.5	
120		20	4.4	4.6	4.2	
		30	4.8	4.6	4.3	
		60	5.1	4.9	4.9	
150		15	4.9	4.7	4.7	
		20	5.1	4.8	4.6	
		30	5.3	5.2	5.2	
		60	4.7	4.7	5.0	
130		20	4.8	4.7	4.6	
		30	4.8	4.8	5.0	
140	20	5.3	5.0	5.0		
	30	4.7	4.9	4.9		
自配试 剂（品 牌 2）	100	20	3.5	3.2	3.0	
		30	4.4	4.5	4.0	
		60	4.9	4.9	4.6	
	120	20	4.5	4.7	4.4	
		30	5.2	4.9	5.0	
		60	5.1	4.7	4.8	
	150	15	4.6	4.7	4.4	
		20	5.0	5.1	5.1	
		30	5.1	5.2	4.9	
		60	4.5	4.7	5.1	
130	20	4.7	5.1	4.8		
	30	4.9	5.2	4.6		

自配试剂 (品牌 3)	140	20	5.3	5.1	4.9
		30	4.6	4.8	4.7
	100	20	3.3	3.5	3.4
		30	4.5	4.6	4.2
		60	4.7	4.9	4.7
	120	20	4.6	4.6	4.4
		30	5.0	5.1	4.9
		60	5.1	5.1	4.8
	150	15	4.7	4.7	4.6
		20	5.3	5.1	5.1
		30	5.2	5.1	4.9
		60	4.6	4.9	5.0
	130	20	4.6	4.8	4.6
		30	5.2	5.1	5.1
	140	20	5.2	5.0	4.8
		30	4.9	4.9	5.1

注 1: “—” 表示仪器无法显示读数;

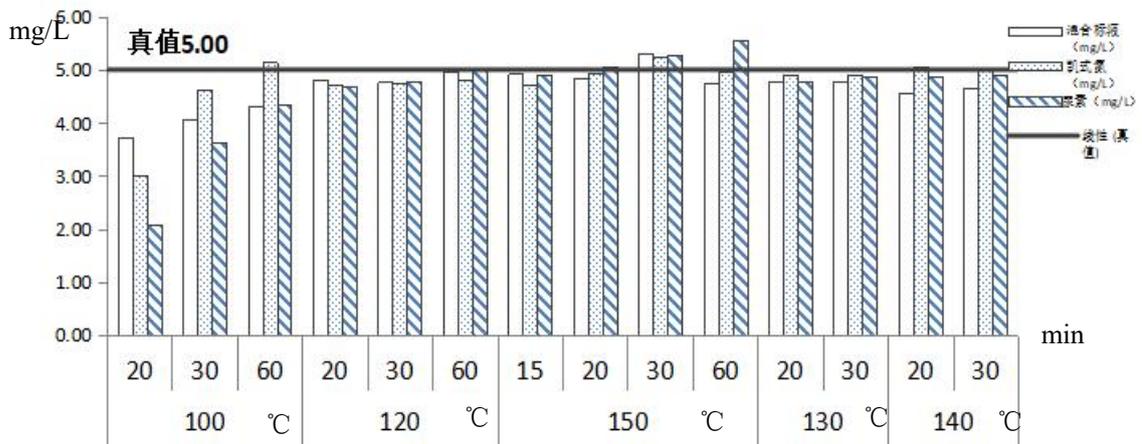


图 6 样品消解温度和消解时长对测定结果的影响 (品牌 1, 预制试剂)

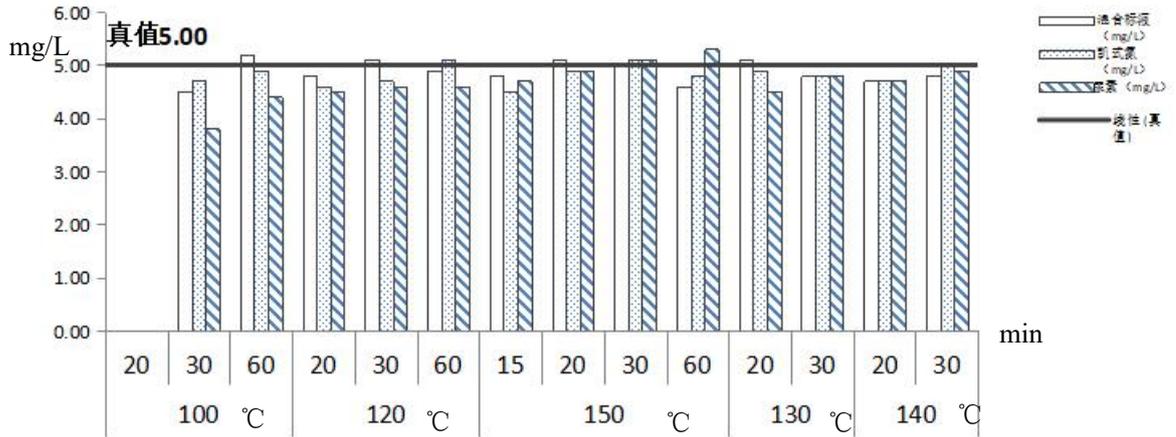


图 7 样品消解温度和消解时长对测定结果的影响（品牌 2，预制试剂）

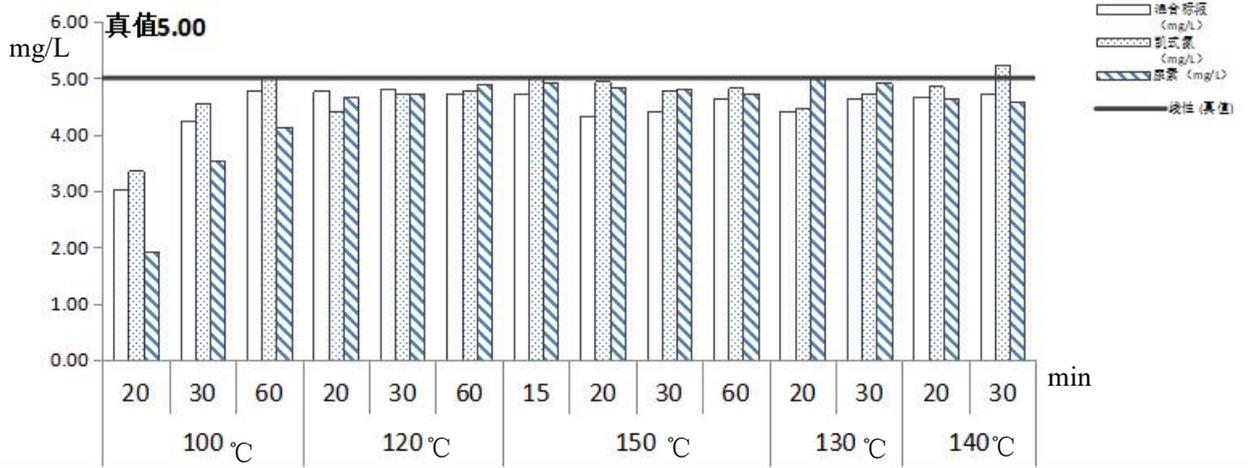


图 8 样品消解温度和消解时长对测定结果的影响（品牌 3，预制试剂）

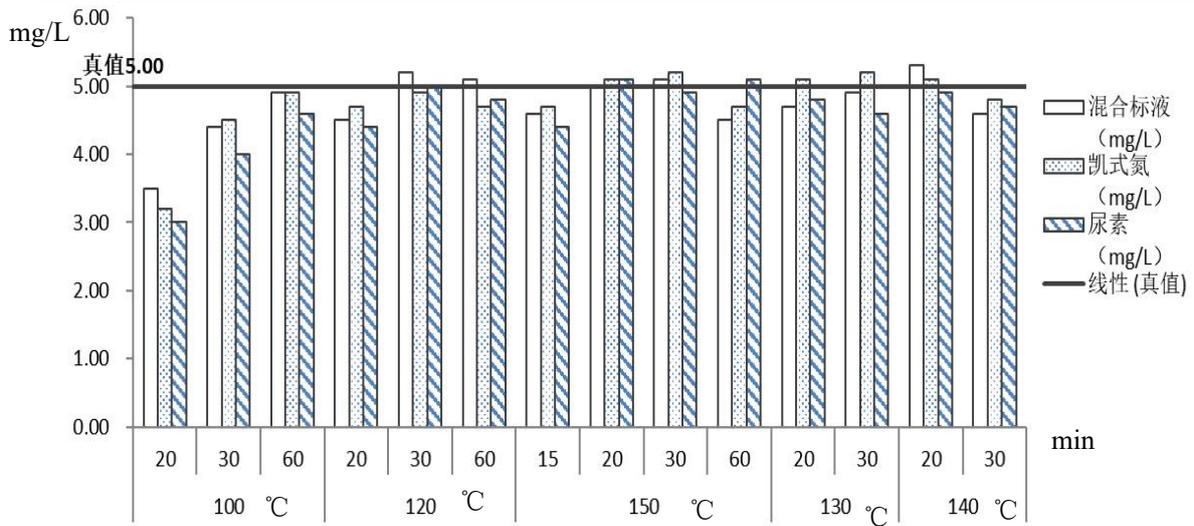


图 9 样品消解温度和消解时长对测定结果的影响（自配试剂，以品牌 2 为例）

由表 18, 图 6-9 可以看出, 在消解温度为 100 °C 时, 消解时长达到 60 min 可使三种标液达到相对理想的测定结果。在消解温度为 120 °C 和 150 °C, 消解时长为 20 min~60 min, 三种标液均可达到较好的测定结果。

根据应急监测的特点, 尽量选取消解时间短, 又能消解完全的方案。因此, 可选择消解条件为 120 °C、20 min, 120 °C、30 min, 150 °C、15 min, 150 °C、20 min, 150 °C、30 min。在实验过程中, 由于消解试管的材质等限制, 最高能达到的消解温度为 160 °C, 如果选择 150 °C 作为消解温度, 会存在一定的安全隐患, 且在多次重复实验中, 可以发现, 150 °C 的消解温度, 随着消解时长的增加, 易造成样品的蒸发, 实验过程对操作要求较高。为寻求更加理想的消解条件, 增加 130 °C: 20 min、30 min 和 140 °C: 20 min、30 min 两组实验。

可以看出, 在消解温度为 130 °C 和 140 °C, 消解时长为 20 min 和 30 min 时, 三家仪器预制试剂包和自配试剂对于三种标液均可达到较好的测定结果。

由上述实验结果, 消解温度为 120 °C~140 °C, 消解时长为 20 min 和 30 min 时均可达到测定效果。参考总氮测定的现行方法《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) 中规定的“保持温度在 120 °C~124 °C 之间 30 min”的消解条件; 以及在应急监测中可能会遇见恶劣监测条件等情况, 不同仪器品牌的消解器特点不同, 有的消解器具备实时显示温度功能, 有的消解器不具备此功能, 为保证不同的消解器在实验过程中均能够达到消解条件, 因此确定消解温度为 125 °C ± 5 °C, 消解时长为 30 min。

综上, 结合《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) 中“量取 10.00ml 试样, 加入 5.00 ml 碱性过硫酸钾”的规定, 本标准参考此方法进行等比例消解。因此, 本标准在试样制备部分规定: 准确移取 5.00 ml 样品至消解管中, 加入 2.50 ml 过硫酸钾溶液, 拧紧瓶塞, 放入消解器中, 待温度达到 125 °C 开始计时 30 min。消解过程中温度保持 125 °C ± 5 °C, 且不得打开瓶塞, 冷却后待测。如果样品浓度超过校准曲线上限, 可稀释, 直接稀释的最小取样体积 ≥ 0.1 ml。在应急等特殊监测工作中, 如果已知水体中投放了大量药剂, 导致颗粒物含量高, 消解前应用注射器和水系针式微孔滤膜过滤器过滤后测定。

5.5.4 现场空白试样的制备

用实验用水代替样品, 按照与试样的制备 (5.5.3) 相同的步骤进行现场空白试样的制备。

5.6 分析步骤

5.6.1 测定前准备

按照仪器说明书开启便携式光度计, 选定测量波长或测量程序, 确认仪器能正常工作以及配套试剂有效、足量。

5.6.2 仪器分析参考条件

测量波长: 410 nm~420 nm (选择此范围内的一个波长)。环境温度: 10 °C~40 °C。

比色管或比色皿，根据仪器说明书选择。

5.6.3 校准曲线

5.6.3.1 校准曲线的配制

由于不同品牌仪器的内置曲线浓度点的数量和浓度范围不同，部分品牌的仪器将曲线浓度点的数量和浓度固化了。标准编制组通过调研，参考现行标准和实际样品浓度范围，推荐6个浓度点的曲线范围（见表19）。

配制方法：贮备液浓度为100 mg/L（以N计），分别准确移取0.00 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、10.00 ml、25.00 ml标准贮备液置于4个100 ml容量瓶中，用水定容，混匀，配制成标准系列溶液。浓度分别为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、25.00 mg/L。

参考本实验室及6家验证单位检出限，因不同仪器检出限跨度较大，因此选择了最高检出限作为曲线最低点，曲线浓度点的设置可根据工作中实际情况进行调整。

5.6.3.2 校准曲线的测定

（1）波长选择：根据波长扫描图10，测定总氮的波长最大吸收范围为400 nm~545 nm，峰值为410 nm。同时，通过调研发现，目前市面上的便携式仪器设备在测定总氮时的波长集中在400 nm~450 nm之间，根据表7调研结果普遍在410 nm~420 nm波长处。因此，本标准确定测定波长为在410 nm~420 nm范围内可选，同时规定样品与校准曲线的测定波长应保持一致。

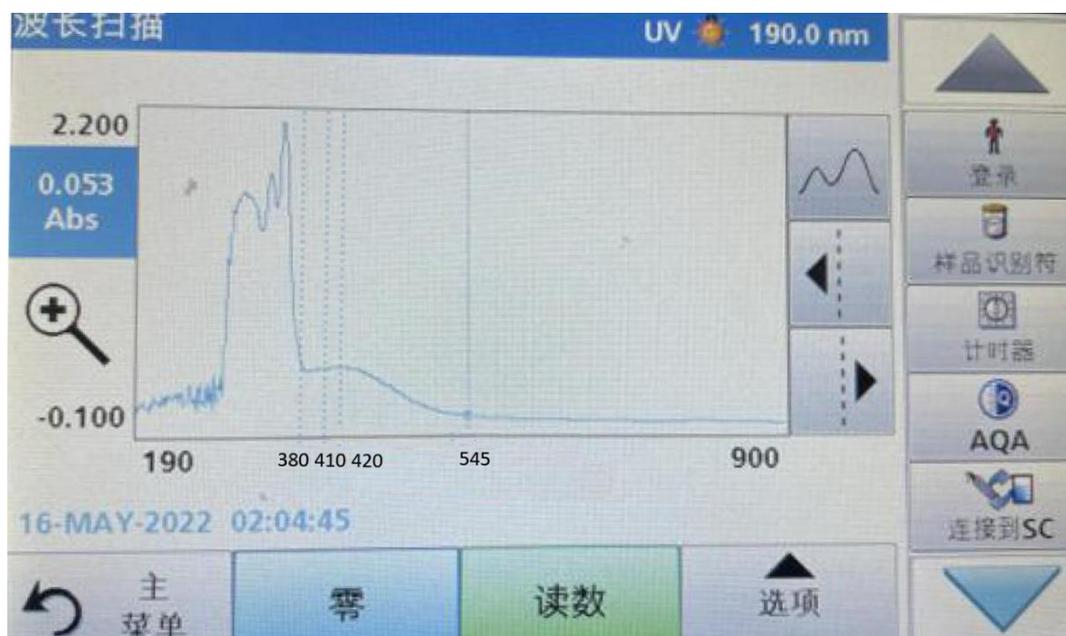


图10 波长扫描结果

（2）显色时间和显色温度：将显色时间梯度设定为5 min、10 min、15 min、20 min、30 min，显色温度梯度设定为0 °C、5 °C、13 °C、20 °C、40 °C，通过实验确定最佳显

