

《水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法 (征求意见稿)》编制说明

《水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法》标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法

项目统一编号：997.2-2

承担单位：江苏省环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、河北省生态环境监测中心

编制组主要成员：杨丽莉、吴丽娟、杨 超、胡恩宇、王美飞、纪 昶、
车 轩

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

中国环境监测总站技术管理负责人：吕明益

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1	项目背景	4
1.1	任务来源	4
1.2	工作过程	4
2	标准制订的必要性分析	6
2.1	氨氮的理化性质和环境危害	6
2.2	生态环境标准和生态环境管理工作的需要	8
3	国内外相关分析方法研究	11
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	11
3.2	国内标准分析方法研究	14
3.3	文献研究方法	21
4	标准制修订的基本原则和技术路线	21
4.1	标准制订的基本原则	21
4.2	标准制订的技术路线	22
5	方法研究报告	23
5.1	方法研究的目标	23
5.2	方法原理	24
5.3	试剂和材料	25
5.4	仪器和设备	26
5.5	样品	26
5.6	分析步骤	36
5.7	结果计算与表示	58
6	方法比对	58
7	方法验证	67
7.1	方法验证方案	67
7.2	方法验证过程	71
8	与开题报告的差异说明	73
9	标准实施建议	73
10	参考文献	73
附件一		76

《水质 氨氮的测定 水杨酸-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（原河北省环境监测中心站），项目统一编号为：997.2。

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和总结的相关经验，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，在北京由生态环境部监测司组织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；针对不同浓度的国家有证标准物质及具有代表性的实际样品，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。

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,经评估难以独力完成5项标准编制任务,与江苏省环境监测中心和江苏省南京环境监测中心协商,后续氨氮和六价铬等2项方法研究工作主要由江苏省环境监测中心和江苏省南京环境监测中心承担。

1.2.5 查询国内外相关标准和文献资料

2020年11月江苏省环境监测中心和江苏省南京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》(国环法规〔2020〕4号)的相关规定,编制组开展了国内外相关文献的收集与整理,了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准及排放标准。对目前水质氨氮测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴文献调研和在河北省生态环境监测中心前期工作基础上,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、仪器现状以及现场快速监测需求调研,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、实际不同类型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 开题论证会

2023年9月13日，生态环境部监测司组织召开了开题专家论证会，专家组通过了该标准的开题论证，总体意见为：拆分为6项标准，本标准名称改为《水质 氨氮的测定 水杨酸—便携式光度法》，方法验证选择有代表性的实际样品；按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565—2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写；针对本标准提出的具体修改意见和建议是：进一步完善适用范围、试剂包的核查和质量控制要求。

开题论证会后原标准承担单位河北省生态环境监测中心正式向生态环境部监测司申请将本标准负责单位变更为江苏省环境监测中心，协作单位为江苏省南京环境监测中心和河北省生态环境监测中心。

1.2.8 方法验证工作

2023年10月，根据开题论证意见完善了方法技术路线和方法验证方案，并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，2024年2月组织了6家有资质的实验室进行方法验证，于2024年5月收回了全部验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了方法验证报告。

1.2.9 编写标准征求意见稿和编制说明

2024年8月~10月，编写《水质 氨氮的测定 水杨酸—便携式光度法》的标准征求意见稿和编制说明。

1.2.10 征求意见稿技术审查会

2025年4月16日，生态环境部生态环境监测司组织召开了《水质 氨氮的测定 水杨酸—便携式光度法》的标准征求意见稿技术审查会。专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见：1.标准文本中修改完善适用范围，质控中的现场核查和期间核查内容；2.编制说明中完善和便携式纳氏试剂方法的差异性说明，补充说明适用范围的选择依据；3.按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后根据专家意见，补充部分实验、修改文本和编制说明，形成《水质 氨氮的测定 水杨酸—便携式光度法》标准征求意见稿及编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 氨氮的理化性质和环境危害

2.1.1 氨氮的基本性质

氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）以游离氨（ NH_3 ）或铵盐（ NH_4^+ ）形式存在于水中，两者的组成比取决于水中的pH值和水温。当pH值偏高时，则游离氨的比例高，反之铵盐的比例就高；当水温升高时，则游离氨的比例降低，反之铵盐的比例降低。氨氮主要的化合物形式有氯化铵、

硫酸铵、磷酸铵、碳酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、硝酸铵、碳酸铵和氢氧化铵等。

2.1.2 氨氮的来源

氮作为生态系统中的关键生源要素，对于生物体的生长和繁衍至关重要。在水生生态系统中，氮的可用性直接影响着水生植物的生长速率和生物量的积累，氨氮是水环境中的重要存在形式。氨氮的主要来源可以分为自然来源和人为来源两大类，这些来源共同影响着水环境中氨氮的浓度和分布。自然来源包括大气沉降、地层中氮的释放及转化等，人为源主要来自工农业生产、人类生活活动及氮形态转化等。

（1）农业面源。农业化肥的过量施用、畜禽养殖废物的不当处理；

（2）生活源。人类生命活动的排放，生活污水收集率不足以及处理效果不好等；

（3）工业源。含氮工业废水排放，如化肥、焦化、食品加工业废水等；

（4）大气沉降源。含氮工业废气排放（化肥、发电、水泥等）、机动车尾气排放等通过大气沉降汇入水环境；

（5）氮转化。包括有机氮和无机氮之间、无机氮不同形态之间的转化。如食品残渣、消化残留物等含氮有机物在微生物作用下产生氨氮；水中的氨氮在好氧条件下转化为亚硝酸盐，可进一步形成硝酸盐；同时水中的亚硝酸盐也可以在厌氧条件下转化为氨氮。

2.1.3 氨氮的危害

（1）对人类健康的危害。高浓度的氨氮会对人类健康产生直接影响。当氨氮进入水源供应系统时，它会与氯消毒剂反应产生亚硝胺类化合物，这些化合物与癌症的发生相关，因此《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）就在常规指标中规定了氨（以 N 计）的限值为 0.5 mg/L。此外，氨氮还会转化为气态氨气，当空气中氨气浓度过高时，会引起呼吸道刺激和其他呼吸系统问题。

（2）对水生生物的危害。氨氮对水生生物起危害作用的主要是游离氨（非离子氨），非离子氨是中性分子，容易扩散穿过细胞膜，对水生生物的毒性比铵盐高几十倍，随着水温的降低和 pH 值的升高，氨氮的生物毒性也随之增强。特别是对鱼虾类的毒性，可引起摄食降低、生长减慢、组织损伤、生殖能力降低、延迟产卵繁殖等；氨氮浓度的突然升高还会引起水生生物表现亢奋、在水中丧失平衡、抽搐，严重者甚至死亡^[1]。因此《渔业水质标准》（GB 11607—1989）中对不同氮的形态浓度给予了规定，其中非离子氨限值为 0.02 mg/L，是通过测定氨氮浓度再根据水温和 pH 后计算得到。此外，氨氮还会破坏水体生态系统中的微生物平衡，影响水中生物多样性和食物链的稳定性。

（3）对水体质量和生态系统的危害。过高的氨氮浓度会导致水体富营养化，引发藻类过度生长现象，形成赤潮和水华，这些现象会使水体变绿、变浑浊，破坏水体的自净能力和生态平衡，对水生态系统造成长期的损害。综合考虑氨氮对水环境的危害，《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）对 I~V 类的水中氨氮的控制要求为 0.15 mg/L~2.0 mg/L。

2.2 生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 生态环境质量标准和污染物排放标准的氨氮监测要求

2.2.1.1 国内生态环境质量标准和污染物排放标准

在《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）和《地下水环境质量标准》（GB/T 14848—2017）中将水质分为Ⅰ类～Ⅴ类，而氨氮作为地表水、地下水水质评价基本项目之一，上述相关质量标准均规定了各类水的氨氮限值。为保障饮用水源地的水质安全，目前正在征求意见的《饮用水水源地水环境质量标准》中，氨氮也是基本项目之一。氨氮也是污染物排放基本控制项目之一，钢铁工业、焦化、化肥（氮肥）、合成氨工业、纺织染整业、农药工业、食品加工业、制药工业、屠宰及肉类加工业、饮料制造业、航天推进剂、船舶工业、管道运输业、医疗机构、饭店、游乐场所及公共服务业、生活污水等行业的排放标准中，都把氨氮列为必测项目。因此，氨氮指标的监控，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氨氮的浓度限值及推荐的检测方法见表1。

表1 与氨氮相关的水环境质量和排放标准一览表

序号	标准号	标准名称	浓度限值/（mg/L）
1	GB 3838—2002	地表水环境质量标准	Ⅰ类≤0.15 Ⅱ类≤0.5 Ⅲ类≤1.0 Ⅳ类≤1.5 Ⅴ类≤2.0
2	GB/T 14848—2017	地下水质量标准	Ⅰ类≤0.02 Ⅱ类≤0.10 Ⅲ类≤0.50 Ⅳ类≤1.50 Ⅴ类>1.50
3	GB 3097—1997	海水水质标准	Ⅰ类≤0.20 Ⅱ类≤0.30 Ⅲ类≤0.40 Ⅳ类≤0.50
4	GB 8978—1996	污水综合排放标准	一级标准：15 二级标准：25/50
5		饮用水水源地水环境质量标准（征求意见稿）	≤1.0（地表水水源） ≤0.5（地下水水源）
6	GB 18918—2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	一级 A≤5 一级 B≤10 二级 B≤25
7	GB 13457—1992	肉类加工工业水污染物排放标准	一级：15~25 二级：20~40
8	GB 14374—1993	航天推进剂水污染物排放标准	25~40
9	GB 19821—2005	啤酒工业污染物排放标准	15
10	GB 18466—2005	医疗机构水污染物排放标准	15
11	GB 20425—2006	皂素工业水污染物排放标准	80~120
12	GB 3544—2008	制浆造纸工业水污染物排放标准	8~15
13	GB 21523—2024	杂环类农药工业水污染物排放标准	15~45
14	GB 21908—2008	混装制剂类制药工业水污染物排放标准	5~15

序号	标准号	标准名称	浓度限值/（mg/L）
15	GB 21906—2008	中药类制药工业水污染物排放标准	5~10
16	GB 21907—2008	生物工程类制药工业水污染物排放标准	5~15
17	GB 21903—2008	发酵类制药工业水污染物排放标准	5~50
18	GB 21904-2008	化学合成类制药工业水污染物排放标准	5~50
19	GB 21905—2008	提取类制药工业水污染物排放标准	5~20
20	GB 21901—2008	羽绒工业水污染物排放标准	5~15
21	GB 21909—2008	制糖工业水污染物排放标准	5~15
22	GB 25463—2010	油墨工业水污染物排放标准	5~25
23	GB 25462—2010	酵母工业水污染物排放标准	8~25
24	GB 25461—2010	淀粉工业水污染物排放标准	5~35
25	GB 14470.3—2011	弹药装药行业水污染物排放标准	10~40
26	GB 26877—2011	汽车维修业水污染物排放标准	5~25
27	GB 27631—2011	发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准	5~30
28	GB 15580—2011	磷肥工业水污染物排放标准	5~30
29	GB 13456—2012	钢铁工业水污染物排放标准	5~15
30	GB 4287—2012	纺织染整工业水污染物排放标准	8~30
31	GB 28936—2012	缫丝工业水污染物排放标准	5~40
32	GB 28937—2012	毛纺工业水污染物排放标准	8~25
33	GB 19430—2013	柠檬酸工业水污染物排放标准	8~30
34	GB 30486—2013	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	15~70
35	GB 13458—2013	合成氨工业水污染物排放标准	15~50
36	GB 15581—2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准	8~40
37	--	香港技术备忘录：排放入排水及排污系统、内陆及海岸水域流出物的标准	5~10

2.2.1.2 其他国家和组织不同标准和限值

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，检索到其他国家和组织关于水和废水中氨氮的生态环境质量标准 and 排放控制标准见表 2。

表 2 国外含氮类化合物排放标准限值

序号	国家	标准名称	控制限值/（mg/L）
1	欧盟	Directive 91/271/EEC on Urban Waste Water Treatment 欧盟城市废水处理指令（91/271/EEC）	总氮：15
2	日本	水质污浊防治法：日本有害物质统一排水标准—健康项目	氨、铵化合物、硝酸氮和亚硝酸氮：100
3	以色列	用于不受限制灌溉和河流排放的污水处理标准	氨氮： 无限制灌溉：10 入河流排放：1.5
4	新加坡	《污染控制排放规定》附录 9	硝酸盐：20
5	俄罗斯	临时污水排放限值、永久污水处理厂排放限值	临时污水排放限值：14.36 永久污水处理厂排放限值：1.685
6	泰国	泰国废水排放标准	1.0
7	美国	《关于纽约市供水和水源水质污染及恶化防治的规定》	2.0
8	瑞士	水保护法	0.5

2.2.2 现场监测工作的需要

我国现行的水质氨氮检测标准方法主要是基于分光光度法和酸碱滴定法的原理^[2]进行测定，光度法最常用，所用设备为分光光度计或流动注射仪^[3-4]，均为实验室分析方法。无论分光光度计还是流动注射仪内部均有精密的光学光路系统，这类设备对环境防震、温湿度控制都有严苛的要求，均不能应对随时搬到现场直接使用^[5-9]。从样品采集、运输流转和实验室处理到结果报出周期较长。近年来，影响我国七大水系及重点湖泊、水库中大部分水体质量的因素与氨氮浓度均有不同程度的相关性，涉及氨氮的污染事故也不时出现。建立氨氮现场便携式快速监测标准方法，可快速为现场氨氮污染级别判断提供依据，对支撑现场快速监测能力建设，保证水质安全、保障人民身体健康具有重大意义。