色条件。使用 5 mg/L 的硝酸盐氮标准溶液，在 125 °C，30 min 的消解条件下分别使用品牌 1、品牌 2 和品牌 3 的预制试剂包以及自配试剂进行实验。

表 19 显色温度和显色时间对测定结果的影响

显色温度℃	显色时间 min	预制试剂			自配试剂		
		品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
0	5	5.4	4.5	4.4	4.8	4.7	4.7
	10	5.4	4.5	4.3	4.8	4.8	4.7
	15	5.1	4.4	4.5	4.6	4.7	4.6
	20	4.6	4.4	4.5	4.6	4.6	4.4
	30	4.2	4.5	4.3	4.4	4.6	4.2
5	5	4.9	4.6	4.5	4.4	4.5	4.3
	10	5.3	4.6	4.6	4.8	4.9	4.8
	15	5.7	4.5	4.6	4.6	4.7	4.8
	20	5.7	4.6	4.7	4.8	4.8	4.9
	30	5.9	4.6	4.6	4.9	5.0	5.1
13	5	4.9	4.2	4.4	4.7	4.6	4.6
	10	5.2	4.3	4.2	4.6	4.7	4.7
	15	5.5	4.5	4.3	4.7	4.6	4.7
	20	5.7	4.5	4.5	5.1	4.9	4.8
	30	5.6	4.6	4.7	5.4	5.2	5.1
20	5	4.8	5.2	4.9	5.0	4.9	5.0
	10	5.2	5.0	5.1	5.1	5.1	5.0
	15	5.6	5.0	5.3	5.3	5.0	5.1
	20	6.1	5.0	5.2	5.3	5.2	5.1
	30	6.0	4.9	4.7	5.6	5.4	5.3
	60	6.1	4.9	4.6	5.9	5.8	5.8
	90	5.3	4.6	4.6	5.1	4.9	4.9
	120	4.0	3.6	4.0	4.0	4.1	4.2
40	5	5.1	4.8	4.6	5.1	5.0	4.9
	10	5.5	4.7	4.7	5.6	5.4	5.2
	15	5.6	4.5	4.5	5.7	5.6	5.5
	20	5.6	4.4	4.3	5.7	5.7	5.6
	30	6.1	4.6	4.5	6.0	5.9	5.7

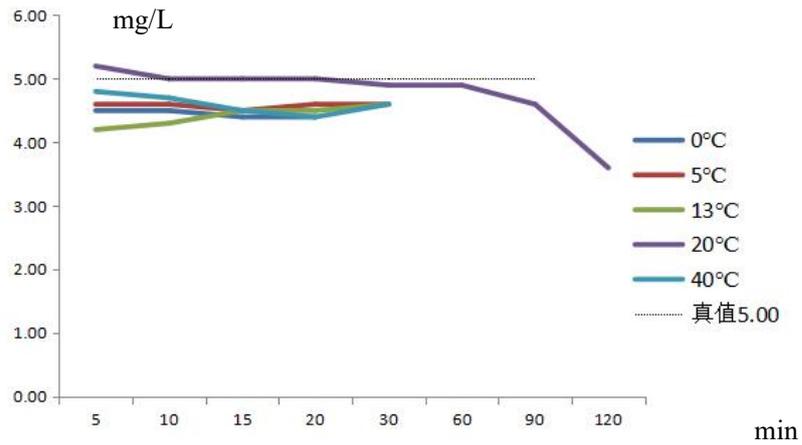


图 11 显色温度和显色时间对测定结果的影响（品牌 1，预制试剂）

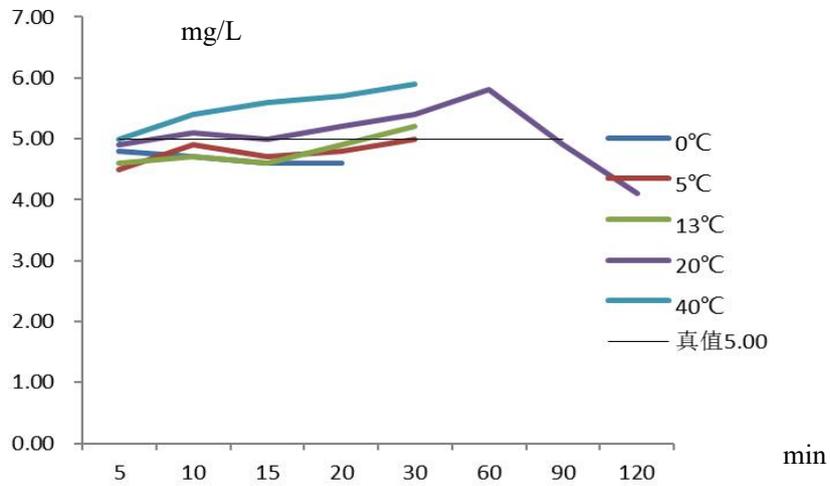


图 12 显色温度和显色时间对测定结果的影响（品牌 2，预制试剂）

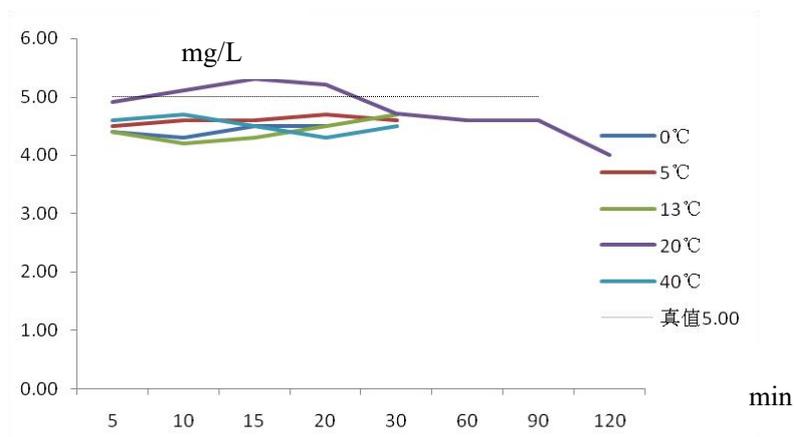


图 13 显色温度和显色时间对测定结果的影响（品牌 3，预制试剂）

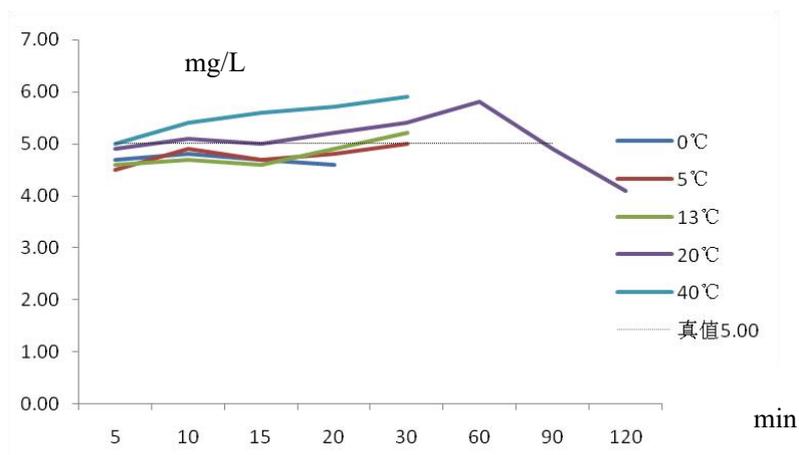


图 14 显色温度和显色时间对测定结果的影响（自配试剂，以品牌 2 为例）

由表 19 和图 11-14 可以看出，品牌 1 和自配试剂在显色温度为 0 °C 时，随着显色时间的增加，测定结果都有逐渐减小的趋势。显色温度为 5 °C、13 °C、20 °C、40 °C 时，随着显色时间的增加，测定结果大体呈现逐渐增大的趋势。

品牌 2 和品牌 3 在不同显色时间和显色温度下均有着较好的稳定性。

其中，在显色温度为 20 °C 条件下，分别增加 1 h、1.5 h 和 2.0 h 三个显色时间，在 2 h 时三家仪器和自配试剂的测定值都有减小的趋势。

根据实验结果可以看出，显色温度对于测定结果的影响不大，在不同的显色温度下，显色时间为 10 min 时，测定结果的相对误差绝对值均小于 15%；而显色时间对于品牌 1 和自配试剂的测定结果影响较大，大于 10 min 时，随着时间的增加，测定误差呈增大的趋势。综合不同仪器品牌，可在显色 10 min 时，达到更加理想的测定结果。

由上述实验结果，显色温度对于总氮测定结果的影响可不计，为保证各仪器测定结果的准确性，在温度为 10 °C~40 °C 范围内，显色时间确定为 10 min，2 h 之内比色。

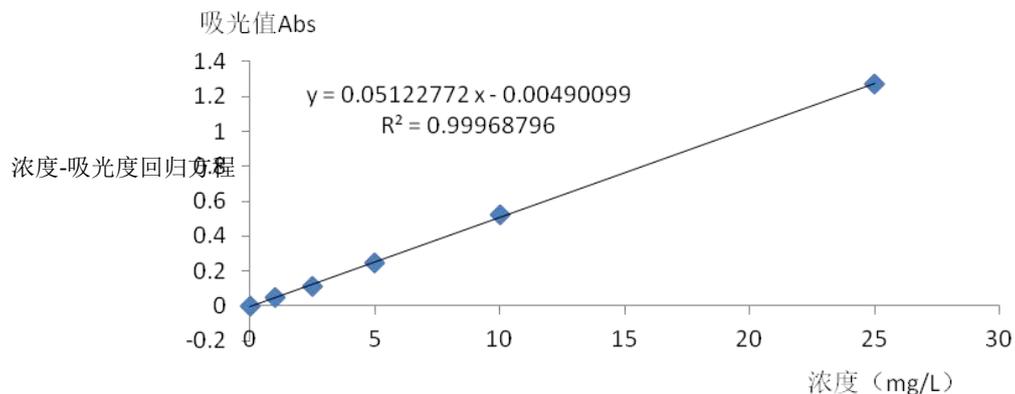
(3) 不同品牌仪器校准曲线的绘制

采用三个不同品牌的仪器绘制校准曲线（使用 5.3 部分自配试剂）。具体实验操作过程为：取 5.00 ml 标准溶液加入过硫酸钾 2.50 ml，在 125 °C ± 5 °C 下消解 30 min，冷却后，取 1.00ml 消解液，加入变色酸溶液 3.50 ml，显色 10 min，在 410 nm ± 10 nm 波长下测定。上述实验条件是由 5.8.2 部分的实验结果确定。

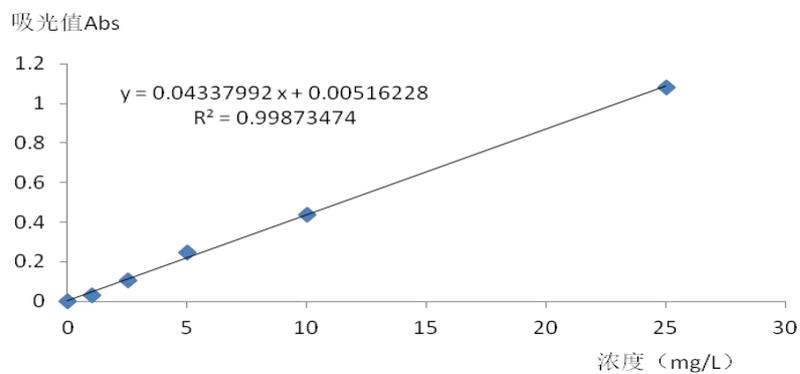
表 20 不同品牌仪器绘制校准曲线情况

吸光度/Abs 浓度/ (mg/L)	品牌 1	品牌 2	品牌 3
0	0.000	0.000	0.000
1.00	0.049	0.052	0.034
2.50	0.112	0.142	0.110
5.00	0.245	0.291	0.250
10.00	0.520	0.576	0.439
25.00	1.273	1.366	1.085
波长/nm	420	410	420

截距 a	-4.90×10 ⁻³	7.83×10 ⁻³	5.16×10 ⁻³
斜率 b	0.0512	0.0547	0.0434



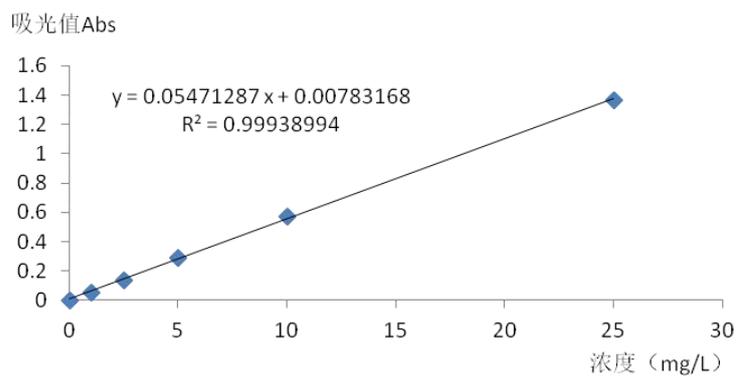
相关系数 r	0.9997	0.9996	0.9993
有证标准样品测定结果/ (mg/L)	1.82	1.74	1.64



有证标准样品	批号	203258
	保证值范围/ (mg/L)	1.71±0.12

图 3 校准曲
(品牌 1)

图 4 校准
(品牌 2)



线

曲线

图 5 校准曲线 (品牌 3)

由表 20 和图 3、图 4、图 5 可以看出：

(1)选用自配试剂替代预制试剂来绘制校准曲线，三个品牌的仪器，相关系数均大于 0.999，有证标准样品均在给定的保证值范围内。因此用自配试剂替代预制试剂开展实验是可行的。

(2)考虑到实际应用，本标准对校准曲线的建立进行了补充说明：校准曲线可在实验室提前建立和保存，现场可调用。如使用仪器配套的商品化预制试剂，可按照校准曲线的建立步骤用预制试剂建立校准曲线并保存，如更换预制试剂批次，须在使用前按照下述方式进行仪器性能核查：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定步骤进行测定，由于六家实验室分别用仪器配套的预制试剂对内置曲线中间点浓度进行测定，相对误差范围为-3.7%~5.7%，因此本标准规定测定值的相对误差应在±10%以内，否则应更新标准曲线。测定样品与测定校准曲线所使用的试剂应保持一致，自配试剂和预制试剂不得交叉使用。

5.6.4 试样测定

将制备好的试样按照校准曲线测定的步骤进行测定，以空白试样进行调零，测定试样的校正吸光度，读取试样中总氮的浓度。如果试样浓度超过曲线上限，可使用移液器稀释样品，重新按照试样制备步骤消解后测定，直接稀释的最小取样体积≥0.1 ml，稀释的剩余体积用移液器吸取水补足。

5.6.5 空白试样

按照与试样测定相同的步骤，以实验用水调零测定空白试样的吸光度。

5.7 实验室内方法特性指标确认

5.7.1 方法检出限和测定下限

由于空白样品中无法检出目标物，因此根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中有关方法检出限的规定，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白或空白加标试验。由于本方法需以空白试样进行调零，故选择重复 7 次空白加标试验，并以估计方法检出限的 3~5 倍含量进行加标，再按照样品分析的全部步骤进行测定。品牌 1 和品牌 3 的仪器以及自配试剂采用的加标浓度为 3.0mg/L，品牌 2 的仪器采用的加标浓度为 1.0mg/L。

按下列公式计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限，结果见表 20。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$$

式中：MDL——方法检出限，mg/L；

n——样品平行测定次数（连续 7 次）；

t(n-1,0.99)——自由度为 n-1，置信度为 99%的 t 分布（单侧），t(6, 0.99)=3.143；

s——7 次平行测定的标准偏差。

表 21 检出限测定结果

测定项 目 测定次序	总氮 (mg/L)					
	预制试剂			自配试剂		
	品牌 1	品牌 2	品牌 3	品牌 1	品牌 2	品牌 3
1	3.3	1.1	3.3	3.1	1.0	3.2
2	3.2	1.2	3.2	2.8	1.0	3.0
3	2.8	1.1	2.6	2.8	1.1	2.8
4	3.1	1.2	2.8	3.0	1.2	2.8
5	3.3	1.1	2.7	3.2	1.2	2.8
6	2.7	1.1	2.9	2.9	1.1	2.9
7	3.2	1.0	3.3	3.2	1.1	3.4
平均值/ (mg/L)	3.1	1.1	3.0	3.0	1.1	3.0
标准偏差/ (mg/L)	0.24	0.069	0.29	0.17	0.082	0.23
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限/ (mg/L)	0.8	0.3	1.0	0.6	0.3	0.8
测定下限/ (mg/L)	3.2	1.2	4.0	2.4	1.2	3.2

由表 21 可知, 使用预制试剂时, 品牌 1 取样体积为 5.0 ml, 检出限为 0.8 mg/L; 品牌 2 取样体积为 2.0 ml, 检出限为 0.3 mg/L; 品牌 3 取样体积为 4.0 ml, 检出限为 1.0 mg/L; 使用自配试剂时, 取样体积为 5 ml, 品牌 1 检出限为 0.6 mg/L; 品牌 2 检出限为 0.3 mg/L; 品牌 3 检出限为 0.8 mg/L。加标浓度均在计算出的方法检出限的 3~5 倍之间, 表明用于检出限实验的空白加标浓度符合要求。取三者最大值作为方法检出限, 即 1.0 mg/L; 以 4 倍检出限作为测定下限, 即 4.0 mg/L; 未经稀释的样品, 测定上限为校准曲线最高点 25.0 mg/L, 即超出曲线范围需进行合理的稀释再进行测定。

5.7.2 方法准确度

5.7.2.1 方法精密度

(1) 测定有证标准物质

用生态环境部标准样品研究所生产的有证标准物质 (硝酸盐氮溶液) 配制成低、中、高 3 种浓度的标准溶液, 然后用 3 个品牌的仪器同时进行重复测定, 通过计算相对标准偏差来考察方法的精密度。测定结果见表 22-23。

通过表 22-23 可以看出, 不同品牌的仪器, 精密度差异较大。低浓度样品的相对标准偏差小于等于 11.0%, 中浓度样品的相对标准偏差小于 4.0%, 高浓度样品的相对标准偏差小于 6.0%。

(2) 测定实际样品

选取具有代表性的地表水（大沽南路桥断面，代号为①）、地下水（西双塘水厂，代号为②）、生活污水（纪庄子污水处理厂出水，代号为③）和工业废水（石化行业废水，代号为④），3家仪器预制试剂包和自配试剂同时重复测定，计算相对标准偏差，测定结果见表24-25。

选取某市控点位海水样品，在实际样品加标，对低、中、高三个浓度加标样品进行测定。加标浓度为2.00 mg/L的海水样品代号为⑤，加标浓度为10.0 mg/L的海水样品代号为⑥，加标浓度为20.0 mg/L的海水样品代号为⑦。3家仪器预制试剂包和自配试剂同时重复测定6次，计算相对标准偏差。

海水样品前处理过程及实验现象：在测定前，使用Ag型离子净化柱除去氯化物后在加入过硫酸钾溶液时，样品溶液出现棕黄色浑浊现象。在125 °C ± 5 °C消解30分钟后，消解管底部有少量黑色沉淀，取上清液进行转移，并显色测定。测定结果见表26-27。

表 22 标准物质精密度实验结果（预制试剂）

序号	预制试剂								
	品牌 1			品牌 2			品牌 3		
	2.00 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L	2.00 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L	2.00 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L
1	1.8	11.3	22.3	2.1	10.0	20.2	1.8	9.8	17.7
2	2.1	10.8	21.0	2.0	9.9	19.7	2.2	9.5	19.3
3	2.3	10.5	20.6	1.9	9.9	20.0	1.8	9.3	20
4	2.2	11.0	21.5	1.9	10.1	20.1	2.3	9.8	17.9
5	1.9	10.4	19.7	2.2	9.9	19.8	2.1	10.1	18.2
6	2.3	10.2	20.2	1.8	9.8	19.8	2.2	10.3	19.6
平均值/ (mg/L)	2.1	10.7	20.9	2.0	9.9	19.9	2.1	9.8	18.8
标准偏差/ (mg/L)	0.210	0.410	0.933	0.147	0.104	0.197	0.216	0.369	0.97
相对标准偏差/%	10.0	3.9	4.5	7.4	1.1	1.0	10.3	3.8	5.2

表 23 标准物质精密度实验结果（自配试剂）

序号	自配试剂								
	品牌 1			品牌 2			品牌 3		
	2.00 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L	2.00 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L	2.00 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L
1	1.9	10.4	21	2.1	10.2	20.1	2.2	9.9	18.5
2	2.3	10.2	20.8	2.2	10.3	19.6	1.9	10.3	19.4
3	2.2	10.4	19.6	2.2	10.4	20.3	2.0	9.8	18.8
4	1.8	10.3	19.4	1.9	9.8	19.8	1.9	9.9	19.2
5	2.1	10.4	21.2	2.0	9.7	20.2	1.9	10.1	19.3
6	2.2	10.1	21.4	2.0	10.0	20.5	2.1	10.2	19.4
平均值/（mg/L）	2.1	10.3	20.5	2.1	10.1	20.1	2.0	10	19.1
标准偏差/（mg/L）	0.194	0.126	0.852	0.121	0.280	0.331	0.126	0.197	0.369
相对标准偏差/%	9.4	1.3	4.2	5.8	2.8	1.7	6.3	2.0	2.0

表 24 实际样品精密度（预制试剂）

序号	预制试剂												HJ 636 方法			
	品牌 1				品牌 2				品牌 3							
	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④
1	4.3	3.7	13.6	7.5	4.2	3.6	12.5	7.0	3.7	3.4	12.0	7.2	4.11	3.52	12.9	7.35
2	4.1	4.0	15.8	8.0	4.2	3.7	12.6	6.8	3.9	3.2	11.8	7.0	4.23	3.58	12.7	7.29
3	4.0	3.9	14.4	7.3	4.2	3.6	12.5	6.6	3.8	3.1	11.7	6.9	4.17	3.47	12.7	7.24
4	4.2	3.6	14.7	7.6	4.1	3.7	12.8	7.1	4.0	3.0	11.6	6.7	4.09	3.62	12.4	7.60
5	4.8	3.9	14.1	7.4	4.0	3.6	13.3	7.1	3.9	2.7	12.5	6.8	4.13	3.70	12.0	7.21
6	4.23	3.8	14.7	7.2	4.3	3.6	13.0	7.0	4.1	2.5	11.9	6.4	4.20	3.55	13.1	7.09
平均值/ (mg/L)	4.3	3.8	14.6	7.5	4.2	3.6	12.8	6.9	3.9	3.0	11.9	6.8	4.16	3.57	12.6	7.30
标准偏差/ (mg/L)	0.279	0.147	0.740	0.283	0.103	0.052	0.319	0.197	0.141	0.052	0.319	0.273	0.054	0.080	0.388	0.172
相对标准偏差/%	6.6	3.9	5.1	3.8	2.5	1.5	2.5	2.9	3.7	11.0	2.7	4.0	1.4	2.3	3.1	2.4

表 25 实际样品精密度（自配试剂）

序号	自配试剂											
	品牌 1				品牌 2				品牌 3			
	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③	④
1	4.2	3.7	13.1	7.1	4.0	3.6	12.2	7.3	4.1	3.7	12.4	7.3
2	4.1	3.9	12.5	7.3	4.2	3.2	11.9	7.3	4.1	3.5	12.1	7.2
3	4.1	3.5	12.6	7.2	4.3	3.4	12.3	7.2	4.3	3.4	12.2	7.1
4	4.3	3.7	12.6	7.4	4.1	3.4	12.5	7.4	4	3.6	12.2	7.1
5	4.0	3.8	11.9	7.7	3.8	3.5	12.4	7.6	3.9	3.4	12.5	7.4
6	4.4	3.9	12.5	7.2	4.1	3.6	12.6	7.3	4.1	3.5	12.6	7.2
平均值/（mg/L）	4.2	3.8	12.5	7.3	4.1	3.5	12.3	7.4	4.1	3.5	12.3	7.2
标准偏差/（mg/L）	0.147	0.152	0.383	0.214	0.172	0.152	0.248	0.138	0.133	0.117	0.197	0.117
相对标准偏差/%	3.5	4.0	3.0	3.0	4.2	4.4	2.1	1.9	3.3	3.4	1.7	1.7

表 26 实际样品精密度（预制试剂）

序号	预制试剂									HY/T 147.1-2013 方法		
	品牌 1			品牌 2			品牌 3					
	⑤	⑥	⑦	⑤	⑥	⑦	⑤	⑥	⑦	⑤	⑥	⑦
1	3.0	10.7	20.8	3.6	10.4	19.5	3.0	9.9	19.6	2.29	9.63	18.6
2	3.7	9.8	18.7	3.5	10.5	20.2	2.9	9.8	19.3	2.31	9.22	17.6
3	3.2	10.1	19.9	3.6	10.2	19.8	3.3	10.4	19.5	2.30	8.63	20.1
4	3.0	9.7	20.4	3.6	10.6	19.6	3.1	9.6	19.1	2.32	9.30	19.5
5	3.1	10.2	19.6	3.4	10.0	20.5	3.4	9.7	18.9	2.28	9.45	18.9
6	3.1	10.5	20.2	3.2	10.1	20.1	3.2	9.9	20.5	2.29	8.99	19.2
平均值/ (mg/L)	3.2	10.2	19.9	3.5	10.3	20.0	3.2	9.9	19.5	2.30	9.20	19.0
标准偏差/ (mg/L)	0.264	0.388	0.731	0.160	0.237	0.383	0.187	0.279	0.560	0.015	0.354	0.852
相对标准偏差/%	8.3	3.9	3.7	4.6	2.4	2.0	5.9	2.9	2.9	0.7	3.9	4.5

表 27 实际样品精密度（自配试剂）

序号	自配试剂								
	品牌 1			品牌 2			品牌 3		
	⑤	⑥	⑦	⑤	⑥	⑦	⑤	⑥	⑦
1	3.7	10.5	19.7	3.4	10.2	19.2	3.5	10.4	19.5
2	3.1	10.3	19.6	3.2	10.1	19.5	3.5	10.2	19.4
3	3.6	10.3	19.3	3.3	10.3	19.0	3.4	10.1	19.7
4	3.5	10.8	20.2	3.5	10.4	19.9	3.7	10.3	19.9
5	3.3	10.1	20.4	3.0	9.8	20.2	3.2	9.7	20.3
6	3.4	9.8	20.1	3.2	9.6	19.6	3.3	9.7	20.1
平均值/ (mg/L)	3.4	10.3	19.9	3.3	10.1	19.1	3.4	10.1	19.8
标准偏差 (mg/L)	0.216	0.341	0.417	0.175	0.308	0.441	0.175	0.301	0.349
相对标准偏差/%	6.4	3.4	2.1	5.4	3.1	2.4	5.2	3.0	1.8

从上表可以看出，不同品牌的仪器，精密度有差异，从整体上看，高浓度样品的精密度优于低浓度样品。对地表水、地下水、生活污水和工业废水样品的测定结果精密性相对良好。而海水低浓度样品的精密度良好，但与国标方法测定结果差异较大，且海水实验过程中出现明显干扰现象，因此本方法不适用于海水样品的测定。

5.7.2.2 方法正确度

(1) 测定有证标准样品

选取生态环境部标准样品研究所生产的高、中、低三个批次的总氮有证标准样品，分别用三个品牌的预制试剂包和自配试剂同时测定，考察方法的正确度，结果见表 28-29。

表 28 总氮有证标准样品测定结果（预制试剂）

序号	批号	保证值范围/（mg/L）	预制试剂		
			品牌 1/ （mg/L）	品牌 2/ （mg/L）	品牌 3/ （mg/L）
1	203258	1.71±0.12	1.79	1.7	1.44
2			1.81	1.8	1.49
3	203257	2.26±0.17	2.30	2.3	2.09
4			2.33	2.2	2.11
5	203266	3.09±0.18	3.15	3.1	3.20
6			3.21	3.1	3.23

表 29 总氮有证标准样品测定结果（自配试剂）

序号	批号	保证值范围/（mg/L）	自配试剂		
			品牌 1/ （mg/L）	品牌 2/ （mg/L）	品牌 3/ （mg/L）
1	203258	1.71±0.12	1.76	1.74	1.72
2			1.77	1.72	1.75
3	203257	2.26±0.17	2.27	2.25	2.29
4			2.30	2.22	2.29
5	203266	3.09±0.18	3.11	3.01	3.05
6			3.13	3.07	3.08

从上表中可以看出，自配试剂、品牌 1 和品牌 2 的仪器同时测定高、中、低三个浓度的总氮有证标准样品，测定结果均在给定的保证值范围内，而品牌 3 的低浓度总氮有证标准样品测定结果不在给定的保证值范围内。

(2) 实际样品加标测定结果

选取 4 种不同类别的实际样品（地表水、地下水、生活饮用水和工业废水），分别用三个品牌的预制试剂包和自配试剂同时测定，结果见下表。

表 30 实际样品加标测定结果

样品浓度/（mg/L）		预制试剂			自配试剂			HJ 636 方法
		品 牌 1	品牌 2	品牌 3	品牌 1	品牌 2	品牌 3	
地表水	样品浓度	4.3	4.2	3.9	4.2	4.1	4.1	4.16
	加标量	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	加标样浓度	8.4	8.0	7.5	8.5	8.2	7.8	8.03
	加标回收率 （%）	102	95.0	90.0	108	102	92.5	96.8
地下水	样品浓度	3.8	3.6	3.0	3.8	3.5	3.5	3.57
	加标量	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