近年来基于光度法原理的便携式快速水质分析仪已市场化，利用简单的发光二极管光源和滤光波长选择，配套商品化试剂，可以在现场直接取水样加入预制试剂显色测定，仪器配套开发内置校准程序，直接调用程序得到水样检测结果，而且体积小、重量轻、耗电低，达到现场快速检测的要求。便携式光度计也存在一定的缺陷，光学系统控制不如实验室精密，样品处理过程力求简便快速，因此检测结果可能受干扰因素的影响，但作为实验室经典方法的快速检测技术的补充依然很有必要，可及时了解污染程度，做出应对的处置措施。

目前国内市场上便携式水质快速测定仪国产和进口品牌众多，氨氮检测模块和程序也是较为常规的配置内容，已经在各类应急监测、水质调查等工作中得到了较为广泛的应用^[10-11]，这是本方法标准实施的基础。目前主要问题是解决各厂家仪器检测结果可比性的问题，便携式仪器的光源一般使用发光二极

管，不需要光度计的分光器，但各个厂家光源波长不一致，大多在厂家进行校准内置曲线计算结果，所配套的预制试剂也不同，有的厂家还是专利产品，因此需要统一规范检测的溯源要求，保证检测结果的准确性和可比性。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

通过检索美国环境保护署（EPA）、美国公共卫生协会（APHA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）及国际标准化组织（ISO）相关资料，现将国际相关标准汇总如下表 3。

表3 水中氨氮国际标准分析方法一览

方法来源	标准编号	标准名称	分析方法	适用范围	使用分析仪器	检出限/测量范围/ (mg/L)
国际标准化组织	ISO 5664:1984	Water quality — Determination of ammonium — distillation and titration method	蒸馏滴定法	水源水、饮用水	/	检出限：0.20
	ISO 6778:1984	Water quality— Determination of ammonium—Potentiometric method	电位分析法	水源水、污水	离子选择性电极	检出限：0.02
	ISO 7150-1:1984	Water quality—Determination of ammonium—Part1 Manual spectrometric method	水杨酸分光光度法	水源水、饮用水、废水	分光光度计	检出限：0.003 量程范围：0.01~1.0
	ISO 11732—2005	Water quality — Determination of ammonium nitrogen— Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection	(水杨酸)流动注射分析法/连续流动分析法	地表水、地下水、饮用水、废水	流动注射分析仪/连续流动分析仪	检出限：0.003 量程范围：0.1~10
美国材料实验协会	ASTM D1426—15	Standard test methods for ammonia nitrogen in water Test method A—Direct Nesslerization	纳氏试剂分光光度法	凝结水、软化水	分光光度计	/
	ASTM D1426—15	Standard test methods for ammonia nitrogen in water Test method B— Ion Selective Electrode	离子选择性电极法	出水	离子选择性电极	/
日本工业标准	JIS K 0400—42—30—2000	水质铵的测定蒸馏和滴定法	蒸馏-滴定法	水源水、饮用水、废水	/	检出限：0.2
	JIS K 0400—42—60—2000	水质铵的测定第1部分手动光谱测定法	水杨酸分光光度法	水源水、饮用水、废水	分光光度计	检出限：0.003
	JIS K 0400—42—70—2000	水质铵的测定第2部分自动光谱测定法	流动注射分析法/连续流动分析法	地表水、地下水、饮用水、废水	流动注射分析仪/连续流动分析仪	检出限：0.003
	JIS K 0400—42—80—2000	水质铵的测定电位计法	离子选择性电极法	水源水、地下水、废水	离子选择性电极	检出限：0.2
美国环境保护局	US EPA method 350.1	Determination of Ammonia Nitrogen by Semi—Automated Colorimetry	靛酚蓝法	地表水、地下水、饮用水、海水、生活污水和工业废水	自动流动分析仪	量程范围：0.01~2.0
美国公共卫生协会	4500—NH ₃ C	Titrimetric Method	蒸馏-滴定法	地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水	/	/
	4500—NH ₃ D	Semi—Automated Colorimetry Method	离子选择性电极法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	离子选择性电极	量程范围：0.03~1400

方法来源	标准编号	标准名称	分析方法	适用范围	使用分析仪器	检出限/测量范围/ (mg/L)
	4500—NH ₃ E	Semi—Automated Colorimetry Method Using Known Addition	加标-离子选择性电极法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	离子选择性电极	检出限：0.8
	4500—NH ₃ F	Phenate Method	靛酚蓝法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	分光光度计	/
	4500—NH ₃ G	Automated Phenate Method	靛酚蓝法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	连续流动分析仪	量程范围：0.02~2.0
	4500—NH ₃ H	Flow Injection Analysis	靛酚蓝法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	流动注射分析仪	检出限：0.07

目前各国现行的标准中,蒸馏—中和滴定法是唯一非仪器法。该方法用硼酸溶液吸收蒸馏出的氨,以甲基红-亚甲蓝为指示剂,用盐酸或硫酸标准溶液滴定馏出液中的氨氮^[12-14]。

氨气敏电极法在国外也有标准方法。氨气敏电极一般由一支 pH 电极和选择性膜组成,通过调节样品的 pH 值,将水样中的离子态铵转化为气态氨,透过选择性膜后改变膜内溶液的 pH 值,然后通过 pH 电极测定样品的 pH 值变化,从而得到样品氨氮的浓度^[15-17]。该方法使用的仪器较为简单,但受干扰较多,我国目前没有类似标准。

光度法应用的最为广泛,目前主要有两种基于光度法的氨氮标准分析方法。一种是纳氏试剂分光光度法^[18-20],它是利用氨氮和纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物,该络合物的吸光度与氨氮含量成正比。另一种是水杨酸(酚盐)分光光度法^[21-24],它是利用在碱性介质和亚硝基铁氰化钠存在下,氨氮与水杨酸(酚盐)和次氯酸离子反应,生成蓝绿色化合物。由于纳氏试剂含有剧毒非环境友好的汞,目前逐渐被国际主流标准所废止,如美国公共卫生协会(APHA)编著的水和废水监测分析方法第 20 版,明确提出是由于汞的原因而不再考虑将纳氏试剂分光光度法列入标准分析方法。

随着技术的发展,一些自动化分析仪表开始应用,以水杨酸分光光度法为基础连续流动分析方法和流动注射分析方法逐渐加入到各标准分析方法里^[25-26]。连续流动分析方法是试样与试剂在蠕动泵推进下进入化学反应模块,在密闭的管路中连续流动,被气泡按一定间隔规律的隔开,并按照特定的顺序和比例混合、反应,显色完全后进入流动检测池进行光度检测的一种技术。流动注射分析法,是在密闭管路中,将一定体积的试样注入连续流动的载液中,试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应,在非完全反应的条件下,进入流动检测池进行光度检测的一种技术。

3.2 国内标准分析方法研究

(1) 国内相关分析方法特点及应用情况

我国环境监测领域目前使用的最为广泛的水质氨氮分析标准方法主要是《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)、《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009)、《海洋调查规范第 4 部分:海水化学要素调查》(GB/T 12763.4—2007)。近年来随着流动注射技术的发展和在水杨酸法不使用含汞试剂,《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665—2013)和《水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》(HJ 666—2013)也逐渐成为氨氮的主流分析方法。我国国内相关标准汇总如下表 4。

表 4 水中氨氮国内标准分析方法一览

标准编号	标准名称	分析方法	适用范围	检测范围/(mg/L)
HJ 535—2009	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	纳氏试剂分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	检出限: 0.025 量程范围: 0.10~2.0
HJ 536—2009	水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	水杨酸分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	10 mm 光程: 检出限: 0.01; 量程范围: 0.04~1.0。 30 mm 光程: 检出限: 0.004; 量程范围: 0.016 ~0.25。
HJ 537—2009	水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法	滴定法	生活污水和工业废水	检出限: 0.05

标准编号	标准名称	分析方法	适用范围	检测范围/ (mg/L)
HJ/T 195—2005	水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	气相分子吸收法	地表水、地下水、海水、 饮用水、生活污水和工业 废水	检出限：0.02； 量程范围：0.08~100。
HJ 665—2013	水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法	连续流动分析法	地表水、地下水、生活污水 和工业废水	10 mm 光程： 检出限：0.04； 量程范围：0.16~10.0。 30 mm 光程： 检出限：0.01； 量程范围：0.04~1.00。
HJ 666—2013	水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法	流动注射分析法	地表水、地下水、生活污水 和工业废水	检出限：0.01； 量程范围：0.04~5.0。
GB/T 12763.4— 2007	海洋调查规范第 4 部分： 海水化学要素调查 12 铵 盐测定	次溴酸钠氧化法	海水	检测下限： 0.03 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ； 量程范围： 0.03~8.0 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$
	海洋调查规范第 4 部分： 海水化学要素调查附录 C	靛酚蓝法	海水	检测下限： 0.05 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ； 量程范围： 0.05~8.0 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$
GB/T 5750.5—2023	生活饮用水标准检验方法第 5 部分：无机非金属指标	纳氏试剂分光光度法 (11.1)	生活饮用水及其源水	最低检出浓度：0.02
		酚盐分光光度法 (11.2)	生活饮用水及其源水	最低检出浓度：0.025
		水杨酸盐分光光度法 (11.3)	生活饮用水及其源水	最低检出浓度：0.025
		流动注射法 (11.4)	生活饮用水及其源水	最低检出浓度：0.02
		连续流动法 (11.5)	生活饮用水及其源水	最低检出浓度：0.02

(2) 便携式氨氮分析仪设备及配套试剂情况

连续流动分析仪、流动注射分析仪、离子色谱等仪器对使用环境要求较高，体积较大不方便携带到现场。滴定法操作复杂，且需要现场蒸馏，因此不适合作为现场应急方法。而近几年随着仪器技术的进步，便携式光度计开始普及，这为基于分光光度法的纳氏试剂法和水杨酸法现场氨氮的测定提供了技术上的依托。与此同时，一些厂家开始提供基于这两种方法的商品化试剂，更加方便分析人员在现场进行快速分析。

目前商品化便携式光度计仪器有分光光度计和固定波长比色计两大类。分光光度计和传统实验室仪器原理类似，采用钨灯或氘灯光源，通过光栅分光获得连续波长谱线，可进行随意波长选择，这类仪器对使用条件要求较高，市场品牌不多。固定波长比色计一般采用发光二极管(LED)作为光源，通过滤光片获得固定波长的单色光，结构较为简单，体积小和重量轻，是目前便携式仪器的主流产品类型。当前市场上部分便携式光度计仪器情况见表 5。

便携式氨氮分析仪参考现行标准检测原理，厂家基本都配套了商品化预制试剂包，同时给出了使用方法说明。总体来看，国外品牌考虑到含汞试剂的毒性和废物处理问题，主推水杨酸法；国内设备考虑

到稳定性和与常用方法的匹配性，纳氏试剂法较多。各厂家配套试剂包不同，有固态粉剂也有溶液，涉及商业机密等原因，不公开具体配方。基于水杨酸光度法的试剂主要包括水杨酸盐，亚硝基铁氰化钠和次氯酸钠（或二氯异氰尿酸钠）；纳氏试剂法的检测波长一般和标准方法保持一致，大多在 420 nm，也有部分在 410 nm、430 nm、450 nm 测定的设备；水杨酸法的检测灵敏度高，考虑到光源稳定性和检测量程，产品波长选择不尽相同，在 635 nm~690 nm 之间选择，具体情况见表 6。

另外编制组查找相关国内外标准仅有 ISO 17381-2022 Water quality—Selection and application of ready-to-use test kit methods in water analysis 是相关水质快速检测试剂盒方面的选择和应用建议的标准，主要是为使用快速检测试剂盒进行分析的要求提供了指导，但未给出具体的设备的性能参数和试剂配方。

本标准制定过程中以现行国家标准的原理为基础，结合市场现有主流产品的性能，对便携式仪器水中氨氮监测方法的技术要求进行规定，作为实验室检测水中氨氮的技术互补，可用于现场快速测定工作。