样品浓度/ (mg/L)		预制试剂			自配试剂			HJ 636 方法
		品 牌 1	品 牌 2	品 牌 3	品 牌 1	品 牌 2	品 牌 3	
	加标样浓度	5.6	5.5	4.8	5.6	5.2	5.4	5.45
	加标回收率 (%)	90.0	95.0	90.0	90.0	85.0	95.0	94.0
生活污 水	样品浓度	14.6	12.8	11.9	12.5	12.3	12.3	12.6
	加标量	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	加标样浓度	23.1	21.6	20.9	22.0	21.4	21.3	21.8
	加标回收率 (%)	85.0	88.0	90.0	95.0	91.0	90.0	92.0
工业废 水	样品浓度	7.5	6.9	6.8	7.3	7.4	7.2	7.30
	加标量	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	加标样浓度	13.2	11.4	11.3	13.3	12.1	12.0	11.7
	加标回收率 (%)	114	90.0	94.0	120	94.0	92.0	88.0

从上表中可以看出，三个品牌分别对地表水、地下水、生活污水和工业废水进行测定，加标回收率均在 80%~120%之间，正确度良好。

5.8 结果计算与表示

试样中总氮的浓度按式 (1) 计算：

$$\rho_{N} = \rho \times D \quad (1)$$

式中： ρ_{N} ——试样中总氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

ρ ——试样中总氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

D ——试样的稀释倍数。

如仪器预存或内置校准曲线，可直接测量得到总氮的测量结果。如经稀释的样品，可将稀释倍数作为设置参数输入，自动计算得到水样中总氮的浓度。

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。平行样测定结果以算术平均值报出。

6 方法比对

选取 4 类具有代表性的水质实际样品，包括地表水（大沽南路桥断面）、地下水（西双塘水厂）、生活污水（纪庄子污水处理厂出水）和工业废水（石化行业废水）。分别采集 7 个浓度水平接近的样品，采用新方法（自配试剂）与国标方法 HJ 636-2012 进行平行双样测定，平均值测定结果见表 31-32：

表 31 方法比对配对测定结果表（地表水和地下水）

地表水/ (mg/L)				地下水/ (mg/L)			
样本数量	新方法测定均值	HJ 636 方法测定均值	配对差值	样本数量	新方法测定均值	HJ 636 方法测定均值	配对差值
1	4.2	4.36	-0.16	1	3.4	3.10	0.30
2	4.2	4.22	-0.02	2	3.2	3.16	0.04
3	4.6	4.27	0.33	3	2.7	2.72	-0.02
4	4.6	4.46	0.14	4	2.6	2.90	-0.30
5	4.1	4.15	-0.05	5	3.8	3.50	0.30
6	4.1	4.31	-0.21	6	3.6	3.40	0.20
7	4.4	4.38	0.02	7	3.1	3.30	-0.20
计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.101 < 1.943$ (t6,0.95)				计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.514 < 1.943$ (t6,0.95)			

表 32 方法比对配对测定结果表（生活污水和工业废水）

生活污水/ (mg/L)				工业废水/ (mg/L)			
样本数量	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值	样本数量	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值
1	12.8	12.2	0.6	1	6.9	7.06	-0.16
2	11.8	12.2	-0.4	2	6.7	7.00	-0.30
3	12.1	12.4	-0.3	3	7.6	7.24	0.36
4	12.6	12.4	0.2	4	7.1	7.08	0.02
5	12.8	12.4	0.4	5	6.6	7.05	-0.45
6	12.5	12.4	0.1	6	7.4	7.11	0.29
7	12.2	12.4	-0.2	7	7.5	7.20	-0.30
计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.403 < 1.943$ (t6,0.95)				计算检验统计量： $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.074 < 1.943$ (t6,0.95)			

由表 30-31 可以看出，采用配对样本 t 检验法对本方法与国标方法进行比对，对地表水、地下水、生活污水和工业废水的检验统计量 t 值分别为 0.101、0.514、0.403 和 0.074，均小于 $t_{6,0.95}$ (1.943)，所以本方法与国标方法的测定结果无显著差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《水质 总氮的应急测定 变色酸—便携式光度法》进行方法验证,其中实验室1为江苏省环境监测中心、2为山东省德州生态环境监测中心、3为大连市生态环境事务服务中心、4为江苏省南京环境监测中心、5为天津市滨海新区生态环境监测中心、6为山西省生态环境监测和应急保障中心(山西省生态环境科学研究院)。验证实验室仪器情况、人员情况分别见表33-34。

表 33 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器 出厂编号	性能状况(计量 /校准状态、量 程、灵敏度等)	备注
江苏省环境监测中心	品牌1 便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
山东省德州生态环境监测中心	品牌3 创谱便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200BPROH11	良好	/
大连市生态环境事务服务中心	绿景便携式水质多参数分析系统	L50	LJ241112010	良好	/
江苏省南京环境监测中心	品牌1 便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
天津市滨海新区生态环境监测中心	品牌2 便携式可见分光光度计	HACH DR1900	193400001004	良好	/
山西省生态环境监测和应急保障中心(山西省生态环境科学研究院)	品牌3 创谱便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200B ROHK91	良好	/

表 34 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	江苏省环境监测中心	胡玲	女	正高级工程师	环境工程	18

		梁宵	男	高级工程师	环境工程	12
2	山东省德州生态环境监测中心	陈海燕	女	高级工程师	环境工程	17
3	大连市生态环境事务服务中心	周艺蓉	女	高级工程师	环境工程	12
		邢军	男	高级工程师	环境工程	15
4	江苏省南京环境监测中心	乔丹丹	女	工程师	建筑环境与设备工程	11
		李琳然	女	助理工程师	环境工程	3
5	天津市滨海新区生态环境监测中心	段利丽	女	高级工程师	化学工程与工艺	27
		王雅楠	女	高级工程师	化学工程与工艺	21
		张稚妍	女	高级工程师	环境科学	16
6	山西省生态环境监测和应急保障中心（山西省生态环境科学研究院）	殷海龙	男	高级工程师	药物分析	17
		霍璐薇	女	高级工程师	环境工程	22
		闫夏璟	女	高级工程师	化学工程与工艺	16
		原文静	女	助理工程师	环境工程	3
		王日华	女	高级工程师	食品科学与工程	17
		郭肖红	女	工程师	分析化学	6
孙力箭	女	工程师	分析化学	6		

7.1.2 验证方案

组织 6 家实验室进行方法验证。验证需要的标准溶液由编制组统一准备、分发，和实际样品由验证单位自备（验证样品涵盖标准方法的全部适用范围，包括有证标准物质、地表水、地下水生活污水和工业废水），然后与验证单位确定验证时间。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要验证方法检出限、方法测定下限、方法精密度、方法正确度等。在实验室方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备，分析步骤应符合方法相关要求。

7.1.2.1 标准曲线及设备核查

（1）校准曲线

分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、10.00 ml、25.00 ml 硝酸钾标准贮备液（100mg/L）置于 6 个 100 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。配制成总氮（以 N 计）质量浓度分别为 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、25.00 mg/L 的标准系列溶液。此为参考浓度，可根据实际样品情况或设备量程调整曲线浓度范围。分别准确移取 5.00 ml 上述标准系列溶液于消解管中，加入 2.50 ml 碱性过硫酸钾溶液，拧紧瓶塞，

放入消解器中，待温度达到 125℃开始计时 30 min。消解过程中温度保持 125℃±5℃，且不得打开瓶塞，冷却后，从制备好的标准系列溶液试样中准确移取 1.00 ml 于另一支新的消解管中，加入 3.50 ml 变色酸溶液，旋紧瓶盖，颠倒混匀，冷却，10℃~40℃条件下显色 10 min 后，按照仪器分析参考条件，用标准系列空白浓度点进行调零，再依次从低到高测量校准系列溶液的校正吸光度，以校正吸光度为纵坐标，对应的总氮（以 N 计）标准系列溶液质量浓度（mg/L）为横坐标建立校准曲线，将曲线回归方程和线性相关系数等信息保存至仪器测量程序中。

（2）校准曲线核查

6 家实验室使用的便携式水质分析仪及其商品化试剂包的品牌各不相同，在使用前对按照（1）建立并存储于仪器内的标准曲线进行核查，确认曲线的适用性，保证直接读出结果的准确性，可作为以后仪器核查的操作要求。核查方法：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定步骤进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内，否则应更新校准曲线。

（3）仪器性能核查

仪器使用期间，每季度至少进行 1 次标准曲线核查；如现场测试前应进行核查，核查过程在实验室内或现场进行均可。核查结果应满足以下要求：选择曲线中间点标准溶液按照试样测定的步骤进行操作，测定值的相对误差应在±10%以内，否则须重新建立校准曲线。

（4）配套商品预制试剂核查

核查方法：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定步骤进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内，否则应更换试剂。按照上述方法对每批次的预制试剂进行验收。；如更换试剂应重新建立校准曲线并按照上述方法进行核查。

（5）现场空白：测定结果应低于方法测定下限。

7.1.2.2 检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法，按照样品分析的全部步骤，按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，按下列公式计算方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）， $n=7$ 时， $t=3.143$ ；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

7.1.2.3 方法精密度的验证

(1) 标准样品的测定

各验证实验室采用浓度分别为 4.10 mg/L、13.7 mg/L 和 20.6 mg/L 的统一有证标准样品，每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2) 实际样品的测定

各验证实验室采用本地区适用范围内非统一实际样品，样品类型包括地下水、地表水、生活污水和工业废水，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限（数据呈偏态分布时计算实验室内和实验间 95%置信区间）。

标准编制组汇总各验证实验室平行样品测定偏差、重复性限等数据，结合国内外相关标准等文献资料，提出平行样品测定偏差等精密度控制指标要求。

7.1.2.4 方法正确度的验证

标准样品的测定：同精密度验证中的标准样品测定，分别计算各浓度样品测定的相对误差。

实际样品的测定：同精密度验证中的实际样品测定，分别计算各类型样品的加标回收率（加标浓度应控制在样品浓度的0.5倍~3倍）。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对误差。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证工作的主要过程

首先，根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型筛选确定方法验证单位。编制验证方案，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。

在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。验证单位根据验证方案开展实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

7.2.2 方法验证数据统计

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，未发现异常数据；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。方法检出限、精密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结论如下。

7.2.3 验证结论

7.2.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

在统计分析时未发现异常值。

7.2.3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

(1) 检出限

6个验证实验室以变色酸-便携式光度法测定总氮的检出限范围为0.2 mg/L~0.9 mg/L, 测定下限范围为0.8 mg/L~3.6 mg/L。本实验室方法检出限为1.0 mg/L, 测定下限为4.0 mg/L。取方法检出限最大值为本方法的检出限, 本方法的检出限为1.0 mg/L, 测定下限为4.0 mg/L。

(2) 精密度

6家实验室分别对总氮浓度为4.1 mg/L、13.7 mg/L、20.6 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范围分别为0.68%~4.1%、0.57%~2.4%、0%~2.4%; 实验室间相对标准偏差分别为2.2%、2.9%、1.9%; 重复性限分别为0.3mg/L、0.6mg/L、0.7mg/L; 再现性限分别为0.4mg/L、1.2 mg/L、1.3mg/L。

6家实验室分别对总氮浓度范围为3.1 mg/L~5.8 mg/L、1.7 mg/L~5.4 mg/L、8.7 mg/L~15.5 mg/L、13.2 mg/L~23.0 mg/L的地表水、地下水、生活污水和工业废水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1.7%~4.3%、1.3%~3.9%、1.8%~2.2%、1.7%~4.3%、0.36%~3.1%、2.9%~5.9%。

(3) 正确度

6家实验室分别对总氮浓度为4.1 mg/L、13.7 mg/L、20.6 mg/L的统一有证标准样品进行了6次重复测定: 相对误差范围分别为-4.4%~2.0%、-3.6%~4.4%、-4.9%~0.49%; 相对误差最终值分别为-0.36%±4.4%、0.012%±5.8%、-1.1%±4.4%。

6家实验室分别对总氮浓度范围为3.1 mg/L~5.8 mg/L、1.7 mg/L~5.4 mg/L、8.7 mg/L~15.5 mg/L、13.2 mg/L~23.0 mg/L, 加标浓度范围为2.0 mg/L~5.0 mg/L、2.0 mg/L~5.0 mg/L、8.0 mg/L~20.0 mg/L、10.0 mg/L~20.0 mg/L的地表水、地下水、生活污水和工业废水非统一实际样品进行了6次加标回收重复测定: 加标回收率范围分别为77.5%~125%、88.0%~107%、80.5%~115%、74.5%~101%。。

7.2.3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

7.2.4 质量保证和质量控制

7.2.4.1 仪器性能核查

仪器使用期间，每季度至少进行 1 次标准曲线核查；每次现场测试前应进行核查，核查过程在实验室内或现场进行均可。核查结果应满足以下要求：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定进行操作，测定值的相对误差应在±10%以内，否则须重新建立校准曲线。如使用仪器配套的商品化预制试剂，可按照上述方法对试剂进行验收或有效性核查；如更换试剂应重新建立校准曲线并按照上述方法进行核查。

由于六家实验室分别用仪器配套的预制试剂对内置曲线中间点浓度进行测定，相对误差范围为-3.7%~5.7%，因此本标准规定测定值的相对误差应在±10%以内。

7.2.4.2 现场空白

6 家实验室以实验用水调零，空白样品吸光度为 0.000 Abs ~0.253 Abs，均低于方法测定下限，本标准规定每次至少测定 1 个现场空白，测定结果应低于方法测定下限。

7.2.4.3 标准曲线

本标准曲线浓度范围为 0~25.0 mg/L，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异。6 个实验室自配试剂标准曲线的线性系数均 ≥ 0.996 ，预制试剂标准曲线的线性系数均 ≥ 0.998 ，内置曲线中间点浓度测定相对误差为-3.7%~5.7%。

因此本标准规定建立的校准曲线相关系数应 ≥ 0.995 。

7.2.4.4 平行样

6 家实验室内平行样测定的相对偏差范围为 0.5%~6.4%，考虑到现场条件的不稳定性，平行样测定结果的相对偏差应控制在±15%以内。

7.2.4.5 基体加标和质控样品

6 家实验室实际样品加标回收率范围为 74.5%~125%，因此本标准规定基体加标样品的加标回收率应在 70%~130%之间。

6 家实验室标准样品测定结果的相对误差在-4.9%~4.4%之间，每批样品（ ≤ 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品或有证标准样品，加标回收率应在 70%~130%之间；有证标准样品测定值应在其不确定度范围内，或者相对误差在±10%以内。

7.2.4.7 注意事项

针对光度法的方法特点，比色皿或比色管质量的高低直接影响测定结果。通过市场调研发现，有些品牌仪器配备的样品管可同时作为比色管直接使用，有些比色管上存在比色方向标记、有些又不存在任何标记。

6 家实验室分别按 10%的比列对样品管进行抽检，按照样品测定的全部步骤对浓度为 5.00 mg/L 的总氮标准溶液进行测定，实验室内吸光度极差为 0.003Abs~0.019Abs。结合

《水质 氨氮的测定 纳氏试剂-便携式光度法》中的相关规定，本标准在注意事项中列出了以下内容：

(1) 如仪器配套的消解管即为比色管，须进行消解管的一致性检查。每批次消解管随机抽取 20% (≤ 10 个至少抽取 2 个)，当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的消解管插入比色池，在测定波长下，记录吸光度 A_0 ，向左向右分别旋转 90° ，记录吸光度 A_1 和 A_2 ，分别计算与 A_0 的差值，差值 ≤ 0.020 则表明该消解管均匀度较好，可以使用。另外分别统计所有抽查样品管 A_0 、 A_1 、 A_2 的平均值，并计算每个消解管 A_0 、 A_1 、 A_2 与平均值的差值，若这些差值均 ≤ 0.020 则表示同批次消解管可以使用，否则须将所有消解管进行检查，满足上述要求的消解管才能作为比色管使用。