表 5 国内部分便携式光度计主要性能指标

序号	型号	品牌	光源	波长/nm	测量范围/Abs	单色器	比色皿规格/mm		内置程序	便携电源	操作环境		防护等级	尺寸/mm	重量/kg
							圆形	方形/矩形			温度/℃	湿度/%			
1	DR1900	哈希	氙灯	340~800	0~3	光栅	13/16	方形 10×10	有	AA×4	10~40	<80	IP67	178×267×98	1.5
2	T3WS	普析	钨灯	380~800	—	光栅	16/25	10/20/50	有	内置充电锂电池	5~40	—	—	284×173.5×128	3.1
3	HI801	哈纳	卤钨灯	340~900	0~3	光栅	13/16/22	10/50	有	内置充电锂电池	0~50	0~95		155×205×322	3
4	SEEW-MHXS	奥谱科技	LED	400~700	—	光栅	/	10	有	内置充电锂电池	0~45	0~100	IP66	120×75×70	1
5	7500	百灵达	LED	450/500/550/575/600/650	—	滤光片	12-20	—	有	AA×3	5~40	—	IP67	146×275×75	0.98
6	MI200	众科创谱	LED	380/430/510/540/590/610/630	—	滤光片	24	—	有	内置充电锂电池	5~35	≤85	IPX7	350×250×150	2.5
7	P1100	长隆芬克	LED	420/540/620/700	—	滤光片	16	矩形 10	有	内置充电锂电池	-10~40	≤80	IP55	240×92×51	0.41
8	PhotoFlex	WTW	LED	436/517/557/594/610/690	—	滤光片	16/28	—	有	AA×4	0~50	<75	IP67	236×86 ×117	0.6
9	LH-MUP230	连华科技	LED	420/610/700	—	滤光片	16	—	有	AA×4/LR6 和 8.4V 电源适配器	5~40	<85	—	224×108×78	0.55
10	Move-100	默克	LED	430/530/560/580/610/660	0~2.6	滤光片	16/24	—	有	AA×4	—	—	IP68	210×95×45	0.45
11	SMART 3	雷曼	LED	428/525/568/ 635	—	滤光片	25	—	有	内置充电锂电池	—	—	IP67	88.4×190×63.5	0.36
12	SP-1H	华夏科创	LED	410/510/540/595/630/880	0~2	滤光片	20	—	有	AA×4	0~50	<90	IP67	240×890×490	—
13	GDYS-301M	吉大 小天鹅	LED	380/430/470/520/538/595/630	0~2	滤光片	30	50	有	内置充电电池	5~40	—	—	275×215×125	—
14	LABII D30	迪特西	LED	410/610	—	滤光片	16	—	有	AA	0~50	<80	—	192×96×103	0.28

表 6 国内外市场上主要的便携式氨氮分析仪（含配套的商品化试剂）技术特点一览

序号	品牌	分析原理	波长/	检出限/	量程范围/ (mg/L)	预制试剂	比色池/mm		分析流程	备注
			nm	(mg/L)		包装组成	圆形	方形		
1	哈希	水杨酸分光光度法	650	0.02	低量程: 0.02~2.5 高量程: 0.4~50	1 预制试管 +2 包粉剂	16	/	在预制试管中加入定量样品, 分别加入 2 包粉剂, 显色 20 min	二氯异氰尿酸钠代替次氯酸钠
		纳氏试剂分光光度法	420	0.02	0.02~2.5	1 瓶纳氏试剂 +2 小瓶溶液	/	1	在比色池中加入定量样品和 3 种试剂, 显色 1 min	专用稳定剂和分散剂, 加速显色
2	普析	纳氏试剂分光光度法	420	0.02	0.02~2.5	1 瓶纳氏试剂, 2 小瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 3 种试剂, 显色 2 min	无机稳定剂和分散剂, 加速显色
3	哈纳	纳氏试剂分光光度法	420	0.02	低量程: 0.00~3.00 mg/L 中量程: 0.00~10.00 mg/L 高量程: 0.0~100.0 mg/L	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂, 显色 10 min	
4	奥谱科技	纳氏试剂分光光度法	420	0.02	低量程: 0.0~5.0 mg/L 高量程: 5.0~25.0 mg/L	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂, 显色 10 min	
5	百灵达	水杨酸分光光度法	650	0.02	0.02~100	2 包粉剂 (试剂片)	16	/	在预制试管中加入定量样品, 分别加入 2 包粉剂, 显色 10 min	/
		纳氏试剂分光	450	0.06	低量程: 0.06~5.0	1 瓶纳氏试剂	16	/	在预制试管中加入定量样品, 加入试剂, 显色 1 min	/

		光度法			中量程：0.5～50.0	+1 小瓶溶液				
					高量程：1～100					
6	众科创谱	纳氏试剂比色法	420	0.1	0～50	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂，显色 10 min	2 瓶溶液需提前配制
7	长隆芬克	纳氏试剂比色法	420	0.02	0.1～5	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂，显色 10 min	
		水杨酸分光光度法	700	0.02	0.05～2	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂，显色 15 min	
8	WTW	水杨酸分光光度法	690	/	低量程：0.0～2.5	1 预制试管	16	/	在预制试管中加入定量样品，分别加入 2 包粉剂，显色 20 min	二氯异氰尿酸钠代替次氯酸钠
					高量程：0～50	+2 包粉剂				
9	连华科技	纳氏试剂比色法	420	0.01	0～40	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂，显色 10 min	2 瓶溶液需提前配制
10	雷曼	水杨酸分光光度法	635	/	0～1	1 液体试剂	/	1	在比色池中加入定量样品，分别加入定量液体试剂和 2 包粉剂，显色 12 min	/
						+2 包粉剂				
11	华夏科创	纳氏试剂比色法	410	/	0～2	1 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂，显色 10 min	2 瓶溶液需提前配制
						+1 包粉剂				
12	吉大小天鹅	纳氏试剂比色法	420	0.02	0～5	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂，显色 10 min	/

13	迪特西	纳氏试剂比色法	420	/	低量程：0~30 高量程：0~100	2 瓶溶液	16	/	在比色池中加入定量样品和 2 种试剂，显色 10 min	/
----	-----	---------	-----	---	-----------------------	-------	----	---	------------------------------	---

3.3 文献研究方法

国内文献中关于水中氨氮的分析方法较多，原理和表 4 内容差不多，筛选适合于现场分析的文献方法，主要有滴定法和分光光度法，见表 7。

表 7 水中氨氮国内文献研究分析方法一览

方法	原理	特点
蒸馏—中和滴定法 ^[27]	用硼酸溶液吸收蒸馏出的氨，以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用盐酸或硫酸标准溶液滴定馏出液中的氨氮。	无需分析仪器，但操作复杂。
蒸馏—电位滴定法 ^[28]	采用自动蒸馏仪、自动电位滴定取代传统的蒸馏装置和手动滴定。	克服了传统方法时间冗长、操作繁琐，接触有毒试剂，准确度和精确度不足的问题。需自动滴定设备。
纳氏试剂（分光）光度法 ^[29-32]	氨氮和纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物，在 410 nm~425 nm 波长范围内比色。	操作简单，显色快。但试剂有毒，且易受样品色度、浊度的干扰。
	采用双波长在 420 nm 和 650 nm 分别比色，以 420 nm 吸光度减去 650 nm 吸光度与浊度校正系数之积得到氨氮准确浓度。	无絮凝沉淀等前处理步骤，检测效率高，缺点浊度校正系数的确定较复杂
	氨氮和纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物，在 420 nm 波长下，用便携式分光光度计进行比色。	相比于传统的纳氏试剂法，可用于现场分析
水杨酸（分光）光度法 ^[33-37]	在碱性介质和亚硝基铁氰化钠存在下，氨氮与水杨酸和次氯酸离子反应，生成蓝色化合物。在波长 697 nm 下比色。	灵敏度高。但显色时间长，试剂配制复杂。次氯酸钠不稳定，分析前要标定。
	在亚硝基铁氰化钠存在下，水中氨氮在碱性溶液中与次氯酸盐生成蓝色化合物，在波长 655 nm 下比色。	灵敏度高。但显色时间长，试剂配制复杂。次氯酸钠不稳定，分析前要标定。
	用二氯异氰尿酸钠代替次氯酸钠，在亚硝基铁氰化钠存在下，水中氨氮在碱性溶液中与次氯酸盐生成蓝色化合物，在波长 655 nm 下比色。	次氯酸盐稳定，显色时间短。
	调整水杨酸试剂、碱性亚硝基铁氰酸盐的含量，将试剂整合于预制试管中。在波长 655 nm 下比色。	分析灵敏度高、试剂用量少，携带方便。
离子色谱法 ^[38]	采用甲烷磺酸作淋洗液，利用离子色谱原理对样品中的氨进行分离和检测。	速度快，检出限低，可同时分析其他离子。但适用于较干净的水体。
比色法 ^[39]	采用 API 半定量快速检测试剂盒检测水中氨氮含量，根据标准比色卡可以判断氨氮大致含量。	速度快，显色时间短，但是只能半定量。
气相分子吸收法 ^[40-42]	在 2%~3% 的盐酸介质中，向样品加入无水乙醇，加热煮沸除去亚硝酸盐等干扰；用次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐氧化成等量亚硝酸盐，在 2%~3% 盐酸介质中，使用无水乙醇作催化剂，将亚硝酸盐瞬间转化成 NO ₂ ，用载气吹扫载入仪器吸光管中进行吸光度检测。	操作复杂，灵敏度较高

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准编制依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）制定，考虑标准的先进性，兼顾标准的可操作性及普及性。仪器的技术指标和性能要求与我国现有的技术和工艺水平相适应，确保制订后的标准在技术允许的情况下，能够满足各类水质中氨氮的现场快速检测要求。本标准制订的基本原则是：

(1) 检出限和测定范围基本满足相关生态环境标准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)要求进行方法检出限和测定下限的测定。由于便携式测定现场条件的限制,本方法着重考察方法检出限是否能满足地表水和地下水监测时 III 类水质的测定要求,生活污水和工业废水满足一级排放的测定要求。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) III 类水的氨氮限值为 1.0 mg/L,《地下水质量标准》(GB 14848—2017) III 类水的氨氮限值为 0.5 mg/L,《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)氨氮的一级标准最高允许排放浓度为 15 mg/L,《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)氨氮最高允许排放浓度(日均值)一级 A 标准为 5 mg/L,饮用水水源地水环境质量标准(征求意见稿)地表水水源氨氮的限值为 1.0 mg/L,地下水水源氨氮的限值为 0.5 mg/L。

(2) 本方法准确可靠,各项方法特性指标满足要求。

通过多家实验室采用不同的国内外便携式水质快速测定仪对代表性水质实际样品及标准样品进行氨氮的测定验证,保证精密度和正确度能够满足要求。

本标准原理等同于现行标准方法《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009),检测结果在一定程度上具有可比性。

(3) 本方法具有普遍适用性,易于推广使用。

本标准结合便携式光度法仪器市场情况,确保制订的测定方法简单易行,使用不同类型的仪器进行验证,能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要,具有广泛的适用性。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制订的技术路线图,见图 1。

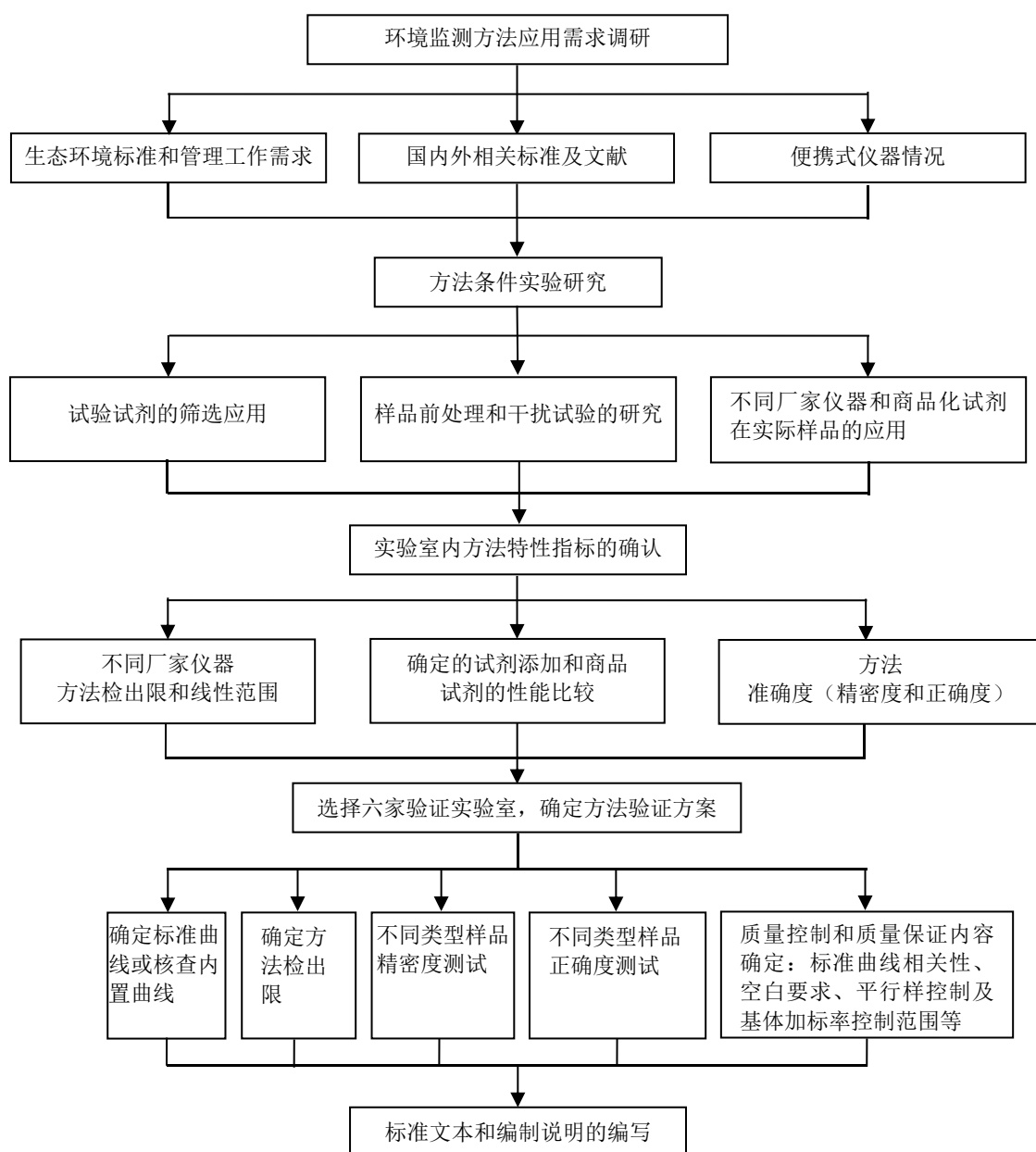


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准编制时参考了目前现行的氨氮测定方法，《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》（HJ 536—2009）、《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》（HJ 665—2013）和《水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》（HJ 666—2013），为保证监测数据的可比性，测定的原理和分析使用的试剂均基本保持与现行国家标准相同，主要针对现场监测的条件控制、干扰问题和数据质量控制进行确定，更适用于便携式光度法测定仪进行现场监测。本标准的主要技术内容主要有以下几个方面：

（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氨

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、生活污水和工业废水的现场测定。

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。

(2) 测定原理。与现行标准《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009)、《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665—2013)和《水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》(HJ 666—2013)测量原理基本一致。

(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。

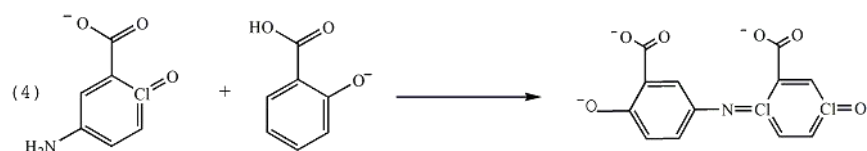
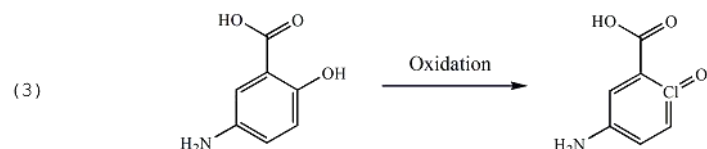
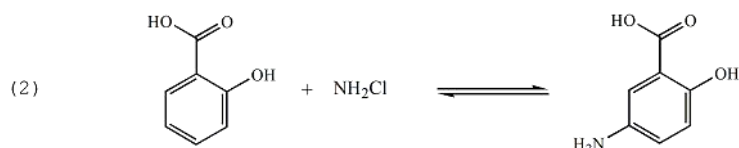
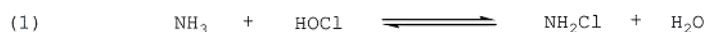
(4) 确定方法检出限、精密度、正确度等技术特性指标。

(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，依据的标准方法有《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009)、《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665—2013)和《水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》(HJ 666—2013)。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^[43-46]。

5.2 方法原理

与现行标准《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536—2009)保持一致。在碱性介质中，水样中氨、铵离子与次氯酸根反应生成氯胺，氯胺与水杨酸盐在亚硝基铁氰化钠存在条件下反应生成蓝绿色化合物。此反应为多步反应：首先氨或铵离子被次氯酸氧化成氯胺，氯胺继续与水杨酸反应、缩合生成靛酚蓝，在波长 $675\text{ nm} \pm 25\text{ nm}$ 处有特征吸收。



5.3 试剂和材料

水杨酸法需要用到的试剂有：无氨纯水、氨氮标准溶液、显色剂（水杨酸-酒石酸钾钠溶液）、二氯异氰尿酸钠溶液、亚硝基铁氰化钠溶液等。溶液配制及要求基本保持与 HJ 536 一致。

5.3.1 无氨水。

在无氨环境中，用超纯水机临用前制备的纯水，或参照 HJ 536 制备。目前实验室基本均备有纯水机，在日常监控电导率稳定的前提下新制备的纯水一般都能满足测定要求。

5.3.2 氢氧化钠（NaOH）。

5.3.3 二氯异氰尿酸钠（C₃Cl₂N₃NaO₃）。

5.3.4 亚硝基铁氰化钠（Na₂[Fe(CN)₅NO]（2H₂O）。

5.3.5 氯化铵（NH₄Cl），优级纯。

于 100℃~105℃干燥 2 h，置于干燥器中冷却备用。

5.3.6 水杨酸钠（C₇H₅O₃Na）。

5.3.7 酒石酸钾钠（KNaC₄H₄O₆·4H₂O）。

5.3.8 硫酸（H₂SO₄）：ρ=1.84 g/mL，优级纯。

5.3.9 硫酸溶液，c（H₂SO₄）=1 mol/L

量取 5.4 ml 硫酸（5.3.8）加入水中，稀释至 100 ml。

5.3.10 氢氧化钠溶液，ρ（NaOH）=16 g/L

称取 8.0 g 氢氧化钠（5.3.2）溶于水中，稀释至 500 ml。

5.3.11 二氯异氰尿酸钠溶液，ρ（C₃Cl₂N₃NaO₃）=7.0 g/L。

称取 0.7 g 二氯异氰尿酸钠（5.3.3）溶于水中，稀释至 100 ml。该溶液贮存于棕色瓶中，在 4℃以下可保存 1 个月。

5.3.12 亚硝基铁氰化钠溶液， $\rho(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}])=88\text{ g/L}$ 。

称取 2.5 g 亚硝基铁氰化钠（5.3.4）溶于水中，稀释定容至 25 ml。该溶液贮存于棕色瓶中，在 4 °C 以下可保存 1 个月。

5.3.13 显色剂（水杨酸钠-酒石酸钾钠溶液）

称取 10.0 g 水杨酸钠（5.3.6），加入约 100 ml 水，再加入 160 ml 氢氧化钠溶液（5.3.10），充分搅拌使之完全溶解；再称取 10.0 g 酒石酸钾钠（5.3.7），溶于水中，与上述溶液混合并定容至 1000 ml，贮存于加橡胶塞的棕色玻璃瓶中，4 °C 以下可保存 1 个月。

5.3.14 氨氮标准贮备液， $\rho(\text{N})=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 3.8190 g 氯化铵（5.3.5），溶于适量水中，溶解后转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线。该溶液在 4 °C 以下可保存 6 个月。亦可直接购买市售有证标准溶液，参照标准溶液证书保存。

5.3.15 氨氮标准中间液， $\rho(\text{N})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 ml 氨氮标准贮备液（5.3.14）于 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。该溶液于 4 °C 以下可保存 7 d。

5.3.16 氨氮标准使用液， $\rho(\text{N})=10\text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 ml 氨氮标准中间液（5.3.15）于 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。临用现配。

氨氮标准溶液的保存条件和要求均参照 HJ 536。

5.3.17 水系滤膜：孔径 0.45 μm 。

5.3.18 总硬度试纸：比色卡读数范围包含 0~425 mg/L。

5.3.19 余氯试纸：比色卡读数范围包含 0~25 mg/L。

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 便携式光度计：具有光学测量模块、结果自动计算等功能，可自建存储标准曲线，或内置测量程序；可直接显示氨氮的浓度。内置电池或外接电源供电，电池供电时长至少达到 8 h。配备 16 mm 比色管或其他光程比色皿。

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

5.4.3 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

根据《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）、《突发环境事件应急监测技术规范》（HJ 589—2021）和《水质样品的保存和管理技术规定》（HJ 493—2009）的相关规定进行样品的采集。如果需要留存，保存方法和期限与《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》（HJ 536—2009）、《水质 氨氮的测定

连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665—2013)和《水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》(HJ 666—2013)保持一致,加硫酸使水样酸化至 $\text{pH}<2$, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可保存 7 d。

5.5.2 干扰及消除

- (1) 样品中含有悬浮物会干扰测定,通过滤膜过滤可消除。
- (2) 样品中含有钙镁等金属离子会干扰测定,测试前可使用总硬度试纸(5.3.18)或快速测定试剂盒进行初判。总硬度小于 400 mg/L 时不干扰测定。
- (3) 余氯干扰无法消除,可用余氯试纸(5.3.19)进行初判。

5.5.3 样品测定

5.5.3.1 测定波长的选择

HJ 536—2009 中规定了在 697 nm 进行测定, HJ 665—2014 和 HJ 666—2014 中规定了在 660 nm 处测定,调研发现目前商品化便携式仪器由于光源不同,固定的测定波长也不尽相同,和上述标准相同或接近。氨氮显色后产物的扫描谱图见图 2,最大吸收峰在 700 nm 左右,已接近红外区,为了避免红外波长干扰,一般比色波长不超过 700 nm ,市售便携式设备测定氨氮时的测定波长大多处于 $650\text{ nm}\sim 700\text{ nm}$ 之间,兼顾商品化设备的可用性,规定测量波长在 $650\text{ nm}\sim 700\text{ nm}$ 之间的均可。

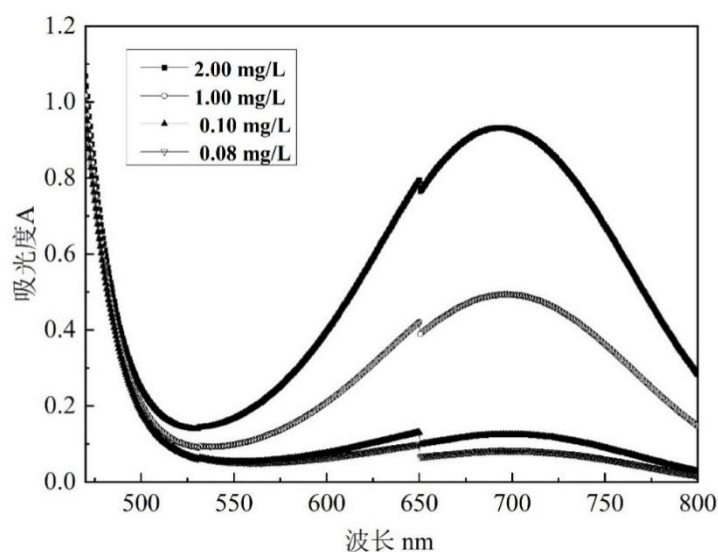


图 2 不同浓度的氨氮溶液反应产物扫描图

后续编制组实验室内选择的 3 家便携式仪器的测定波长分别为:品牌 1 为 650 nm ,品牌 2 为 700 nm ,品牌 3 为 650 nm ,确定 $675\text{ nm} \pm 25\text{ nm}$ 作为测定波长,大部分市场仪器设备测定波长在此区间。

5.5.3.2 亚硝基铁氰化钠加入量

在本方法中亚硝基铁氰化钠作为催化剂, HJ 536—2009 中显色时间需要 60 min ,不满足现场快速测定的需求,按照商品化设备使用说明书,厂商配置的试剂包基本都不需要这么长的显色时间,通过考察催化剂的加入量对反应时间的影响,如图 3,结果表明随着亚硝基铁氰化钠溶液加入量增加,反应达

到稳定状态的时间会缩短，而 HJ 536 中的加入量为 2 滴，没有具体体积要求，试验结果表明当亚硝基铁氰化钠溶液（88 g/L）体积加到 0.05 ml 以上时，显色 20 min 后可显色稳定，当继续增加亚硝基铁氰化钠溶液体积至 0.10 ml 时，显色 15 min 即可显色稳定，并且显色后的稳定时间可达 1 h 以上，可满足现场快速检测的要求，因此本标准明确加入催化剂的体积，保证反应速度的均一性。

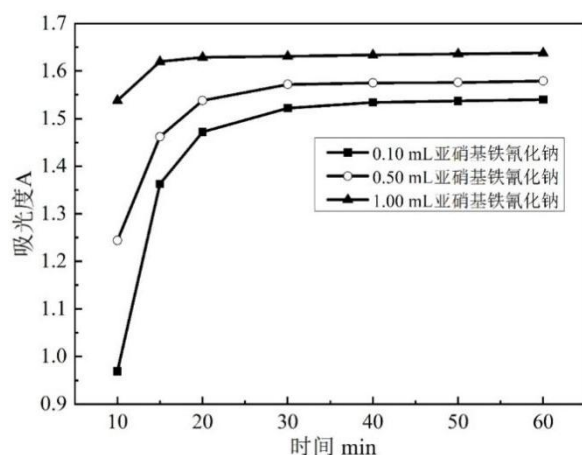
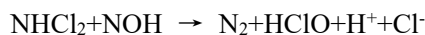
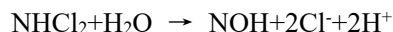
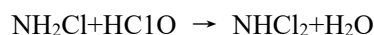
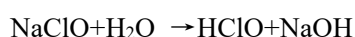


图 3 亚硝基铁氰化钠加入量的影响

5.5.3.3 氧化剂的加入量

根据反应原理，次氯酸钠是氧化氨或铵离子生成氯胺的关键试剂，由于氨氮衍生会产生系列产物，而水杨酸法检测仅需第一步衍生产物氯胺，因此需要控制氧化剂的加入量，因此在 HJ 536—2009 和 HJ 666—2014 中规定次氯酸钠使用溶液有效氯不低于 3.5 g/L， $c(\text{游离碱})=0.75 \text{ mol/L}$ ，能保证氧化及后续显色反应效果。

次氯酸、次氯酸根离子能够与水中的氨反应是系列反应，能分别产生一氯胺(NH_2Cl)、二氯胺(NHCl_2)和三氯胺 (NCl_3)，在继续有氧化剂的存在下最终可转化为氮气，相关反应机理可用下列反应式表示：