(2) 如仪器配套专用比色管无明确方向标识，可自加刻线标注。每次测试时应注意放入仪器的位置保持一致。

(3) 若消解管和比色管需重复利用，则在样品测试结束后应用水充分清洗，避免试样之间的干扰。

(4) 需稀释的样品应在过滤后混匀的试样中移取。最小取样体积 ≥ 0.1 mL，单次稀释倍数不超过 100 倍。

(5) 若基体加标回收率不合格，可采用稀释样品进行测定，稀释后总氮的浓度不低于方法测定下限，同时测定 1 个基体加标样品，并满足对质控保证和质量控制中对于基体加标的要求。若基体加标回收率仍不合格，说明存在基体干扰，本方法不适用。

8 标准实施建议

本标准可用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总氮的现场测定，解决应急监测、污染趋势和溯源快速研判等问题，本标准发布实施后，可与已有实验室监测标准形成互补，为环境质量标准、污染物排放标准的执行提供技术支撑。

9 专家文审修改意见说明

标准编制组于 2025 年 5 月收到了征求意见稿专家文审的意见汇总，经过反复斟酌，针对各项意见，回复情况如下。

(1) 修改名称将“光度法”修改为“分光光度法”，理由：目前便携式设备可以达到分光的要求，且编制说明和调研的仪器也满足分光的要求。

回复：未采纳。目前市面上的便携设备既有“滤光片”原理，也有“光栅”原理，即“固定波长”和“可调波长”，为了使该标准发布后更具普适性，不对标准名称进行修改。但在标准文本中删除了“410 nm~420 nm”这一表述，改为了 $410\text{nm} \pm 10\text{nm}$ ，避免引起连续光谱的误解。

(2) 建议去掉 8 测定前准备-条款。

回复：采纳。已去掉 8 测定前准备-条款。

(3) 试样是否需要过滤。

回复：采纳。已在“试样的制备”部分添加：“注 1：在应急等特殊监测工作中，如果

已知水体中投放了大量药剂，导致颗粒物含量高，消解前应使用注射器（6.6）和水系针式微孔滤膜过滤器（6.7）过滤后测定。”

是否要求现场建立标准曲线，内置的曲线是否可用，如何校准。

（4）是否要求现场建立标准曲线，内置的曲线是否可用，如何校准。

回复：已在文本 11.1 部分规定设备性能核查要求。“现场测试前后，应核查总氮测定的示值误差。核查结果应满足以下要求，否则样品测定结果无效：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定（8.4）进行测定，测定值的相对误差应在±15%以内。”

（5）标准文本中，废物处置是否也要限定为现场？

回复：已删除“废物处置”相关内容。

（6）本标准是建立统一的便携式测定标准。试剂等是研究主要内容，在充分调研市售设备后确定内容。对预制试剂的试验内容在于对预制试剂验证核查的控制要求，无需给出具体厂家的具体数据，避免广告嫌疑，建议调整一下编制说明的数据顺序和对应的研究目的；仪器设备的厂商和型号不必出现在编制说明中，可以介绍各自（如 1 号产品、2 号产品等）性能（比如比色波长等）

回复：采纳。对编制说明的内容结构进行了合理调整。涉及到的三家仪器也分别用了品牌 1、品牌 2 和品牌 3 代替。详见编制说明 5 方法研究报告部分。

（7）工作的需要和适用范围尽量前后一致。

回复：采纳。已在编制说明 2.2 “相关环境质量和污染物排放标准”和 5.1 “方法的适用性”中进行统一。

2.2.1 国内生态环境质量标准和污染物排放标准：总氮是地表水水质评价的基本项目，在《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）规定了地表水的标准限值，在《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中规定了污水处理厂生活污水的排放限值。总氮也是工业废水排放基本控制项目之一，如在化学合成类工业、焦化、化肥（氮肥）、制药工业、电镀工业、造纸工业、金属制造业等都规定了总氮的排放限值。因此，总氮指标的监控，在生态环境质量和污染物控制中十分重要，生态环境质量标准和污染物排放标准中总氮的浓度限值及推荐的检测方法见表 1。

5.1 明确本方法的适用范围。充分考虑市场便携式仪器现状和地表水环境质量标准中各类水质总氮的限值，确定本标准的适用范围。本标准涉及的便携式光度法适用范围为地表水、地下水、生活污水、工业废水的现场测定。

由于海水中氯化物浓度一般为 20000mg/L 以上，大量氯离子的存在造成基体干扰较大，目前海水总氮的测定多使用镉柱还原法，不受海水盐度变化的干扰，尤其适用于低浓度水样的分析。本标准采用变色酸法测定总氮，对氯化物的影响使用 Ag 型离子净化柱或进行稀释去除，因大体积稀释不适用于海水中低含量目标物的检测，而去除含有 20000 mg/L 以上氯化物的海水样品至少需 2 根以上 1g 的 Ag 型离子净化柱，活化和去除时间长，且可能去除不彻底。5.7.2 中编制组使用 Ag 型离子净化柱去除氯化物后进行测定，其中，低浓度样品测定结果与国标方法（HY/T 147.1-2013）误差较大。因此，本标准适用范围中未包含海水。

对于氯化物浓度较高的入海排污口和入海河流样品，由于其氯化物浓度一般为

20000mg/L 以下，且目标物含量与普通地表水差异不大，使用 Ag 型离子净化柱去除氯离子干扰或进行稀释后，适用于本方法。

本标准选择的仪器设备为便携式设备，是为了应用便携式仪器解决现场测定的目的。鉴于便携式仪器的应用场景，一般取样量不如实验室标准方法大，特别是屏蔽可能干扰因素的手段有限，因此本标准的适用范围虽然包含地表水、地下水、生活污水和工业废水等各种水质类型，但主要应用还是围绕现场快速检测，可在应急监测、溯源排查监测等工作中发挥快速便捷的效能，与实验室测定方法形成互补。

(8) 适用范围不包含海水时建议增加去除氯离子的程度和实际海水之间的关联，再给出不适用于海水的结论。

回复：采纳。编制说明 5.1 中已增加“由于海水中氯化物浓度一般为 20000mg/L 以上，大量氯离子的存在造成基体干扰较大，目前海水总氮的测定多使用镉柱还原法，不受海水盐度变化的干扰，尤其适用于低浓度水样的分析。本标准采用变色酸法测定总氮，对氯化物的影响使用 Ag 型离子净化柱或进行稀释去除，因大体积稀释不适用于海水中低含量目标物的检测，而去除含有 20000 mg/L 以上氯化物的海水样品至少需 2 根以上 1g 的 Ag 型离子净化柱，活化和去除时间长，且可能去除不彻底。5.7.2 中编制组使用 Ag 型离子净化柱去除氯化物后进行测定，其中，低浓度样品测定结果与国标方法（HY/T 147.1-2013）误差较大。因此，本标准适用范围中未包含海水。”

(9) 分析海洋系列标准的方法测定原理，与本原理差异情况等。

回复：采纳。编制说明 5.1 中已增加“目前海水总氮的测定多使用镉柱还原法，不受海水盐度变化的干扰，尤其适用于低浓度水样的分析。本标准采用变色酸法测定总氮，大量氯离子的存在造成基体干扰较大。”

(10) 商品预制试剂包含的抗氯离子内容如果非常清晰则需要增加实验室内验证确认数据，如果无法进行确认试验，就文献数据说明其缺陷以及选择 Ag 柱的优点。

回复：采纳。已在编制说明添加“3.2.3 预制试剂包中的抗干扰试剂”章节。部分品牌在变色酸法测定总氮的过程中还涉及到铈和偏亚硫酸钠试剂的使用，编制组通过查阅文献和实验研究了这两种试剂的适用性。

(11) 在方法比对（表 36）是否采用了 Ag 柱去除，去除后依然无法适用的证明；

回复：采纳。已在编制说明 5.7.2 中描述：“海水样品前处理过程及实验现象：在测定前，使用 Ag 型离子净化柱除去氯化物后在加入过硫酸钾溶液时，样品溶液出现棕黄色浑浊现象。在 125 °C ± 5 °C 消解 30 分钟后，消解管底部有少量黑色沉淀，取上清液进行转移，并显色测定。”。在结论中增加“海水低浓度样品的精密度良好，但与国标方法测定结果差异较大，且海水实验过程中出现明显干扰现象，因此本方法不适用于海水样品的测定。”

(12) 方法验证使用预制试剂是为了给出核查使用的控制限，不用放在文本的验证结论中。

回复：采纳。已修改文本验证结论。

(13) 13. 便携式设备一般是直接读检测结果，结果计算公式建议变换成现场实际情况，还有标准曲线的表示等一并统一。

回复：采纳。计算公式更改如下：

水样中总氮的浓度按式（1）计算：

$$\rho_N = \rho \times D \quad (1)$$

式中： ρ_N ——试样中总氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

ρ ——试样中总氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

D——试样的稀释倍数。

（14）P17 页 第 4 行，“大量离子存在”是否应为“大量氯离子存在”。

回复：采纳。已改为“大量氯离子存在”。

编制说明中未对选择哈希、芬克、众科三个品牌做研究给出说明，请补充。

（15）编制说明中未对选择哈希、芬克、众科三个品牌做研究给出说明，请补充。

回复：采纳。哈希、芬克、众科三个品牌包含了进口仪器和国产仪器，是目前市面上的主流品牌，客户群体众多，因此选择这三家仪器进行实验更具代表性。编制说明 4.1（4）已进行了补充说明。

（16）表 6、表 7、表 11 分别对 14 种、16 种、12 种国内部分便携式分光光度计做了介绍，数量不一致、品牌也不统一，建议统一数量和品牌。三个表中均未见对芬克品牌的介绍，众科创谱是不是就是众科，请补充及全文统一。

回复：采纳。已对三个表格中便携式分光光度计的数量和品牌统一，且增加对芬克品牌的介绍。

（17）P32 页，5.6.6 Ag 型离子净化柱：1g~2.5g 编制说明只研究了 1g 银柱去除氯离子的效率，是否存在 $\geq 1\sim 2.5\text{g}$ 的银柱？请说明。

回复：采纳。市面上 Ag 型离子净化柱的规格只有 1g 和 2.5g 两种。已在文本和编制说明仪器和设备中修改为：“Ag 型离子净化柱：1g 或 2.5g。”

（18）P45~47 页，5.10.2 方法测定范围 表 21~表 23 数据，特别是 P47 页的结论“当浓度为 2.00 mg/L 时，三种仪器品牌测定结果的相对误差绝对值均在 20%以内。”不支撑本节标题及研究目的，请核实并修改。

回复：采纳。已修改为：“海水低浓度样品的精密度良好，但与国标方法测定结果差异较大，且海水实验过程中出现明显干扰现象，因此本方法不适用于海水样品的测定。”

（19）编制说明 P55 页，方法比对，内容过于简单，请补充。

回复：采纳。方法比对部分补充以下内容：由表 30-31 可以看出，采用配对样本 t 检验法对本方法与国标方法进行比对，对地表水、地下水、生活污水和工业废水的检验统计量 t 值分别为 0.101、0.514、0.403 和 0.074，均小于 $t_{6,0.95}$ （1.943），所以本方法与国标方法的测定结果无显著差异。

（20）P55 页，表 34、表 35、表 36，第 1、5 列应为序号；第 3、7 列，请统一对 HJ636 的表述。

回复：采纳。表格第 1 列和第 5 列由“样本数量”修改为“序号”。第 3、7 列，已对 HJ636 统一表述位“HJ 636 方法”。

（21）P59 页，7.2.3.1 异常数据的剔除理由不充分，而且是部分剔除，请保留或增加验证单位。

回复：采纳。对验证数据重新进行整理，不再区分预制试剂和自配试剂，验证单位预

制试剂不合格的情况下将自行采用自配试剂进行实验测定。已修改为“在统计分析时未发现异常值。”

(22) 未见详细的方法验证方案和各验证单位的数据表，请补充。

回复：各单位的验证数据表，即验证报告作为附件附在了编制说明后。

(23) 5 干扰及消除 建议增加使用两支银柱可去除氯离子上限要求。

回复：未采纳。因市面上有两种 Ag 柱规格，不同规格去除氯离子上限不同，因此，只将 1 支 1g Ag 柱可去除的氯离子说明，便于计算和判断。

(24) Ag 型离子净化柱：1 g~2.5 g 编制说明只研究了 1g 有银柱，为什么提出 1 g~2.5 g 的银柱。请说明。

回复：因市面上 Ag 柱的规格有 1g 和 2.5g 两种。已在文本和编制说明仪器和设备中修改为：“Ag 型离子净化柱：1 g 或 2.5 g。”

(25) 比色皿（比色管）厚度（直径）是影响检出限的重要因素之一，建议，根据研究所用的仪器及数据、结论，给出较为确定的比色皿（比色管）厚度（直径）。

回复：未采纳。目前市面上的便携设备品牌型号众多、比色皿和比色管的规格也存在差异，无法完全统一。

(26) 文本中未见使用便携式分光光长计自带校准曲线时 如何进行适用性核查的具体要求，建议增加到质量保证和质量控制章节。

回复：采纳。在标准文本 11 质量保证和质量控制部分增加了相关内容，具体如下：

仪器使用期间，每月至少进行 1 次标准曲线核查；如长期未使用（超过半年）、更换主要试剂、现场测试前也应进行核查，核查过程在实验室内或现场进行均可。核查结果应满足以下要求：选择曲线中间点标准溶液按照试样测定的步骤进行操作，测定值的相对误差应在±10%以内，否则须重新建立校准曲线。

(27) 文本中有证标准物质相对误差应在 15%范围的要求是否合理？编制说明也未提供支持依据，建议核实并说明。

回复：采纳。修改为“有证标准物质相对误差应在 10%范围的要求”是根据 6 家验证单位的验证数据结果得出的结论。6 家实验室对含总氮浓度为 4.10 mg/L、13.7 mg/L、20.6 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-4.4%~2.0%，-3.6%~4.4%，-4.9%~0.49%；相对误差最终值分别为-0.36%±4.4%，0.012%±5.8%，-1.1%±4.4%，兼顾现场条件的不稳定性，有证标准物质相对误差应在 10%范围。

具体数据见编制说明附件 1 验证报告 2.3 方法正确度数据汇总。

10 参考文献

- [1] 王朝霞. 河流水体富营养化的影响因素及水质变化分析[J]. 农业与技术, 2020, 40(14): 117-118.
- [2] 竹俊如. 水体中有机污染物的快速检测方法和仪器的研究[D]. 上海, 华东师范大学, 2008:1-80.
- [3] 张丽红. 便携式水质分析仪器的应用前景[J]. 资源节约与环保, 2015(05): 48-49.
- [4] ISO 11905-1:1997: Water quality - Determination of nitrogen - Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate[S].
- [5] ISO/TR 11905-2:1997: Water quality — Determination of nitrogen — Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, chemiluminescence detection[S].
- [6] ASTM D5176-91:1995: Standard Test Method for Total Chemically Bound Nitrogen in Water by Pyrolysis and Chemiluminescence Detection[S].
- [7] 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: 科学出版社, 2012.
- [8] 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: 科学出版社, 2013.
- [9] 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: 科学出版社, 2013.
- [10] 环境保护部. 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法: HJ 199-2005[S]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [11] Philip W. West , T. P. Ramachandran. Spectrophotometric determination of nitrate using chromotropic acid[J]. Analytica Chimica Acta, 1966, 35: 317-324.
- [12] J. W. Robinson , C. J. HSU. Spectroscopic studies of the chromotropic acid-nitrate reaction[J]. Analytica Chimica Acta, 1969, 44: 51-58.
- [13] Deirdre Cogan, Cormac Fay, et al. Development of a low cost microfluidic sensor for the direct determination of nitrate using chromotropic acid in natural waters[J]. Analytical Methods, 2015, 7:5396-5405.
- [14] Laura Bulgariu, Dumitru Bulgariu. Direct determination of nitrate in small volumes of natural surface wates using a simple spectrophotometric method[J]. DE Gruyter, 2012, 31(3-4): 201-207.
- [15] 朱 兰, 战 涛, 余海芬等. 水质的国标检测方法与快速检测方法比较[J]. 上海农业学报, 2014, 30(1): 121-123.
- [16] 陈 晨. 环境中总氮的快速测定方法研究[J]. 硅谷, 2012, 5(23): 112-113.
- [17] 杨佩丽, 曹 云, 张前龙等. 快速测定水源水中总磷、总氮方法应用分析[J]. 河南预防医学, 2013, 24(4): 284-287.

附件一

方法验证报告

方法名称： 水质 总氮的测定 变色酸-便携式光度法

项目主编单位： 天津市生态环境监测中心

验证单位： 江苏省环境监测中心、山东省德州生态环境监测中心、
大连市生态环境事务服务中心、江苏省南京环境监测中心、
天津市滨海新区生态环境监测中心、
山西省生态环境监测和应急保障中心（山西省生态环境科学研究院）

项目负责人及职称： 王琳（高级工程师）

通讯地址及电话： 天津市南开区复康路19号 电话： 022-87671670

报告编写人及职称： 王琳（高级工程师） 张亚尼（助理工程师）

报告日期： 2025 年 03 月 10 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《水质 总氮的测定 变色酸—便携式光度法》进行方法验证,其中实验室1为江苏省环境监测中心、2为山东省德州生态环境监测中心、3为大连市生态环境事务服务中心、4为江苏省南京环境监测中心、5为天津市滨海新区生态环境监测中心、6为山西省生态环境监测和应急保障中心(山西省生态环境科学研究院)。验证实验室人员情况、仪器情况、试剂及容器情况分别见表1-1~表1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	职务或职称	所学专业	从事相关分析
1	江苏省环境监测中心	胡玲	女	正高级工程师	环境工程	18
		梁宵	男	高级工程师	环境工程	12
2	山东省德州生态环境监测中心	陈海燕	女	高级工程师	环境工程	17
3	大连市生态环境事务服务中心	周艺蓉	女	高级工程师	环境工程	12
		邢军	男	高级工程师	环境工程	15
4	江苏省南京环境监测中心	乔丹丹	女	工程师	建筑环境与设备工程	11
		李琳然	女	助理工程师	环境工程	3
5	天津市滨海新区生态环境监测中心	段利丽	女	高级工程	化学工程与工	27
		王雅楠	女	高级工程师	化学工程与工艺	21
		张稚妍	女	高级工程	环境科学	16
6	山西省生态环境监测和应急保障中心(山西省生态环境科学研究院)	殷海龙	男	高级工程	药物分析	17
		霍潞薇	女	高级工程	环境工程	22
		闫夏璟	女	高级工程	化学工程与工	16
		原文静	女	助理工程	环境工程	3
		王日华	女	高级工程	食品科学与工	17
		郭肖红	女	工程师	分析化学	6
		孙力箭	女	工程师	分析化学	6

表 1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准 状态、量 程、灵敏度 等)	备注
江苏省环境监测中心	芬克便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
山东省德州生态环境监测中心	众科创普便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200BPROII11	良好	/
大连市生态环境事务服务中心	绿景便携式水质多参数分析系统	50	LJ241112010	良好	/
江苏省南京环境监测中心	芬克便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
天津市滨海新区生态环境监测中心	哈希便携式可见分光光度计	HACH DR1900	193400001004	良好	/
山西省生态环境监测和应急保障中心(山西省生态环境科学研究院)	众科创谱便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200BP ROHK91	良好	/

表 1-3 使用试剂及溶剂情况登记表

验证单位	名称	生产厂家	纯度, 规格	纯化处理方法
江苏省环境监测中心	过硫酸钾	默克	优级纯/1000g	/
	硫酸	南京化学试剂股份有限公司	分析纯/500ml	/
	变色酸	颖心实验室	分析纯/25g	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500 g	/
山东省德州生态环境监测中心	过硫酸钾	Supelco	分析纯/1kg	/
	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯/500 g	/
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500 ml	/
	变色酸	上海阿拉丁生化科技有限公司	优级纯/500g	/
大连市生态环境事务服务中心	硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯 /3000ml	/
	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯/500g	/

验证单位	名称	生产厂家	纯度, 规格	纯化处理方法
	过硫酸钾	优耐德引发剂(上海)有限公司	分析纯/500g	/
	变色酸	MREDA TECHNOLOGY INC	分析纯/25g	/
江苏省南京 环境监测中心	过硫酸钾	默克	优级纯/1000g	/
	硫酸	南京化学试剂股份有限公司	分析纯/500ml	/
	变色酸	颖心实验室	分析纯/25g	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500 g	/
天津市滨海 新区生态环境 监测中心	过硫酸钾	阿拉丁	99.99% metals basis	/
	变色酸	天津市光复科技发展有限公司	分析纯/25g	/
	硫酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯/500ml	/
	氢氧化钠	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯/500g	/
山西省生态 环境监测和 应急保障中 心(山西省 生态环境科 学研究院)	变色酸	国药集团化学试剂有限公司	化学纯/25g	/
	过硫酸钾	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯/100g	/
	硫酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯/500ml	/
	氢氧化钠	天津科密欧	优级纯/500g	/

1.2 实验室仪器设备核查

表 1-4 比色管抽检数据表

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2024 年 11 月 11 日

序号	浓度 5.00mg/L 总氮标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.203	/	5.4	/
2	0.193	/	4.9	/
3	0.199	/	5.2	/
4	0.206	/	5.5	/
5	0.205	/	5.4	/
6	0.201	/	5.3	/
平均值	0.201	/	5.3	/
极差	0.013	/	0.6	/
相对标准偏差 (%)	2.4	/	4.0	/

表 1-5 比色管抽检数据表

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年11月4日—11月5日

序号	浓度 5.00mg/L 总氮标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.289	/	4.8	/
2	0.301	/	5.0	/
3	0.297	/	5.0	/
4	0.302	/	5.1	/
5	0.300	/	5.0	/
6	0.295	/	4.9	/
平均值	0.297	/	5.0	/
极差	0.013	/	0.3	/
相对标准偏差 (%)	1.6	/	2.0	/

表 1-6 比色管抽检数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024.11.4 -11.5

序号	浓度 5.00mg/L 总氮标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.243	/	4.8	/
2	0.248	/	4.9	/
3	0.245	/	4.9	/
4	0.251	/	5.0	/
5	0.247	/	4.9	/
6	0.240	/	4.8	/
平均值	0.246	/	4.9	/
极差	0.011	/	0.2	/
相对标准偏差 (%)	1.6	/	1.5	/

表 1-7 比色管抽检数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	浓度 5.00mg/L 总氮标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.201	/	5.3	/
2	0.186	/	4.6	/
3	0.197	/	5.1	/
4	0.205	/	5.5	/
5	0.199	/	5.2	/
6	0.189	/	4.8	/
平均值	0.196	/	5.1	/
极差	0.019	/	0.9	/
相对标准偏差 (%)	3.7	/	6.5	/

表 1-8 比色管抽检数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 22 日

序号	浓度 5.00mg/L 总氮标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.103	0.100	5.0	4.8
2	0.105	0.105	5.1	5.1
3	0.105	0.102	5.1	4.9
4	0.102	0.101	4.9	4.9
5	0.102	0.100	4.9	4.8
6	0.105	0.103	5.1	5.0
平均值	0.104	0.102	5.0	4.9
极差	0.003	0.005	0.2	0.3
相对标准偏差 (%)	1.4	1.9	2.0	2.4

表 1-9 比色管抽检数据表

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	浓度 5.00mg/L 总氮标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.282	/	5.3	/
2	0.277	/	5.2	/
3	0.276	/	5.1	/
4	0.273	/	5.1	/
5	0.255	/	4.7	/
6	0.256	/	4.7	/
平均值	0.270	/	5.0	/
极差	0.027	/	0.6	/
相对标准偏差 (%)	4.1	/	5.2	/

1.3 空白实验

表 1-10 空白实验数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.062
2	0.063
3	0.067
4	0.070
5	0.064
6	0.065
7	0.067
8	0.064
9	0.069
10	0.065
平均值	0.066
比色管 (皿) 规格： 16mm 是否带方向标识： 是 光路方式 (单向/双向叠加)： 单向	

表 1-11 空白实验数据表

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 4 日—11 月 5 日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.255
2	0.250
3	0.242
4	0.258
5	0.250
6	0.258
7	0.259
8	0.258
9	0.251
10	0.253
平均值	0.253
比色管 (皿) 规格： 24mm 是否带方向标识： 是 光路方式 (单向/双向叠加)： 单向	

表 1-12 空白实验数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024 年 11 月 6 日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.005
2	0.005
3	0.001
4	0.003
5	0.004
6	0.003
7	0.002
8	0.004
9	0.003
10	0.001
平均值	0.003
比色管 (皿) 规格： 16mm 是否带方向标识： 否 光路方式 (单向/双向叠加)： 旋转	

表 1-13 空白实验数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.064
2	0.066
3	0.062
4	0.065
5	0.069
6	0.064
7	0.061
8	0.063
9	0.067
10	0.063
平均值	0.064
比色管 (皿) 规格: 16mm 是否带方向标识: 是 光路方式 (单向/双向叠加): 单向	

表 1-14 空白实验数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 22 日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.024
2	0.020
3	0.026
4	0.024
5	0.025
6	0.026
7	0.022
8	0.024
9	0.021
10	0.022
平均值	0.023
比色管 (皿) 规格: 16mm 是否带方向标识: 是 光路方式 (单向/双向叠加): 双向	

表 1-15 空白实验数据表

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.101
2	0.129
3	0.139
4	0.144
5	0.128
6	0.136
7	0.137
8	0.156
9	0.144
10	0.140
平均值	0.135
比色管 (皿) 规格: 24mm 是否带方向标识: 是 光路方式 (单向/双向叠加): 单向	

1.4 仪器内置曲线核查

表 1-16 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00	/	/
吸光度 (Abs)	0.000	0.005	0.041	0.088	0.190	0.547	/	/
回归方程	截距 a= -0.016 斜率 b= 0.0222 相关系数 r= 0.9985 回归方式: 线性回归 回归方程 y=0.0222x-0.016 , r=0.9985							
5.00 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.104	0.093	0.099	0.106	0.104	0.102	备注	
5.00 mg/L 测定浓度 (mg/L)	5.4	4.9	5.2	5.5	5.4	5.3	采用芬克品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线。	
相对误差 (%)	8.0	-2.0	4.0	10.0	8.0	6.0		

表 1-17 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 4 日—11 月 5 日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0	0.75	1.50	3.00	7.50	15.0	30.0	/
吸光度 (Abs)	0.000	0.050	0.095	0.189	0.436	0.849	1.500	/
回归方程	截距 a= 0.0309 斜率 b= 0.0503 相关系数 r= 0.9978 回归方式：线性回归 回归方程 y= 0.0503x+0.0309							
5.00 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.291	0.290	0.293	0.285	0.287	0.289	备注	
5.00 mg/L 测定浓度 (mg/L)	4.9	4.8	4.9	4.7	4.8	4.8	采用众科创普品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	-2.0	-4.0	-2.0	-6.0	-4.0	-4.0		

表 1-18 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024 年 11 月 5 日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00	/	/
吸光度 (Abs)	0.000	0.055	0.135	0.245	0.479	1.295	/	/
回归方程	截距 a=-0.0065 斜率 b=0.0516 相关系数 r=0.9993 回归方式：线性回归 回归方程 y = 0.0516x - 0.0065							
5.00 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.243	0.248	0.245	0.251	0.247	0.240	备注	
5.00 mg/L 测定浓度 (mg/L)	4.8	4.9	4.9	5.0	4.9	4.8	采用绿景品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	-4.0	-2.0	-2.0	0.0	-2.0	-4.0		

表 1-19 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00	/	/
吸光度 (Abs)	0.000	0.008	0.034	0.088	0.187	0.552	/	/
回归方程	截距 a= -0.018 斜率 b= 0.0224 相关系数 r= 0.9980 回归方式：线性回归 回归方程 y=0.0224x-0.018							
5.00 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.101	0.085	0.096	0.105	0.098	0.090	备注	
5.00 mg/L 测定浓度 (mg/L)	5.3	4.6	5.1	5.5	5.2	4.8	采用芬克品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	6.0	-8.0	2.0	10.0	4.0	-4.0		

表 1-20 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 22 日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00	/	/
吸光度 (Abs)	0.012	0.029	0.060	0.102	0.196	0.464	/	/
回归方程	截距 a= 7.02×10^{-4} 斜率 b= 1.81×10^{-2} 相关系数 r= 0.9999 回归方式：线性回归 回归方程 $y=7.02 \times 10^{-4} + 1.81 \times 10^{-2}x$							
5.00 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.102	0.105	0.104	0.102	0.101	0.104	备注	
5.00 mg/L 测定浓度 (mg/L)	4.9	5.1	5.0	4.9	4.9	5.0	采用哈希品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	-2.0	2.0	0.0	-2.0	-2.0	0.0		

表 1-21 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024 年 11 月 11 日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0	0.75	1.5	3.0	7.5	15	30	/
吸光度 (Abs)	0.000	0.045	0.086	0.170	0.393	0.765	1.350	/
回归方程	截距 a=0.028 斜率 b=0.045 相关系数 r=0.997 回归方式：一次线性回归 回归方程 y=0.045x+0.028							
5.00 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.282	0.277	0.276	0.273	0.255	0.256	备注	
5.00 mg/L 测定浓度 (mg/L)	5.3	5.2	5.1	5.1	4.7	4.7	采用众科创普品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	6.0	4.0	2.0	2.0	-6.0	-6.0		

1.5 校准曲线

表 1-22 校准曲线数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 12 日

	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00
吸光度	0.000	0.072	0.171	0.327	0.592	1.258
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0497x+0.043 , r=0.9968					
吸光度	0.000	0.005	0.041	0.088	0.190	0.547
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0222x-0.016 , r=0.9985					

表 1-23 校准曲线数据表

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 6 日

浓度 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00
吸光度	0.000	0.111	0.257	0.495	0.873	2.162
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0854x+0.030 , r=0.9995					
吸光度	0.000	0.065	0.147	0.295	0.564	1.409

转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0561x+0.0066 , r=0.9999					

表 1-24 校准曲线数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024 年 11 月 5 日

浓度 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00
吸光度	0.000	0.047	0.127	0.256	0.514	1.211
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0485x+0.0075 , r=0.9996					
吸光度	0.000	0.046	0.119	0.246	0.511	1.207
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0485x+0.0033 , r=0.9997					

表 1-25 校准曲线数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 12 日

浓度 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00
吸光度	0.000	0.063	0.166	0.318	0.577	1.246
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0493x+0.037 , r=0.9972					
吸光度	0.000	0.008	0.034	0.088	0.187	0.552
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	y=0.0224x-0.018 , r=0.9980					