加入的次氯酸钠不但要有一定的氧化性，还要控制氧化性，避免未参与水杨酸钠反应的氯胺继续氧化，因此必须控制合适的氧化剂加入量。所用次氯酸钠的有效氯含量是氧化性的保障，市售次氯酸钠溶液有效氯含量不定，产品含量约在 30 g/L~70 g/L，开瓶后不稳定，浓度下降幅度与保存条件有关，因此在 HJ 536 中规定需要对有效氯含量进行标定。

配制不同有效氯含量的次氯酸钠溶液，考察有效氯含量对氨氮测定的影响，曲线响应情况见图 4，随着有效氯浓度的增高，显色后吸光度降低，曲线斜率下降，过量的次氯酸钠会继续氧化未及时反应的氯胺，因此必须控制次氯酸钠的加入量。

另外曲线斜率直接影响检出限，按式（1）进行方法检出限测算，结果见表 8，影响效果明显。

$$\text{MDL}=0.01/b \quad (1)$$

式中：MDL——方法检出限；

0.01——吸光度值；

b ——回归曲线斜率。

在 HJ 536 和 HJ 666 中都规定了有效氯不得低于 3.5 g/L，但没有规定上限，根据上述实验结果可以发现，有效氯含量 6.7 g/L 和 3.5 g/L 的曲线斜率较为接近，表明这种浓度下的氧化效率较为稳定，测定结果和灵敏度能保证一定的可比性。HJ 536 加入体积描述为 2 滴，没有明确加入体积对反应的影响。编制组用有效氯 6 g/L 的次氯酸钠溶液添加不同体积绘制标准曲线，见图 5，结果显示总体斜率变化幅度相对较小，在加入 0.4 ml~0.6 ml 时斜率和空白吸光度相对稳定，计算检出限也保持相对稳定，见表 8，因此如果选择次氯酸钠溶液作为氧化剂时，应保证有效氯在 3.5 g/L~7.0 g/L 之间，加入体积 0.5 ml 能保证相对稳定的曲线响应。

综上，控制次氯酸钠有效氯含量非常关键，但是由于现场条件有限，无法按照实验室要求每次进行标定，但必须对使用的次氯酸钠溶液进行定期检查，保证在此范围。对于商品化预制试剂包，更要关注试剂的保存条件和保存要求，也要定期对包含次氯酸钠的试剂进行核查，保持有效氯的有效性。根据图中显示，即便保证在有效氯在 3.5 g/L~7.0 g/L 之间，曲线斜率还是会发生变化，对于现场测定调取曲线的测量方式，结果不确定度会增加。

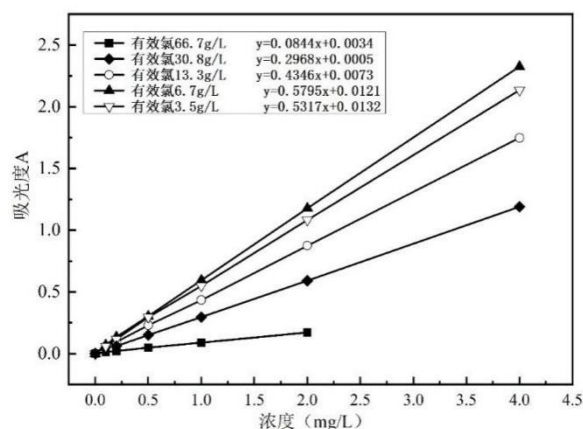


图 4 次氯酸钠溶液有效氯含量对氨氮标准曲线的影响

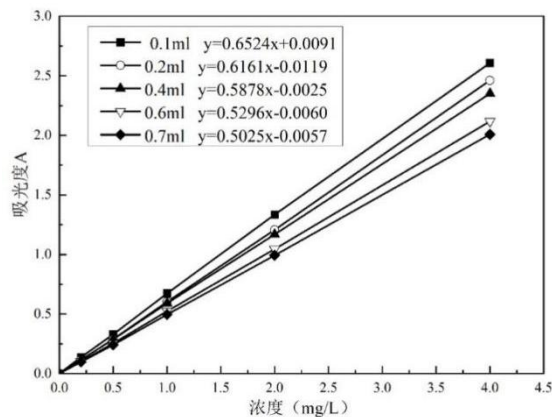


图 5 次氯酸钠溶液（有效氯 6 g/L）加入量对氨氮标准曲线的影响

表 8 有效氯含量对氨氮检出限影响

有效氯含量/ (g/L)	曲线斜率 <i>b</i> 值	计算检出限 (mg/L)	6 g/L 次氯酸钠 加入体积/ml	曲线斜率 <i>b</i> 值	计算检出 限/(mg/L)
66.7	0.0844	0.118	0.1	0.6254	0.015
30.8	0.2698	0.037	0.2	0.6161	0.016
13.3	0.4346	0.023	0.4	0.5878	0.017
6.7	0.5795	0.017	0.6	0.5296	0.019
3.5	0.5317	0.019	0.7	0.5025	0.020

除了次氯酸钠以外，二氯异氰尿酸钠也可以通过水解等反应提供次氯酸根，HJ 665 中用二氯异氰尿酸钠作为水杨酸法的氧化试剂，部分市售便携式水质检测设备配备的预制试剂包中也含二氯异氰尿酸钠。编制组按照 HJ 665 中配制 3.5 g/L 二氯异氰尿酸钠溶液，经标定其有效氯为 2.1 g/L，和常规该产品标识有效氯含量对应（纯品的有效氯含量为 64.5%，优质品大于 60%）。

二氯异氰尿酸钠为有机含氯化合物，分子中三嗪环稳定性较高，干燥贮存 1 年有效氯的损失小于 1%。二氯异氰尿酸钠在水中达到水解平衡时，水溶液中的次氯酸根浓度很低，有还原性物质存在时次氯酸根被消耗，电离平衡被打破，可继续产生次氯酸根，因此相对于直接使用次氯酸钠可以更有效控制次氯酸根的浓度，保证氨氮氧化成氯胺和后续参与反应的效果，后续实验结果也证明了使用二氯异氰尿酸钠作为氧化剂的优势。

分别配制 3.5 g/L（有效氯 2.1 g/L）和 7.0 g/L（有效氯 4.2 g/L）二氯异氰尿酸钠溶液，试验添加不同体积对标准曲线的影响，见图 6 和图 7，结果显示，3.5 g/L 二氯异氰尿酸钠溶液加入 0.4 ml 以上和 7.0 g/L 二氯异氰尿酸钠溶液加入 0.2 ml~0.7 ml 之间曲线斜率变化幅度不大，与上述控制次氯酸钠加入量之间斜率相当，明显可控性更好。另外根据 HJ 665 中规定二氯异氰尿酸钠溶液在 4℃ 下可以保存 1 个月，对于实际应用效果较直接用次氯酸钠溶液更好，因此本标准最终确定使用 7.0 g/L 二氯异氰尿酸钠溶液作为氧化剂，加入体积 0.5 ml。

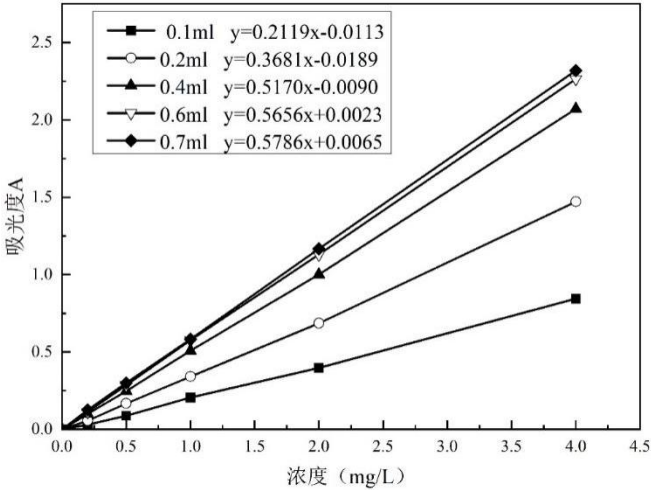


图 6 二氯异氰尿酸钠溶液（3.5 g/L）加入量对氨氮标准曲线的影响

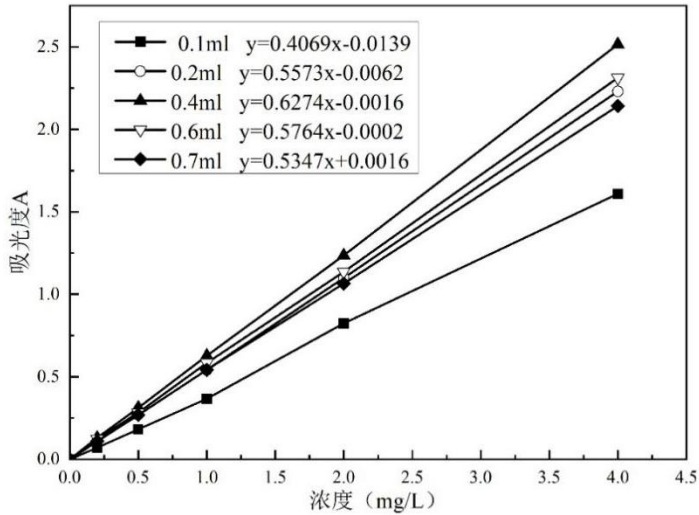


图 7 7.0 g/L 二氯异氰尿酸钠溶液加入量对氨氮标准曲线的影响

5.5.3.4 样品酸碱度的影响

HJ 536 要求氨氮样品如需保存，应加硫酸使水样酸化至 pH<2。根据方法原理，水杨酸方法的显色反应在碱性条件下进行。现选择浓度为 0.90 mg/L 的氨氮溶液，通过改变 pH 值，考察对测定结果的影响，显色时间为 15 min 和 40 min 时，测量结果见表 9。测定相对误差均在 10%以内，因加入的显色剂等试剂都是碱性试剂，一般样品 pH 值在 1~14 的范围内对显色反应和测定结果没有显著影响，再参考 HJ 665 中规定“当样品的 pH>10 或<4 时，调整至中性”的要求，考虑到高浓度氨氮在碱性条件下时间较长可能转换成 NH₃ 逃逸，调节到弱酸性到中性比较合理，因此规定如果样品进行了加酸保存，测试前应调节 pH 值在 4~9。

为进一步探究显色剂对不同 pH 样品的影响，对显色剂及添加显色剂样品的 pH 进行测定，测试结果见表 10，显色剂 pH 为 12.6，pH 范围为 2~14 范围的样品，添加显色剂后样品 pH 范围为 12.3~13.5，说明显色剂的添加能够使样品处于碱性条件，满足方法原理要求。

表 9 显色反应的酸碱度测试结果

溶液 pH 值	15 min		40 min	
	氨氮测定浓度/（mg/L）	相对误差/%	氨氮测定浓度/（mg/L）	相对误差/%
1.0	0.887	-1.4	0.923	2.5
2.0	0.871	-3.2	0.919	2.1
3.1	0.864	-4.0	0.910	1.1
4.0	0.862	-4.2	0.917	1.9
5.0	0.868	-3.6	0.923	2.5

溶液 pH 值	15 min		40 min	
	氨氮测定浓度/ (mg/L)	相对误差/%	氨氮测定浓度/ (mg/L)	相对误差/%
6.0	0.875	-2.8	0.928	3.1
7.1	0.859	-4.6	0.910	1.1
8.0	0.869	-3.4	0.915	1.7
9.0	0.861	-4.4	0.910	1.1
10.1	0.857	-4.8	0.903	0.3
11.0	0.861	-4.4	0.921	2.3
12.1	0.861	-4.4	0.907	0.7
13.0	0.877	-2.6	0.935	3.9
14.1	0.866	-3.8	0.915	1.7

表 10 显色剂添加前后的 pH 测试结果

加显色剂前样品 pH 值	加显色剂后样品 pH 值
2.0	12.4
3.1	12.3
4.0	12.4
5.1	12.4
6.1	12.5
7.0	12.4
8.1	12.5
9.0	12.5
10.1	12.5
11.0	12.5
12.1	12.5
13.0	12.9
14.1	13.5

5.5.3.5 显色温度条件实验

显色温度影响显色生成物质的速度和稳定性。便携式仪器测定可在野外现场使用，温度控制不如实验室，需要确定使用环境的温度要求。用浓度为 2.00 mg/L 的氨氮标准溶液在不同温度下进行显色测定，随着温度的升高，显色时间逐渐缩短，具体见表 11。结果显示如果样品温度低于 15 ℃，延长显色时间超过 20 min 或者对样品进行加温处理；如果样品温度在 15 ℃~35 ℃之间，则 20 min 显色可满足测定结果小于 10%相对误差的要求，显色后至少可以稳定 60 min。

表 11 样品显色温度条件测试数据

氨氮浓度为 2.0 mg/L				
温度	5 ℃	15 ℃	25 ℃	35 ℃

	浓度/ (mg/L)	相对误差 /%	浓度/ (mg/L)	相对误差 /%	浓度/ (mg/L)	相对误差 /%	浓度/ (mg/L)	相对误差 /%
5 min	0.634	-68.3	1.19	-40.3	1.62	-19.1	1.74	-13.2
10 min	1.19	-40.4	1.60	-20.1	1.79	-10.7	1.85	-7.4
15 min	1.62	-18.9	1.77	-11.6	1.86	-7.2	1.88	-5.8
20 min	1.65	-17.4	1.83	-8.5	1.89	-5.4	1.90	-4.9
30 min	1.78	-11.1	1.87	-6.5	1.91	-4.7	1.91	-4.6
40 min	1.88	-6.1	1.90	-5.0	1.92	-4.2	1.92	-4.2
60 min	1.89	-5.4	1.93	-4.1	1.94	-4.0	1.93	-4.1