表 1-26 校准曲线数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 24 日

浓度 (mg/L)	0	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00
吸光度	0.000	0.048	0.137	0.288	0.558	1.318
转 90° 吸光度	0.000	0.049	0.138	0.290	0.561	1.321
吸光度差值	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003
曲线方程	y=0.0528x+0.00871, r=0.9995					
吸光度	0.000	0.017	0.048	0.090	0.184	0.452
转 90° 吸光度	0.001	0.017	0.049	0.093	0.185	0.453
吸光度差值	0.001	0.000	0.001	0.003	0.001	0.001
曲线方程	y=0.0181x +0.000702, r=0.9999					

表 1-27 校准曲线数据表

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心
(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024年11月12日

浓度 (mg/L)	0	1.0	2.5	5.0	10.0	25.0
吸光度	0.000	0.065	0.165	0.344	0.694	1.600
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	$y = 0.064x + 0.013$, $r = 0.9993$					
吸光度	0.000	0.063	0.144	0.257	0.524	1.189
转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/
吸光度差值	/	/	/	/	/	/
曲线方程	$y = 0.047x + 0.020$, $r = 0.9991$					

1.6 方法检出限、测定下限测试数据

6 家实验室分别对总氮加标浓度为 4.0 mg/L (江苏)、1.0 mg/L (德州)、1.0 mg/L (大连)、4.0 mg/L (南京)、4.0 mg/L (滨海)、4.0 mg/L (山西) 的样品进行 7 次测定, 计算检出限和测定下限, 测试数据见表 1-28。

表 1-28 方法检出限、测定下限测试数据表 (mg/L)

测试日期：2024年10月25日至11月12日

编号	1 江苏	2 德州	3 大连	4 南京	5 滨海	6 山西	
测定结 (mg/L)	1	3.7	0.9	1.0	3.7	4.0	5.5
	2	3.7	0.8	1.0	3.8	3.9	5.2
	3	3.6	0.7	1.0	4.3	4.1	5.3
	4	3.7	1.0	0.9	3.8	4.3	5.3
	5	4.0	0.9	1.0	3.9	3.9	5.8
	6	4.1	0.9	0.9	4.1	3.7	5.2
	7	4.3	0.8	0.9	4.4	4.3	5.2
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	3.9	0.9	1.0	4.0	4.0	5.4	
标准偏差 S_i (mg/L)	0.26	0.10	0.053	0.27	0.22	0.22	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/L)	0.9	0.4	0.2	0.9	0.8	0.7	
测定下限 (mg/L)	3.6	1.6	0.8	3.6	3.2	2.8	

1.7 方法精密度及正确度测试数据

6家实验室采用统一寄送的低、中、高浓度标准样品（其中高浓度可通过中、低浓度标准样品改变稀释倍数得到）进行精密度和正确的验证，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差，测定原始数据分别见表1-29~1-34。

6家实验室采用自备低、中、高浓度的非统一实际样品，样品类型包括地表水、地下水、生活污水、工业废水实际样品进行精密度验证，分别对样品重复测定6次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差，测定原始数据分别见表1-35~1-46。

6家实验室分别对各类型实际样品进行加标回收测定，并计算加标回收率（加标浓度应控制在样品浓度的0.5倍~3倍），测定原始数据分别见表1-47~1-58。

表1-29 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年11月14日

平行样编号		浓度1	浓度2	浓度3	备注
测定结果 (mg/L)	1	4.16	13.6	20.0	浓度1的标准样品 通过标准样品 203284取20毫升 稀释到250毫升容 量瓶获得；浓度3 的标准样品通过标 准样品203296取 15毫升稀释到250 毫升容量瓶获得
	2	4.27	13.4	20.5	
	3	3.9	13.6	20.6	
	4	4.19	13.3	20.7	
	5	4.14	13.6	20.4	
	6	4.04	13.2	20.3	
平均值 (mg/L)		4.12	13.4	20.4	
相对误差 (%)		0.49	-2.2	-0.97	
标准偏差 (mg/L)		0.13	0.18	0.25	
相对标准偏差 RSD (%)		3.2	1.3	1.2	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		203284 2.05±0.14 (× 2)	203296 13.7±0.80	203296 13.7±0.80 (× 1.5)	

表1-30 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年11月12日-13日

平行样编号		浓度1	浓度2	浓度3	备注
测定结果 (mg/L)	1	3.91	13.4	19.2	浓度1的标准样品 通过标准样品 203284取20毫升稀 释到250毫升容量 瓶获得；浓度3的 标准样品通过标准 样品203296取15
	2	3.96	12.9	19.6	
	3	3.94	13.3	19.7	
	4	3.86	13.0	19.7	
	5	3.98	13.1	19.6	
	6	3.90	13.4	19.9	
平均值 (mg/L)		3.92	13.2	19.6	

相对误差 (%)	-4.4	-3.6	-4.9	毫升稀释到 250 毫升容量瓶获得
标准偏差 (mg/L)	0.044	0.21	0.24	
相对标准偏差 RSD (%)	1.1	1.6	1.2	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)	203284 2.05±0.14 (× 2)	203296 13.7±0.80	203296 13.7±0.80 (× 1.5)	

表 1-31 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024 年 11 月 5 日

平行样编号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 (mg/L)	1	4.07	13.9	20.5	浓度 1 的标准样品 通过标准样品 203284 取 20 毫升 稀释到 250 毫升容 量瓶获得；浓度 3 的标准样品通过标 准样品 203296 取 15 毫升稀释到 250 毫升容量瓶获得
	2	4.20	13.7	20.8	
	3	4.13	14.4	20.6	
	4	4.09	13.5	20.7	
	5	4.01	14.2	20.5	
	6	4.05	14.0	20.7	
平均值 (mg/L)		4.09	14.0	20.6	
相对误差 (%)		-0.24	2.2	0	
标准偏差 (mg/L)		0.066	0.33	0.12	
相对标准偏差 RSD (%)		1.6	2.4	0.58	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确 定度)		203284 2.05±0.14 (×2)	203296 13.7±0.80	203296 13.7±0.80 (×1.5)	

表 1-32 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 14 日

平行样编号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 (mg/L)	1	4.06	13.7	20.5	浓度 1 的标准样品 通过标准样品 203284 取 20 毫升 稀释到 250 毫升容 量瓶获得；浓度 3 的标准样品通过标 准样品 203296 取 15 毫升稀释到 250
	2	4.42	13.8	20.7	
	3	3.94	13.7	20.6	
	4	4.14	13.5	20.8	
	5	4.30	13.9	20.9	
	6	4.20	13.4	20.5	
平均值 (mg/L)		4.18	13.7	20.7	
相对误差 (%)		2.0	0	0.49	

标准偏差 (mg/L)	0.17	0.19	0.16	毫升容量瓶获得
相对标准偏差 RSD (%)	4.1	1.4	0.77	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)	203284 2.05±0.14 (×2)	203296 13.7±0.80	203296 13.7±0.80 (×1.5)	

表 1-33 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 28 日

平行样编号	浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 (mg/L)	1	4.15	14.3	浓度 1 的标准样品通过标准样品 203284 取 20 毫升稀释到 250 毫升容量瓶获得；浓度 3 的标准样品通过标准样品 203284 取 20 毫升稀释到 50 毫升容量瓶获得
	2	4.12	14.4	
	3	4.19	14.3	
	4	4.12	14.2	
	5	4.13	14.2	
	6	4.12	14.2	
平均值 (mg/L)	4.14	14.3	20.4	
相对误差 (%)	0.98	4.4	-0.49	
标准偏差 (mg/L)	0.028	0.082	0	
相对标准偏差 RSD (%)	0.68	0.57	0	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)	203284 2.05±0.14 (×2)	203296 13.7±0.80	203296 13.7±0.80 (×1.5)	

表 1-34 标准样品精密度及准确度测试数据

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024 年 11 月 11 日

平行样编号	浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 (mg/L)	1	4.16	13.6	浓度 1 的标准样品通过标准样品 203284 取 20 毫升稀释到 250 毫升容量瓶获得；浓度 3 的标准样品通过标准样品 203296 取 15 毫升稀释到 250
	2	4.00	13.7	
	3	4.09	13.7	
	4	4.30	13.7	
	5	3.89	13.5	
	6	3.92	13.6	
平均值 (mg/L)	4.06	13.6	20.4	

相对误差 (%)	-0.98	-0.73	-0.97	毫升容量瓶获得
标准偏差 (mg/L)	0.16	0.08	0.48	
相对标准偏差 RSD (%)	3.9	0.60	2.4	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)	203284 2.05±0.14 (×2)	203296 13.7±0.80	203296 13.7±0.80 (×1.5)	

表 1-35 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 13 日

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	5.2	5.2	9.3	19.2	/
	2	5.3	5.3	8.4	18.6	
	3	5.4	5.3	8.3	20.0	
	4	5.4	5.1	8.6	18.9	
	5	5.6	5.2	8.9	19.9	
	6	5.4	5.1	9.0	19.6	
平均值 (mg/L)		5.4	5.2	8.8	19.4	
标准偏差 (mg/L)		0.13	0.089	0.38	0.56	
相对标准偏差 RSD(%)		2.4	1.7	4.3	2.9	

表 1-36 现场参数测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 13 日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	21.2	21.1	21.3	21.2
浊度 (NTU)	24.1	0.46	1.87	3.79
pH	7.64	8.19	8.10	7.85
环境温度 (°C)	21.2	21.2	21.2	21.2
环境湿度 (%)	47	47	47	47

表 1-37 实际样品精密度测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024.11.8-11.11

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	3.1	4.4	8.9	13.5	/
	2	3.3	4.2	8.8	13.2	
	3	3.0	4.3	8.7	13.0	
	4	3.2	4.4	8.8	13.1	
	5	3.1	4.4	8.6	13.2	
	6	3.0	4.3	8.5	13.1	
平均值 (mg/L)		3.1	4.3	8.7	13.3	
标准偏差 (mg/L)		0.12	0.082	0.15	0.37	
相对标准偏差 RSD(%)		3.9	1.9	1.7	2.8	

表 1-38 现场参数测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 8 日-11 月 11 日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	19.8	20.6	19.4	18.5
浊度 (NTU)	3.4	1.6	10.3	15.7
pH	8.40	7.83	7.85	6.96
环境温度 (°C)	14	15	14	17
环境湿度 (%)	32	40	52	40

表 1-39 实际样品精密度测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024 年 11 月 11 日

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	5.9	5.3	15.1	15.8	工业废水 稀释 4 倍 进样 (为 减少掩蔽 效果)
	2	5.8	5.4	15.3	16.4	
	3	5.6	5.5	15.6	16.0	
	4	6.0	5.6	15.4	16.3	
	5	5.8	5.4	15.8	16.2	
	6	5.8	5.5	15.9	16.6	

平均值 (mg/L)	5.8	5.4	15.5	16.2	
标准偏差 (mg/L)	0.13	0.10	0.31	0.29	
相对标准偏差 RSD(%)	2.2	1.9	2.0	1.8	

表 1-40 现场参数测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024 年 11 月 7 日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	13.9	14.0	17.5	23.5
浊度 (NTU)	1.45	0	39	7.4
pH	8.3	7.6	7.5	8.4
环境温度 (°C)	20.0	18.0	15.5	14.0
环境湿度 (%)	40.0	39.0	32.0	29.0

表 1-41 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 13 日

平行号	试样				备注	
	地表水	地下水	生活污水	工业废水		
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4		
测定结果 (mg/L)	1	5.3	2.3	9.2	18.9	/
	2	5.5	2.3	9.4	19.1	
	3	5.4	2.2	9.0	18.7	
	4	5.5	2.3	9.1	19.0	
	5	5.4	2.4	8.8	19.3	
	6	5.6	2.5	9.2	19.6	
平均值 (mg/L)	5.4	2.3	9.1	19.1		
标准偏差 (mg/L)	0.10	0.10	0.20	0.32		
相对标准偏差 RSD(%)	1.9	4.3	2.2	1.7		

表 1-42 现场参数测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 13 日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	21.2	21.1	21.3	21.2
浊度 (NTU)	24.1	0.46	1.87	3.79
pH	7.64	8.19	8.10	7.85
环境温度 (°C)	21.2	21.2	21.2	21.2
环境湿度 (%)	47	47	47	47

表 1-43 实际样品精密度测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 6 日-8 日

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	3.8	1.7	12.8	20.8	/
	2	3.8	1.7	12.8	20.6	
	3	4.0	1.8	12.5	20.7	
	4	3.8	1.8	12.5	20.7	
	5	3.8	1.7	12.6	20.7	
	6	3.8	1.7	12.6	20.6	
平均值 (mg/L)		3.8	1.7	12.6	20.7	
标准偏差 (mg/L)		0.082	0.052	0.14	0.075	
相对标准偏差 RSD(%)		2.2	3.1	1.1	0.36	

表 1-44 现场参数测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 6 日-8 日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	16.8	17.8	19.2	18.3
浊度 (NTU)	1.46	0.78	3.94	2.15
pH	8.17	8.63	8.05	8.21
环境温度 (°C)	17	17	16	16
环境湿度 (%)	48	48	53	53

表 1-45 实际样品精密度测试数据

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024 年 11 月 11 日

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	4.1	5.0	9.1	22.1	/
	2	4.2	5.0	9.4	23.8	
	3	4.1	4.7	9.2	22.1	

	4	4.5	4.9	10.3	23.8	
	5	4.3	4.9	10.3	23.9	
	6	4.4	4.7	10.2	22.1	
平均值 (mg/L)		4.3	4.9	9.8	23.0	
标准偏差 (mg/L)		0.16	0.14	0.58	0.95	
相对标准偏差 RSD(%)		3.7	2.9	5.9	4.1	

表 1-46 现场参数测试数据

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心
(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024年11月11日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	12.0	14.5	19.6	9.5
浊度 (NTU)	8.29	0.04	6.33	0.78
pH	8.1	7.9	6.3	7.6
环境温度 (°C)	11.9	14.2	19.0	9.1
环境湿度 (%)	44	40	36	36

表 1-47 实际样品加标回收测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年11月13日

平行号	实际样品								备注	
	地表水		地下水		生活污水		工业废水			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	5.2	7.2	5.2	8.3	9.3	17.2	19.2	28.7	
	2	5.3	7.5	5.3	8.4	8.4	18.4	18.6	29.9	
	3	5.4	7.7	5.3	8.2	8.3	18.5	20.0	28.8	
	4	5.4	7.4	5.1	8.4	8.6	18.5	18.9	28.9	
	5	5.6	7.5	5.2	8.5	8.9	18.3	19.9	29.8	
	6	5.4	7.8	5.1	8.3	9.0	17.3	19.6	29.2	
平均值 (mg/L)	5.4	7.5	5.2	8.4	8.8	18.0	19.4	29.2		
加标量 (mg/L)	2.0		3.0		8.0		10.0			
加标回收率 (%)	105		107		115		98.0			

表 1-48 现场参数测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年11月13日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	21.2	21.1	21.3	21.2
浊度 (NTU)	24.1	0.46	1.87	3.79
pH	7.64	8.19	8.10	7.85
环境温度 (°C)	21.2	21.2	21.2	21.2
环境湿度 (%)	47	47	47	47

表 1-49 实际样品加标回收测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年11月8日-11月11日

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		生活污水		工业废水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	3.1	6.2	4.4	7.7	8.9	16.2	18.6	33.4	
	2	3.3	6.0	4.2	7.9	8.8	16.0	18.3	33.0	
	3	3.0	6.3	4.3	8.0	8.7	16.1	18.5	33.8	
	4	3.2	6.3	4.4	7.8	8.8	16.3	18.7	33.6	
	5	3.1	6.4	4.4	7.8	8.6	16.2	18.2	33.0	
	6	3.0	6.2	4.3	7.9	8.5	16.3	18.1	33.2	
平均值 (mg/L)		3.1	6.2	4.3	7.8	8.7	16.2	18.4	33.3	
加标量 (mg/L)		4.0		4.0		8.0		20.0		
加标回收率 (%)		77.5		88.0		93.8		74.5		

表 1-50 现场参数测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年11月8日-11月11日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	19.8	12.2	19.4	7.3
浊度 (NTU)	3.4	5.3	10.3	29.0
pH	8.40	8.02	7.85	7.23
环境温度 (°C)	14	2.0	14	5.0

环境湿度 (%)	32	33	52	35
----------	----	----	----	----

表 1-51 实际样品加标回收测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月12日

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		生活污水		工业废水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	5.9	8.1	5.3	7.4	15.1	31.8	15.8	26.8	
	2	5.8	8.3	5.4	7.4	15.3	32.0	16.4	25.6	
	3	5.6	8.2	5.5	7.5	15.6	31.3	16.0	25.3	
	4	6.0	8.5	5.6	7.6	15.4	31.8	16.3	26.1	
	5	5.8	8.4	5.4	7.5	15.8	31.3	16.2	25.9	
	6	5.8	8.4	5.5	7.4	15.9	31.6	16.6	26.5	
平均值 (mg/L)		5.8	8.3	5.4	7.5	15.5	31.6	16.2	26.0	
加标量 (mg/L)		2.0		2.0		20.0		10.0		
加标回收率 (%)		125		105		80.5		98.0		

表 1-52 现场参数测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月12日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	13.9	14.0	17.5	23.5
浊度 (NTU)	1.45	0	39	7.4
pH	8.3	7.6	7.5	8.4
环境温度 (°C)	20.0	18.0	15.5	14.0
环境湿度 (%)	40.0	39.0	32.0	29.0

表 1-53 实际样品加标回收测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年11月13日

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		生活污水		工业废水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	

测定结果 (mg/L)	1	5.3	7.3	5.1	8.2	9.2	17.1	18.9	28.4	
	2	5.5	7.4	5.2	8.5	9.4	17.2	19.1	29.4	
	3	5.4	7.5	5.4	8.3	9.0	16.9	18.7	28.9	
	4	5.5	7.4	5.3	8.1	9.1	17.0	19.0	29.6	
	5	5.4	7.5	5.2	8.2	8.8	17.3	19.3	29.2	
	6	5.6	7.7	5.2	8.1	9.2	16.8	19.6	29.8	
平均值 (mg/L)		5.4	7.5	5.2	8.2	9.1	17.0	19.1	29.2	
加标量 (mg/L)		2.0		3.0		8.0		10.0		
加标回收率 (%)		105		100		98.8		101		

表 1-54 现场参数测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年11月13日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	21.2	21.1	21.3	21.2
浊度 (NTU)	24.1	0.46	1.87	3.79
pH	7.64	8.19	8.10	7.85
环境温度 (°C)	21.2	21.2	21.2	21.2
环境湿度 (%)	47	47	47	47

表 1-55 实际样品加标回收测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月12日-11月14日

平行号	实际样品								备注	
	地表水		地下水		生活污水		工业废水			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	3.8	8.8	4.8	10.0	12.8	22.5	20.8	30.1	
	2	3.9	8.9	4.7	9.8	12.8	22.7	20.6	30.2	
	3	3.8	8.9	4.6	10.3	12.5	22.6	20.7	30.1	
	4	3.8	8.9	4.8	10.2	12.8	22.5	20.7	30.4	
	5	4.0	8.9	4.6	9.9	12.8	22.6	20.7	30.2	
	6	3.8	8.9	4.9	10.1	12.5	22.6	20.8	30.1	
平均值 (mg/L)		3.8	8.9	4.7	10.0	12.7	22.6	20.7	30.2	
加标量 (mg/L)		5.00		5.00		10.00		10.00		
加标回收率 (%)		102		106		99.0		95.0		

表 1-56 现场参数测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024 年 11 月 11 日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	16.8	17.5	19.2	18.3
浊度 (NTU)	1.46	0.98	3.94	2.15
pH	8.17	8.46	8.05	8.21
环境温度 (°C)	17	17	16	16
环境湿度 (%)	48	48	53	53

表 1-57 实际样品加标回收测试数据

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024 年 11 月 11 日

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		生活污水		工业废水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	4.1	8.2	5.0	9.2	9.1	20.5	22.1	40.5	
	2	4.2	8.8	5.0	10.3	9.4	18.9	23.8	42.7	
	3	4.1	9.7	4.7	10.3	9.2	19.0	22.1	38.4	
	4	4.5	8.5	4.9	10.1	10.3	18.3	23.8	41.4	
	5	4.3	9.0	4.9	8.8	10.3	18.2	23.9	39.3	
	6	4.4	8.2	4.7	8.9	10.2	17.5	22.1	40.2	
平均值 (mg/L)		4.3	8.7	4.9	9.6	9.8	18.7	23.0	40.4	
加标量 (mg/L)		5.0		5.0		10.0		20.0		
加标回收率 (%)		88.0		94.0		89.0		87.0		

表 1-58 现场参数测试数据

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

(山西省生态环境科学研究院)

测试日期：2024 年 11 月 11 日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
水温 (°C)	12.1	14.5	19.6	9.5
浊度 (NTU)	8.29	0.04	4.33	0.78
pH	8.1	7.9	6.3	7.6
环境温度 (°C)	11.9	14.2	7.9	9.1
环境湿度 (%)	44	40	36	36

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限测试汇总

表 2-1 方法检出限和测定下限测试汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.9	3.6
2	0.4	1.6
3	0.2	0.8
4	0.9	3.6
5	0.7	2.8
6	0.7	2.8

结论：6 家实验室验证结果表明，以变色酸-便携式光度法测定总氮的检出限最大值为 0.9 mg/L，测定下限为 3.6 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 标准样品方法精密度数据汇总

表 2-2 精密度汇总表（标准样品）

实验室号	浓度 1 (mg/L)			浓度 2 (mg/L)			浓度 3 (mg/L)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i	\bar{X}_i	S_i	RSD _i	\bar{X}_i	S_i	RSD _i
1	4.12	0.13	3.2	13.4	0.18	1.3	20.4	0.25	1.2
2	3.92	0.044	1.1	13.2	0.21	1.6	19.6	0.24	1.2
3	4.09	0.066	1.6	14.0	0.33	2.4	20.6	0.12	0.58
4	4.18	0.17	4.1	13.7	0.19	1.4	20.7	0.16	0.77
5	4.14	0.028	0.68	14.3	0.082	0.57	20.4	0	0
6	4.06	0.16	3.9	13.6	0.082	0.60	20.4	0.48-	2.4
$\bar{\bar{X}}$	4.08			13.7			20.4		
S'	0.091			0.40			0.39		
RSD' (%)	2.2			2.9			1.9		
重复性限 r	0.3			0.6			0.7		
再现性限 R	0.4			1.2			1.3		

结论：6家实验室对含总氮浓度为4.10mg/L、13.7mg/L、20.6mg/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0.68%~4.1%，0.57%~2.4%，0%~2.4%；实验室间相对标准偏差分别为2.2%，2.9%，1.9%；重复性限分别为0.3mg/L，0.6mg/L，0.7mg/L；再现性限分别为0.4mg/L，1.2 mg/L，1.3mg/L。

2.2.2 实际样品方法精密度数据汇总

表 2-3 精密度汇总表（实际样品）

实际样品			实验室号					
			1	2	3	4	5	6
地表水	浓度 1 (mg/L)	\bar{X}_i	5.4	3.1	5.8	5.4	3.8	4.3
		S_i	0.13	0.12	0.13	0.10	0.082	0.16
		RSD _i	2.4	3.9	2.2	1.9	2.2	3.7
地下水	浓度 2 (mg/L)	\bar{X}_i	5.2	4.3	5.4	2.3	1.7	4.9
		S_i	0.089	0.082	0.10	0.10	0.052	0.14
		RSD _i	1.7	1.9	1.9	4.3	3.1	2.9
生活污水	浓度 3 (mg/L)	\bar{X}_i	8.8	8.7	15.5	9.1	12.6	9.8
		S_i	0.38	0.15	0.31	0.20	0.14	0.58
		RSD _i	4.3	1.7	2.0	2.2	1.1	5.9
工业废水	浓度 4 (mg/L)	\bar{X}_i	19.4	13.2	16.2	19.1	20.7	23.0
		S_i	0.56	0.17	0.29	0.32	0.075	0.95
		RSD _i	2.9	1.3	1.8	1.7	0.36	4.1

结论：6家实验室对总氮浓度范围分别为3.1 mg/L~5.8 mg/L、1.7 mg/L~5.4 mg/L、8.7 mg/L~15.5 mg/L、13.2 mg/L~23.0 mg/L的地表水、地下水、生活污水和工业废水非统一样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为1.7%~4.3%，1.3%~3.9%，1.8%~2.2%，1.7%~4.3%，0.36%~3.1%，2.9%~5.9%。

表 2-4 平行测定相对偏差汇总表汇总表（实际样品）

化合物名称	实验室号	样品类型	地表水	地下水	生活污水	工业废水
总氮	1	最小值 (mg/L)	5.2	5.1	8.4	18.6
		最大值 (mg/L)	5.6	5.3	9.3	20.0
		相对偏差 (%)	3.7	1.9	5.1	3.6
	2	最小值 (mg/L)	3.0	4.2	8.5	8.2
		最大值 (mg/L)	3.3	4.4	8.9	8.9
		相对偏差 (%)	4.8	2.3	2.3	4.1
	3	最小值 (mg/L)	5.6	5.3	15.1	15.8
		最大值 (mg/L)	6.0	5.6	15.9	16.6
		相对偏差 (%)	3.4	2.8	2.6	2.5
	4	最小值 (mg/L)	5.3	2.2	8.8	18.7
		最大值 (mg/L)	5.6	2.5	9.4	19.6
		相对偏差 (%)	2.8	6.4	3.3	2.4
	5	最小值 (mg/L)	3.8	1.7	12.5	20.6
		最大值 (mg/L)	4.0	1.8	12.8	20.8
		相对偏差 (%)	2.6	2.9	1.2	0.5
	6	最小值 (mg/L)	4.1	4.7	9.1	22.1
		最大值 (mg/L)	4.5	5.0	10.3	23.9
		相对偏差 (%)	4.7	3.1	6.2	3.9

结论：6家实验室同批次测定平行样的相对偏差范围在0.5%~6.4%，兼顾现场条件的不稳定性，平行样测定结果的相对偏差应控制在±15%以内。

2.3 方法正确度数据汇总

方法正确度数据汇总见表 2-5, 2-6。

表 2-5 标准物质测试数据汇总表

实验室号	浓度 1		浓度 2		浓度 3	
	\bar{X}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{X}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{X}_i (mg/L)	RE _i (%)
1	4.12	0.49	13.4	-2.2	20.4	-0.97
2	3.92	-4.4	13.2	-3.6	19.6	-4.9
3	4.09	-0.24	14.0	2.2	20.6	0
4	4.18	2.0	13.7	0	20.7	0.49
5	4.14	0.98	14.3	4.4	20.4	-0.49
6	4.06	-0.97	13.6	-0.73	20.4	-0.97
RE (%)	-0.36		0.012		-1.1	
S _{RE} (%)	2.2		2.9		2.2	

结论：6 家实验室分别对含总氮浓度为 4.10mg/L、13.7 mg/L 和 20.6 mg/L 的自配统一标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-4.4%~2.0%，-3.6%~4.4%，-4.9%~0.49%；相对误差最终值分别为-0.36%±4.4%，0.012%±5.8%，-1.1%±4.4%。

表 2-6 实际样品测试数据汇总表

实验室编号		地表水	地下水	生活污水	工业废水
		P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
测定结果 (mg/L)	1	105	107	115	98.0
	2	77.5	88.0	93.8	74.5
	3	125	105	80.5	98.0
	4	105	100	98.8	101
	5	102	106	99.0	95.0
	6	88.0	94.0	89.0	87.0
\bar{P} (%)		100	100	96.0	92.2

结论：6 家实验室分别对总氮浓度范围为 3.1 mg/L~5.8 mg/L、1.7 mg/L~5.4 mg/L、8.7 mg/L~15.5 mg/L、13.2 mg/L~23.0 mg/L，加标浓度范围为 2.0 mg/L~5.0 mg/L、2.0 mg/L~5.0 mg/L、8.0 mg/L~20.0 mg/L、10.0 mg/L~20.0 mg/L 的地表水、地下水、生活污水和工业废水非统一样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率分别为 77.5%~125%，88.0%~107%，80.5%~115%，74.5%~101%。

3 质量控制指标数据汇总

3.1 比色管抽检数据汇总

表 3-1 比色管抽检数据汇总表

实验室编号	浓度 5.00mg/L 总氮标准溶液												
	吸光度 (Abs)	吸光度极差 (Abs)	RSD (%)	浓度 (mg/L)	浓度极差 (mg/L)	RSD (%)	转 90°吸光度 (Abs)	吸光度极差 (Abs)	RSD (%)	转 90°浓度	极差	RSD (%)	
测定结果	1	0.201	0.013	2.4	5.3	0.6	4.0	/	/	/	/	/	/
	2	0.297	0.013	1.6	5.0	0.3	2.0	/	/	/	/	/	/
	3	0.246	0.011	1.6	4.9	0.2	1.5	/	/	/	/	/	/
	4	0.196	0.019	3.7	5.1	0.9	6.5	/	/	/	/	/	/
	5	0.104	0.003	1.4	5.0	0.2	2.0	0.102	0.005	1.9	4.9	0.3	2.4
	6	0.270	0.013	4.3	5.0	0.6	5.1	/	/	/	/	/	/

结论：6 家实验室对浓度分别为 5.00 mg/L 总氮标准溶液进行测定，实验室内吸光度极差为 0.003~0.019，相对标准偏差为 1.4%~4.3%；浓度极差为 0.2 mg/L~0.9 mg/L，相对标准偏差为 1.5%~6.5%。

3.2 空白实验数据汇总

表 3-2 空白实验数据汇总表

实验室编号	吸光度 (Abs)
	自配
1	0.066
2	0.253
3	0.003
4	0.064
5	0.023
6	0.135

结论：6 家实验室以实验用水调零，空白样品吸光度为 0.003~0.253。

3.3 校准控制指标数据汇总

表 3-3 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	校准曲线相关系数		内置曲线中间点浓度 测定相对误差 (%)
	自配	预制	
1	0.9968	0.9985	5.7
2	0.9995	0.9999	-3.7
3	0.9996	0.9997	-2.3
4	0.9972	0.9980	1.7
5	0.9995	0.9999	-0.67
6	0.9993	0.9991	0.30

结论：本标准曲线浓度范围为 0~25.0 mg/L，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异。6 家实验室自配试剂标准曲线的线性系数均 ≥ 0.996 ，预制试剂标准曲线的线性系数均 ≥ 0.998 ，内置曲线中间点浓度测定相对误差为-3.7%~5.7%。