5.5.3.6 样品预处理

HJ 536 方法中对于浑浊的样品应进行絮凝沉淀后用慢速滤纸过滤或进行蒸馏预处理，现场快速测定不可能按照此方法进行预处理，一般采取微孔滤膜过滤的方式去除悬浮物的干扰。用浓度为 1.00 mg/L 的氨氮标准溶液，通过不同材质和孔径的针式水相滤头，考察对测定结果的影响，结果见表 12，表明选用的针式水相滤头均能满足要求。

表 12 不同过滤材质测试数据

滤材	滤头		
	pall pes 膜 0.45 μm	PTFE-Q 0.20 μm	pvdF 0.45 μm
模拟样品浓度/ (mg/L)	0.955	0.956	0.958
相对误差/%	-4.5	-4.4	-4.2

5.5.3.7 样品取样量

现场测定如果遇到超过检测上限的样品，不可能像实验室内一样用定容容器进行稀释，目前解决的方法大多是直接减少取样量，用可调式移液器进行取样。考虑到样品本身存在浊度影响、浓度分布不均匀及小体积取样量的精度误差可能会影响测量结果，应规定直接取的最小量进而控制取样体积变化带来的代表性和误差等问题。样品中悬浮物的影响可通过滤膜过滤去除，编制组配制了氨氮浓度为 50.0 mg/L 标准溶液进行稀释试验，用移液器分别取不同体积标准溶液，再补充纯水至 5 ml，考察移液器取样量波动对精密度和正确度的影响，见表 13。结果表明，在样品均匀的情况下，当取样体积小于 0.1 ml 时，数据的精密度和正确度波动较大，考虑到实际样品情况以及现场所用移液器的精度维持和操作精细程度等原因，单次稀释倍数不宜过大，建议推荐使用 0.1 ml~1.0 ml 和 1 ml~10 ml 的移液器，最小取样体积可以取到 0.1 ml，按样品取样体积 5.0 ml 计算，稀释倍数为 50 倍，如果曲线最高浓度为 4 mg/L，测量范围可达 200 mg/L，足以满足一般污染水质的检测要求，可不用多级稀释。

表 13 不同取样量测试数据

定容体积/ml		5.0			
取样体积/ml		0.02	0.05	0.1	0.2
稀释倍数/倍		250	100	50	25
理论浓度/(mg/L)		0.20	0.50	1.00	2.00
测量值/ (mg/L)	1	0.179	0.488	0.921	1.98
	2	0.288	0.404	0.954	1.95
	3	0.207	0.441	0.975	1.94
	4	0.188	0.462	0.897	1.92
	5	0.188	0.503	0.951	1.92
	6	0.169	0.414	0.913	1.94
均值/(mg/L)		0.195	0.452	0.935	1.94
相对误差/%		-2.5	-9.6	-6.5	-2.9
标准偏差 S/(mg/L)		0.025	0.040	0.030	0.022
相对标准偏差 RSD/%		12.7	8.8	3.2	1.1

5.5.3.8 干扰情况

HJ 536 中在样品通过絮凝沉淀或蒸馏后再加入适量的酒石酸钾钠溶液，可消除钙镁等金属离子的干扰，但是对于通过过滤去除悬浮物简单前处理的便携式方法而言，酒石酸钾钠掩蔽效果有限。通过添加不同量酒石酸钾钠溶液，考察对钙镁离子存在的干扰消除能力，确定最佳加入量以及可屏蔽的干扰范围。

分别考察钙离子和镁离子的干扰问题。配制不同浓度的钙离子溶液和镁离子溶液，取样 5.0 ml，然后加入一定量的酒石酸钾钠混合溶液进行掩蔽，摇匀，再加入亚硝基铁氰化钠和次氯酸钠溶液，混匀显色时间 20 min 后于 700 nm 测定，结果见表 14、表 15。实验中发现超过一定浓度的钙离子与镁离子会产生沉淀干扰测定，当样品中钙离子浓度超过 600 mg/L、镁离子浓度超过 400 mg/L 时，生成的沉淀（出现浑浊）会对测定产生较大正偏差，加入的酒石酸钾钠溶液无法消除其影响。

表 14 酒石酸钾钠溶液消除钙离子干扰情况

钙离子浓度/(mg/L)	酒石酸钾钠含量/mg	吸光度/Abs	氨氮测定浓度/(mg/L)
50	50	0.003	0.00
100		0.008	0.01
200		0.010	0.01
400		0.035	0.06
600		0.070（出现浑浊）	0.12
800		0.219（出现浑浊）	0.38
1000		0.436（出现浑浊）	0.77

表 15 酒石酸钾钠溶液消除镁离子干扰情况

镁离子浓度/（mg/L）	酒石酸钾钠含量/mg	吸光度/Abs	氨氮测定浓度/（mg/L）
50	50	0.034	0.06
100		0.039	0.07
200		0.048	0.08
400		0.078（出现浑浊）	0.14
600		0.109（出现浑浊）	0.19
800		0.179（出现浑浊）	0.31
1000		0.274（出现浑浊）	0.48

海水中含有大量的盐，钙镁离子浓度较高，用实际海水样品确定本方法是否适用于海水。采集江苏连云港沿海海水样品，经测定样品中含钙离子 260 mg/L 和镁离子 786 mg/L。过滤后进行试验，结果见表 16。酒石酸钾钠溶液无法掩蔽其中钙镁离子的干扰，加入显色剂后产生细小沉淀，溶液性质类似胶体，整体溶液吸光度偏大，影响测定，无法正常进行测定，因此本方法不适用于海水的测定。对照《海洋调查规范第 4 部分：海水化学要素调查》（GB/T 12763.4—2007）中也未推荐水杨酸测定法。

表 16 实际海水样品测试结果

样品	吸光度/Abs	备注
实际海水	0.324	显色过程中生成细小沉淀颗粒，影响测定。
实际海水加标 0.5 mg/L	0.585	

便携式光度法测定氨氮快速测定设备基本都配置了的商品预制试剂包（内含去除干扰试剂），选择两款品牌试剂包进行试验，对实际海水样品进行测试，结果品牌 1 的试剂包在与海水样品接触后立刻生成大量沉淀，无法获得有效数据；品牌 2 的试剂包虽然显色过程没有出现沉淀现象，但加标回收结果很低，不能满足测试要求。因此如果采用水杨酸法的便携式仪器试剂包在测定含较高钙镁离子浓度的样品时，出现不正常显色或浑浊沉淀时，表明该试剂不适用，因此在使用商品试剂包之前需要进行适用性检查，确定与本方法的匹配性。

通过前期研究，确定了预处理、显色剂用量、催化剂用量、显色时间等条件。具体操作为：实际样品经 0.45 μm 水系滤膜过滤，弃去初滤液，至少收集滤液 20 ml，取 5 ml 作为试样，加入 5.00 ml 显色剂和 0.10 ml 的亚硝基铁氰化钠溶液，摇匀。再加入 0.50 ml 二氯异氰尿酸钠溶液，充分混匀，显色 20 min 后测定。具体实验条件与 HJ 536 对比见表 17。

表 17 本实验条件与标准方法的比较

方法条件	HJ 536		本方法优化后		比较
	浓度/（g/L）	体积/ml	浓度/（g/L）	体积/ml	

试剂	水杨酸	50	1.0	10	5.0	比例一致
	酒石酸钾钠	50		10		
	氢氧化钠	12.8		2.56		
	亚硝基铁氰化钠	10	2 滴	100	0.10	加入量提高
	次氯酸钠	有效氯 ≥ 3.5	2 滴	有效氯 ≥ 3.5 (二氯异氰尿酸钠)	0.50	明确加入量
样品取样量/ml		/	8.0	/	5.0	减少取样量
显色体积/ml		约 9.4		10.7		无显著差异
显色时间/min		60		20		时间缩短
显色波长/nm		697		675 ± 25		包含测量波长范围

5.6 分析步骤

5.6.1 标准曲线

HJ 536—2009 中给出了高低两种曲线系列, 分别是 8 ml 样品含量 0.40 μg ~2.00 μg (30 mm 比色皿) 和 1.00 μg ~8.00 μg (10 mm 比色皿)。考虑到本标准的适用范围和现场监测不确定性的需求, 编制组在本标准规定的条件下试验了线性范围, 绘制曲线见图 8, 结果表明在 0~4 mg/L 范围内吸光度与氨氮浓度均能呈现良好的线性关系, 相关系数 >0.999 ; 浓度 >5 mg/L 及以上时, 曲线出现明显弯曲, 当浓度增大到 6 mg/L 以后, 吸光度达到仪器显示上限, 显示固定值。因此结合市售便携式仪器的测量量程, 本标准推荐标准曲线浓度范围为 0.00 mg/L~4.00 mg/L, 可现场直接测定覆盖《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 和《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) III~V 类水中的氨氮浓度。

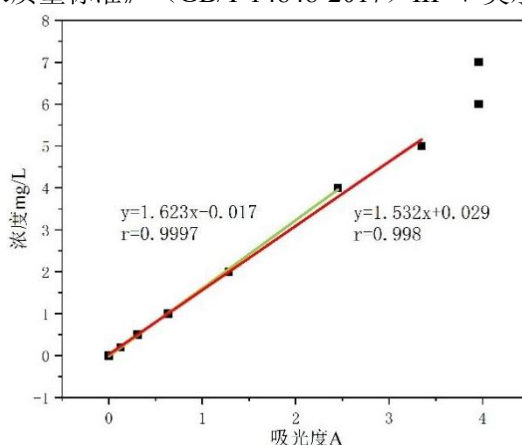


图 8 氨氮标准曲线线性范围

分别准确移取 0.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、7.50 ml、10.00 ml、20.00 ml 氨氮标准使用液 (10 mg/L) 置于 6 个 50.0 ml 容量瓶中, 用无氨水定容至标线, 混匀, 配制成标准系列溶液, 标准系列浓度为 0.00 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L 和 4.00 mg/L。

标准曲线绘制: 准确移取 5.00 ml 上述标准系列溶液至样品管中, 加入 5.0 ml 显色剂和 0.10 ml 的亚硝基铁氰化钠溶液, 摇匀。加入 0.50 ml 二氯异氰尿酸钠溶液, 充分混匀, 显色反应 20 min, 60 min

以内完成测定。以标准曲线空白浓度吸光度进行校零,再依次从低到高测量校准系列溶液的校正吸光度。以各标准系列溶液的校正吸光度为横坐标,以其对应的氨氮质量浓度 (mg/L) 为纵坐标,建立标准曲线。为了直接示值显示测定的氨氮浓度,曲线建立横坐标和纵坐标的方式与实验室不同。

分别选用 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,考察使用不同便携式光度计测量校准系列的结果和线性响应情况,各自绘制的标准曲线回归方程、相关系数见表 18。结果显示,利用便携式光度计测量相同校准系列,均可获得较好的标准曲线方程,曲线斜率的差异主要来自比色波长,对于检测结果的准确度有量值溯源的保障。大部分市场便携式设备可具备自建标准曲线的功能,可按照本方法利用有溯源保证的标准溶液进行自建使用。

表 18 不同设备测定标准曲线

仪器品牌	校准系列						
	浓度/(mg/L)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	4.00
1	吸光度/Abs	0.000	0.297	0.571	0.843	1.129	2.278
	标准曲线	$x=1.76y-0.002$					
	相关系数	$r=0.9999$					
2	吸光度/Abs	0.000	0.272	0.531	0.792	1.033	2.096
	标准曲线	$x=1.92y-0.008$					
	相关系数	$r=0.9999$					
3	吸光度/Abs	0.000	0.253	0.487	0.743	0.985	1.969
	标准曲线	$x=2.03x-0.004$					
	相关系数	$r=0.9999$					

分别用不同厂家的商品化预制试剂包按照厂家说明书操作步骤(表 19)对上述标准系列进行测定,结果见表 20,检查试剂包的适用性。结果显示商品化预制试剂包可以获得较好的标准曲线方程,但是与表 18 中数据对比发现,各标准曲线方程的斜率差异较大,和所用的试剂相关,因此对于用厂家内置保存的标准曲线有必要进行适用性核查。

表 19 不同厂家仪器操作说明

序号	仪器品牌	操作步骤
1	1	移取水样 5.0 ml 于 16 mm 比色管中,依次加入 1.0 ml 氨氮试剂 1 摇匀,再加入氨氮试剂 2 摇匀,显色 10 min 后比色,同步做试剂空白用于测定前仪器调零。
2	2	当样品浓度在 0 mg/L~2.50 mg/L 时,移取 2.0 ml 的水样至 16 mm 比色管中,加入 3.0 ml 水杨酸钠溶液,再依次加入以下固体(也可购买具有相同成分的市售预制试剂): 78.5 mg 酒石酸钠、10 mg 氢氧化锂、2.4 mg 亚硝基铁氰化钠、5.88 mg 二氯异氰尿酸钠,充分混匀,显色反应 20 min。同步做试剂空白用于测定前仪器调零。
3	3	当选取量程在 0.15 mg/L~12.0 mg/L 时,移取待测水样 1.0 ml 至含有预制试剂的试剂管中,混合均匀,加入一片碾碎的氨氮试剂片(靛酚法),充分溶解并混匀,显色 10 min。同步做试剂空白用于测定前仪器调零。

表 20 商品预制试剂包测定标准曲线

仪器品牌	校准系列						
	浓度/ (mg/L)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	4.00
1	吸光度/Abs	0.000	0.130	0.310	0.436	0.575	1.113
	标准曲线	$x=3.58y-0.032$					
	相关系数	$r=0.9992$					
2	吸光度/Abs	0.000	0.127	0.323	0.467	0.654	1.340
	标准曲线	$x=2.95y+0.070$					
	相关系数	$r=0.9993$					
3	吸光度/Abs	0.000	0.053	0.117	0.168	0.225	0.424
	标准曲线	$x=9.41y-0.048$					
	相关系数	$r=0.9991$					

对于仪器内已经内置的曲线方程,可通过测定已知浓度的标准物质进行核查其适用性,保证测量结果的准确性。编制组选择 0.50 mg/L 和 2.00 mg/L 两个浓度进行核查,使用厂家商品预制试剂包按照操作步骤,利用仪器内置曲线方程进行测定,记录测定结果,计算与理论浓度的相对误差,结果见表 21,部分厂家曲线和配套试剂检测的数据准确性>10%,对高低浓度的测量准确性可能存在不一致的情况,说明配套的试剂可能存在不稳定性,因此对商品试剂应检查高低两个校准点浓度,保证曲线范围内均可使用,特别应关注低浓度点,可以选择曲线范围 20%和 80%附近的标准溶液进行测定,若相对误差 $\leq \pm 10\%$,即可直接使用;反之则内置曲线不能继续使用,须更新曲线并重新进行校准核查。

表 21 不同设备核查测试结果

		测试浓度/ (mg/L)	
品牌		0.50	2.00
1	内置曲线方程	$y=1.556x-0.0101$	
	显示浓度/ (mg/L)	0.250	0.965
	相对误差/%	-50.0	-51.8
2	内置曲线方程	不显示	
	显示浓度/ (mg/L)	0.51	2.09
	相对误差/%	2.0	4.5
3	内置曲线方程	不显示	
	显示浓度/ (mg/L)	0.14	1.85
	相对误差/%	-72.0	-7.5

5.6.2 方法检出限和测定下限

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 次空白加标试验。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，预估加标浓度为 0.10 mg/L。计算 7 次平行测定的标准偏差，按式（2）计算方法检出限（MDL）。

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

(2)

式中：MDL——检出限，mg/L；
n——样品平行测定次数；
 $t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为 n-1，置信度为 99%的 t 分布（单侧）；
S——n 次平行测定的标准偏差。

分别用本方法的试剂和商品化预制试剂利用不同厂家设备进行了测定，分别统计计算检出限。结果见表 22，显示检出限差异较大，个别检出限和加标浓度比例关系超出了 3~5 倍。按照 HJ 168 通过统计精密度计算检出限，和仪器测定稳定性有关，编制组发现使用配套的圆形比色管，没有标记的管子放入仪器的位置不可能每次保持一样，如果品质不均匀会影响低浓度测定精密度，后期在进行方法验证时提醒验证单位应注意比色管的检查，保持比色管一致性，以及注意每次插入比色池时保持同一位置。

表 22 方法检出限和测定下限试验数据表

	本方法			配套商品预制试剂包		
平行样编号	品牌 1	品牌 2	品牌 3	品牌 1	品牌 2	品牌 3
1	0.091	0.093	0.110	0.084	0.100	0.113
2	0.098	0.106	0.110	0.091	0.101	0.113
3	0.098	0.102	0.092	0.080	0.108	0.113
4	0.103	0.108	0.110	0.082	0.104	0.094
5	0.102	0.106	0.101	0.086	0.097	0.094
6	0.109	0.110	0.092	0.088	0.113	0.103
7	0.096	0.098	0.110	0.096	0.104	0.113
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)	0.100	0.103	0.104	0.087	0.104	0.106
标准偏差 S_i / (mg/L)	0.006	0.006	0.009	0.006	0.006	0.009
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 / (mg/L)	0.019	0.019	0.027	0.019	0.017	0.029
测定下限 / (mg/L)	0.076	0.076	0.110	0.076	0.070	0.115

技术审查会专家提出应给出比色管检查的控制要求，便于后期使用时的适用性检查。编制组调研了市售便携式设备对比色管的使用，有的固定比色管，另外配套样品管，在样品管中进行比色，转移至固定的比色管中进行测定，优点是不用考虑比色管品质差异带来的误差，缺点是每次均要充分荡洗保持比色管的洁净，与实验室应用比色皿类似，对于现场测试来说增加了工作难度。另外一类就是将样品管直接作为比色管使用，这类产品市场占有率较多，更适用于现场操作，缺点就是管子质量对测量结果影响较大，表 27 中显示的不稳定性的来源在于此。目前有的生产厂家在管子上标记了比色管插入比色池对

应的位置（刻线），解决了入射光的定位问题，但解决不了样品管之间的差异，编制组对此进行了样品管/比色管自身检查以及批量管子之间的检查试验：随机抽取 10 支圆形比色管，当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的空样品管插入比色池，刻线对准指示位置，记录吸光度 A_0 ，向左向右分别旋转 90° ，记录吸光度值 A_1 和 A_2 ，考察 A_0 和 A_1 、 A_2 的差值，表征不同位置吸光度的差异；另外统计这 10 根管子之间的吸光度差值以及与平均值之间的差值，汇总结果见表 28。

表 23 样品管一致性检查试验数据表

序号	吸光度 A_0 (刻线)	向左旋转 90° 后的 吸光度 A_1	A_0 与 A_1 差值	向右旋转 90° 后的吸 光度 A_2	A_0 与 A_2 差值
1	0.109	0.114	0.005	0.110	0.001
2	0.113	0.110	0.003	0.113	0.000
3	0.111	0.113	0.002	0.114	0.003
4	0.109	0.113	0.004	0.111	0.002
5	0.107	0.110	0.003	0.114	0.007
6	0.114	0.112	0.002	0.114	0.000
7	0.108	0.110	0.002	0.111	0.003
8	0.113	0.109	0.004	0.109	0.004
9	0.111	0.112	0.001	0.115	0.004
10	0.111	0.112	0.001	0.110	0.001
平均值	0.111	0.112	-	0.112	-
最大值 $A_{\max}$	0.114	0.114	-	0.115	-
最小值 $A_{\min}$	0.107	0.109	-	0.109	-
$A_{\max}$ 与平均 值差值	0.003	0.002	-	0.003	-
$A_{\min}$ 与平均 值差值	0.004	0.002	-	0.003	-

关于比色管之间差异的控制要求，编制组参照一般仪器光度法对于检出限的确定原则，吸光度 0.01 对应的检出值，按照此规定只要控制在 0.01 以下即可保证比色管的变化对测定结果不会产生影响，表 23 显示编制组抽检的比色管均能满足这个要求。HJ 168—2020 中附录 A.1.2 分光光度法的检出限也如此规定：在没有前处理的情况下，也可以扣除空白值后与 0.01 吸光度相对应的浓度值作为检出限，按公式（1）进行计算。编制组对所建立的方法按照此要求进行测算检出限，结果见表 24，结果显示，4 家仪器设备应用本标准均能得到稳定的曲线斜率，0.01 吸光度对应的检出限和曲线范围符合逻辑，因此对于比色管检查控制互相之间的差值小于 0.01 吸光度是合理且可行的。

表 24 方法检出限和测定下限试验数据表

厂家	检出限/ (mg/L)	测定下限/ (mg/L)
----	-------------	--------------

品牌 1	0.018	0.070
品牌 2	0.019	0.076
品牌 3	0.020	0.081

综上，对于比色管/样品管的检查可以采取以下方式：每批次样品管随机抽取 20%，当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的空样品管插入比色池，刻线对准指示位置，记录吸光度 A_0 ，向左向右分别旋转 90° ，记录吸光度值 A_1 和 A_2 ，计算 A_0 和 A_1 、 A_2 的差值， ≤ 0.01 则表明该样品管均匀度较好；另外分别统计所有抽查 A_0 、 A_1 、 A_2 的平均值，并计算每次检查吸光度与平均值的差值，若这些差值均 ≤ 0.01 则同批次样品管可以使用，否则须将所有样品管进行检查，满足要求的样品管才能作为比色管使用。

5.6.3 方法精密度

按照 HJ 168 的要求，选择不同浓度的实际样品进行精密度试验。编制组选择了不同浓度的地表水、地下水、生活污水和工业废水样品过滤后按照前述方法测定，其中地表水为长江南京段饮用水源地水，地下水为南京国考例行监测点井水，工业废水为南京化学工业有限公司总排口废水，生活污水为南京城北污水处理厂出水。每种浓度样品进行 6 次平行测定，计算相对标准偏差检验方法的精密度。分别采用本方法确定的试剂用 4 家便携式设备进行测定，同时也用各自配套的商品预制试剂进行测定，考察不同仪器和试剂测定实际样品的精密度情况，结果见表 25 至表 35。

结果显示，本方法用 4 家便携式设备对上述实际样品测定的相对标准偏差范围为 0.4%~11.0%，平行样最大相对偏差为 0.3%~12.0%。

按照说明书使用各自配套的商品试剂包测试实际水样的精密度显示，波动性相对大一些，尤其是对于实际地下水样品。地表水样品相对标准偏差为 1.5%~7.9%，地下水样品相对标准偏差为 1.3%~34.0%，工业废水样品相对标准偏差为 0.8%~6.2%，生活污水样品相对标准偏差为 2.7%~5.3%，品牌之间有较大差异，波动大于实验室统一配制的试剂。

表 25 地表水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		地表水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/（mg/L）	1	0.192	0.524	2.16	0.154	0.396	2.19
	2	0.185	0.531	2.10	0.138	0.418	2.28
	3	0.202	0.539	2.10	0.138	0.473	2.30
	4	0.202	0.576	2.12	0.150	0.487	2.39
	5	0.199	0.579	2.10	0.152	0.453	2.39
	6	0.194	0.542	2.11	0.156	0.471	2.47
平均值 $\bar{X}$ /（mg/L）		0.196	0.549	2.12	0.148	0.450	2.24
标准偏差 S /（mg/L）		0.007	0.023	0.025	0.008	0.036	0.099

相对标准偏差 $RSD_i/\%$	3.5	4.2	1.2	5.5	7.9	4.2
最大测定值/ (mg/L)	0.216	0.579	2.16	0.156	0.487	2.47
最小测定值/ (mg/L)	0.206	0.524	2.10	0.138	0.396	2.19
最大相对偏差/%	4.6	5.0	1.5	6.1	10.4	6.0

表 26 地下水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		地下水					
		本方法			商品试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	0.181	0.447	1.92	0.140	0.414	1.70
	2	0.185	0.455	1.92	0.148	0.333	1.67
	3	0.188	0.436	1.88	0.150	0.357	1.84
	4	0.194	0.466	1.92	0.166	0.376	2.03
	5	0.176	0.473	1.91	0.154	0.391	2.14
	6	0.178	0.475	1.94	0.195	0.412	2.32
平均值 $\bar{X}_i$ (mg/L)		0.184	0.459	1.92	0.159	0.380	1.95
标准偏差 S_i (mg/L)		0.007	0.015	0.019	0.020	0.032	0.256
相对标准偏差 $RSD_i/\%$		3.6	3.4	1.0	12.4	8.4	13.2
最大测定值/ (mg/L)		0.194	0.475	1.94	0.195	0.414	2.32
最小测定值/ (mg/L)		0.176	0.436	1.88	0.140	0.333	1.67
最大相对偏差/%		4.8	4.3	1.5	16.6	10.8	16.1

表 27 工业废水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		工业废水					
		本方法			商品试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	0.721	2.78	5.71	0.626	2.74	4.35
	2	0.708	2.78	5.55	0.667	2.82	3.99
	3	0.708	2.69	5.79	0.731	2.89	4.47
	4	0.708	2.75	5.74	0.742	2.94	4.56
	5	0.712	2.76	6.22	0.706	3.10	4.40
	6	0.710	2.79	5.76	0.699	3.12	4.69
平均值 $\bar{X}_i$ (mg/L)		0.711	2.76	5.80	0.695	2.93	4.41
标准偏差 S_i (mg/L)		0.005	0.036	0.225	0.043	0.151	0.239

相对标准偏差 RSD _i /%	0.7	1.3	3.9	6.2	5.1	5.4
最大测定值/ (mg/L)	0.721	2.79	6.22	0.867	3.12	4.69
最小测定值/ (mg/L)	0.708	2.69	5.55	0.825	2.74	3.99
最大相对偏差/%	0.9	1.8	5.7	8.5	6.5	8.1

表 28 生活污水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		生活污水					
		本方法			商品试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	1.04	2.00	3.95	0.957	2.01	4.05
	2	1.06	2.01	3.94	1.01	1.96	4.25
	3	1.06	2.02	3.98	0.921	1.87	4.10
	4	1.06	2.02	3.98	0.969	2.06	3.92
	5	1.04	2.01	3.91	0.981	1.96	4.04
	6	1.06	2.00	3.95	0.963	2.18	4.13
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		1.05	2.01	3.95	0.967	2.01	4.09
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.009	0.008	0.024	0.030	0.107	0.109
相对标准偏差 RSD _i /%		0.9	0.4	0.6	3.1	5.3	2.7
最大测定值/ (mg/L)		1.06	2.02	3.98	1.01	2.18	4.25
最小测定值/ (mg/L)		1.04	2.00	3.91	0.921	1.87	3.92
最大相对偏差/%		0.9	0.5	0.8	4.7	7.8	4.0

表 29 地表水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号		地表水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	0.216	0.550	2.26	0.612	1.11	2.60
	2	0.206	0.557	2.19	0.559	1.13	2.60
	3	0.223	0.569	2.19	0.562	1.01	2.59
	4	0.221	0.605	2.21	0.536	1.02	2.59
	5	0.219	0.609	2.19	0.545	1.05	2.59
	6	0.212	0.567	2.20	0.548	1.05	2.67
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		0.216	0.576	2.21	0.560	1.06	2.61
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.007	0.025	0.025	0.027	0.047	0.030
相对标准偏差 RSD _i /%		3.0	4.3	1.1	4.8	4.5	1.1

最大测定值/ (mg/L)	0.223	0.609	2.26	0.612	1.13	2.67
最小测定值/ (mg/L)	0.206	0.550	2.19	0.536	1.01	2.59
最大相对偏差/%	4.0	5.1	1.5	6.6	5.6	8.7

表 30 地下水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号		地下水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	0.212	0.481	2.01	0.119	0.492	1.95
	2	0.198	0.488	2.01	0.103	0.469	2.02
	3	0.206	0.467	1.96	0.108	0.493	1.72
	4	0.218	0.500	2.00	0.113	0.468	1.93
	5	0.204	0.504	1.99	0.097	0.493	1.98
	6	0.206	0.505	2.02	0.111	0.497	1.94
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		0.207	0.491	2.00	0.108	0.485	1.92
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.007	0.015	0.022	0.008	0.013	0.106
相对标准偏差 RSD _i /%		3.2	3.1	1.1	7.3	2.7	5.5
最大测定值/ (mg/L)		0.218	0.505	2.02	0.119	0.497	2.02
最小测定值/ (mg/L)		0.198	0.467	1.96	0.097	0.468	1.72
最大相对偏差/%		4.6	3.9	1.6	10.4	3.1	8.0

表 31 工业废水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号		工业废水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	0.767	2.86	5.82	0.415	2.22	6.07
	2	0.753	2.86	5.60	0.356	2.49	5.97
	3	0.742	2.83	5.88	0.339	1.97	5.86
	4	0.742	2.82	5.76	0.399	2.26	6.17
	5	0.747	2.85	6.34	0.347	2.23	5.81
	6	0.745	2.86	5.87	0.365	2.19	6.08
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		0.749	2.85	5.88	0.307	2.23	5.99
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.009	0.020	0.248	0.030	0.166	0.138
相对标准偏差 RSD _i /%		1.3	0.7	4.2	8.2	7.5	2.3

最大测定值/ (mg/L)	0.767	2.86	6.34	0.415	2.49	6.17
最小测定值/ (mg/L)	0.742	2.82	5.60	0.339	1.97	5.81
最大相对偏差/%	0.9	0.8	6.2	10.1	11.7	3.0

表 32 生活污水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号		生活污水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	1.04	2.02	3.95	1.02	2.01	4.07
	2	1.06	2.04	3.95	0.975	2.05	3.89
	3	1.07	2.03	4.00	1.02	1.98	4.01
	4	1.06	2.04	3.94	1.02	1.94	4.08
	5	1.05	2.03	3.96	1.05	1.99	4.00
	6	1.06	2.03	3.98	1.01	1.97	4.13
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		1.06	2.03	3.97	1.02	1.99	4.03
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.008	0.007	0.022	0.023	0.037	0.083
相对标准偏差 RSD_i /%		0.8	0.4	0.6	2.3	1.8	2.1
最大测定值/ (mg/L)		1.07	2.04	4.00	1.05	2.05	4.13
最小测定值/ (mg/L)		1.05	2.02	3.94	0.975	1.94	3.89
最大相对偏差/%		0.6	0.3	0.8	3.5	2.7	3.0

表 33 地表水样品精密度测定结果（品牌 3）

平行样编号		地表水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 mg/L	1	0.680	1.12	2.71	0.716	0.946	2.83
	2	0.670	1.09	2.71	0.736	1.08	2.84
	3	0.680	1.12	2.78	0.707	1.12	2.76
	4	0.672	1.12	2.71	0.764	1.13	2.96
	5	0.692	1.12	2.73	0.755	0.994	2.64
	6	0.692	1.11	2.70	0.774	1.00	2.79
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		0.681	1.11	2.73	0.742	1.05	2.80
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.010	0.011	0.029	0.027	0.074	0.105
相对标准偏差 RSD_i /%		1.4	1.0	1.1	3.6	7.1	3.7

最大测定值/ (mg/L)	0.692	1.12	2.78	0.764	1.13	2.96
最小测定值/ (mg/L)	0.670	1.09	2.70	0.707	0.946	2.64
最大相对偏差/%	1.6	1.4	1.4	3.9	8.8	5.6

表 34 地下水样品精密度测定结果（品牌 3）

平行样编号		地下水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ (mg/L)	1	0.101	0.422	2.26	0.065	0.534	2.02
	2	0.119	0.459	1.91	0.132	0.496	2.06
	3	0.101	0.432	1.90	0.180	0.487	2.03
	4	0.129	0.450	2.23	0.113	0.592	2.03
	5	0.129	0.459	2.22	0.094	0.525	2.08
	6	0.110	0.450	2.11	0.103	0.554	2.08
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		0.115	0.445	2.10	0.115	0.531	2.05
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.013	0.015	0.164	0.039	0.039	0.026
相对标准偏差 RSD_i /%		11.0	3.4	7.8	34.0	7.3	1.3
最大测定值/ (mg/L)		0.129	0.459	2.25	0.180	0.592	2.08
最小测定值/ (mg/L)		0.101	0.422	1.90	0.065	0.487	2.02
最大相对偏差/%		12.0	4.2	8.5	46.9	9.8	1.4

表 35 工业废水样品精密度测定结果（品牌 3）

平行样编号		工业废水					
		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 mg/L	1	1.38	3.24	6.30	1.37	3.50	6.43
	2	1.29	3.25	6.33	1.43	3.55	6.86
	3	1.30	3.24	6.32	1.43	3.63	6.85
	4	1.32	3.25	6.36	1.46	3.54	7.08
	5	1.29	3.25	6.43	1.36	3.63	6.46
	6	1.31	3.32	6.60	1.22	3.62	6.77
平均值 $\bar{X}_i$ / (mg/L)		1.32	3.26	6.39	1.38	3.58	6.74
标准偏差 S_i / (mg/L)		0.033	0.033	0.114	0.086	0.053	0.248
相对标准偏差 RSD_i /%		2.5	1.0	1.8	6.2	1.5	3.7

最大测定值/ (mg/L)	1.38	3.32	6.60	1.46	3.63	7.08
最小测定值/ (mg/L)	1.29	3.24	6.30	1.36	3.50	6.43
最大相对偏差/%	3.4	1.4	2.4	3.7	1.7	4.7

5.6.4 方法正确度

按照 HJ 168 的要求, 选择不同浓度的地表水、地下水、生活污水和工业废水实际样品进行加标回收试验, 考察方法的正确度, 加标后过滤按照前述方法测定。每种浓度样品进行 6 次平行测定, 计算加标回收率检验方法的正确度, 不同浓度实际样品均使用不同厂家仪器分别测定, 考察不同仪器的测量结果。另外也用仪器配置的试剂包进行了不同浓度实际样品的加标回收率试验, 考察仪器配置试剂包的正确度情况, 试验结果见表 36 至表 57。

结果表明, 本标准确定的方法测试实际样品正确度良好, 对于不同类型样品均有较好的回收率, 用不同设备测试的加标回收率范围为 81.5%~116%之间。

各厂家配套预制试剂包在不同类型水样加标测定回收率明显存在差异, 品牌 1 配备的试剂包正确度试验结果显示, 对于不同类型的水样加标回收率明显存在差异, 地表水、生活污水和废水的回收率在 74.5%~115%, 基本与本方法相当, 不同浓度地下水的加标回收率波动比较大, 在 51.0%~91.0%, 回收率偏低可能是存在无法屏蔽的钙镁离子干扰问题。品牌 2 配备的试剂包正确度试验结果显示, 地表水的回收率在 98.1%~140%, 地下水的回收率在 96.5%~110%, 工业废水的回收率在 107%~143%, 生活废水的回收率在 97%~100%, 整体回收率偏大, 尤其是针对工业废水, 加标回收率波动较大, 可能存在试剂的基体效应问题。品牌 3 配备的试剂包正确度试验结果显示, 地表水、地下水及工业废水的回收率在 78.5%~125%范围内。

使用厂家配备的商品预制试剂包测定的波动比本方法试剂大, 特别是对地下水中钙镁离子掩蔽效果差异较大, 因此在使用厂家配套试剂时应特别注意干扰问题, 对于可能干扰的地下水或含盐量高的水样应注意加标回收率等质控要求。

表 36 地表水样品加标测试结果 (品牌 1)

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.192	0.427	0.524	1.11	2.16	4.13
	2	0.185	0.418	0.531	1.10	2.10	4.21
	3	0.202	0.438	0.539	1.09	2.10	4.13
	4	0.202	0.415	0.576	1.11	2.12	4.06
	5	0.199	0.431	0.579	1.12	2.10	4.21
	6	0.194	0.432	0.542	1.09	2.11	4.13
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ / (mg/L)		0.196	0.427	0.549	1.10	2.12	4.15
加标量/ (mg/L)		/	0.200	/	0.500	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	115	/	110	/	101

表 37 地下水样品加标测试结果（品牌 1）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.181	0.374	0.447	0.900	1.92	4.00
	2	0.185	0.381	0.455	0.947	1.92	4.00
	3	0.188	0.418	0.436	0.926	1.88	4.00
	4	0.194	0.427	0.466	0.921	1.92	4.00
	5	0.176	0.399	0.473	0.919	1.91	4.07
	6	0.178	0.402	0.475	0.944	1.94	4.07
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /（mg/L）		0.184	0.400	0.459	0.926	1.92	4.02
加标量/（mg/L）		/	0.200	/	0.500	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	108	/	93.4	/	105

表 38 工业废水样品加标测试结果（品牌 1）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.721	1.21	2.78	4.86	5.71	8.45
	2	0.708	1.23	2.78	4.89	5.55	8.54
	3	0.708	1.22	2.69	4.89	5.79	8.50
	4	0.708	1.24	2.75	4.94	5.74	8.54
	5	0.712	1.27	2.76	4.96	6.22	8.48
	6	0.710	1.21	2.79	4.92	5.76	8.45
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /（mg/L）		0.711	1.23	2.76	4.91	5.80	8.49
加标量/（mg/L）		/	0.500	/	2.00	/	3.33
加标回收率 P_i /%		/	104	/	108	/	81.5

表 39 生活污水样品加标测试结果（品牌 1）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.569	1.04	1.04	2.00	2.00	3.95
	2	0.574	1.06	1.06	2.01	2.01	3.94
	3	0.552	1.06	1.06	2.02	2.02	3.98
	4	0.577	1.06	1.06	2.02	2.02	3.98
	5	0.577	1.04	1.04	2.01	2.01	3.91

	6	0.566	1.06	1.06	2.00	2.00	3.95
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.569	1.05	1.05	2.01	2.01	3.95
加标量/ (mg/L)		/	0.500	/	1.00	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	96.2	/	96.0	/	97.0

表 40 地表水样品加标测试结果（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.216	0.452	0.550	1.15	2.26	4.27
	2	0.206	0.444	0.557	1.15	2.19	4.39
	3	0.223	0.463	0.569	1.14	2.19	4.36
	4	0.221	0.429	0.605	1.15	2.21	4.25
	5	0.219	0.456	0.609	1.17	2.19	4.39
	6	0.212	0.446	0.567	1.14	2.20	4.28
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.216	0.448	0.576	1.15	2.21	4.32
加标量/ (mg/L)		/	0.200	/	0.500	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	116	/	115	/	106

表 41 地下水样品加标测试结果（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.212	0.409	0.481	0.943	2.01	4.20
	2	0.198	0.413	0.488	0.999	2.01	4.20
	3	0.206	0.450	0.467	0.974	1.96	4.18
	4	0.218	0.475	0.500	0.970	2.00	4.20
	5	0.204	0.434	0.504	0.964	1.99	4.22
	6	0.206	0.411	0.505	0.989	2.02	4.22
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.207	0.432	0.491	0.973	2.00	4.20
加标量/ (mg/L)		/	0.200	/	0.500	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	113	/	96.4	/	110

表 42 工业废水样品加标测试结果（品牌 2）

平行样编号	样品 1	样品 2	样品 3
-------	------	------	------

		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	0.767	1.27	2.86	4.99	5.82	8.66
	2	0.753	1.29	2.86	5.02	5.60	8.86
	3	0.742	1.26	2.83	5.05	5.88	8.66
	4	0.742	1.27	2.82	5.07	5.76	8.61
	5	0.747	1.30	2.85	5.05	6.34	8.76
	6	0.745	1.26	2.86	5.06	5.87	8.95
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.749	1.27	2.85	5.04	5.88	8.75
加标量/ (mg/L)		/	0.500	/	2.00	/	3.33
加标回收率 P_i /%		/	104	/	110	/	86.2

表 43 生活污水样品加标测试结果（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.577	1.04	1.04	2.02	2.02	3.95
	2	0.564	1.06	1.06	2.04	2.04	3.95
	3	0.574	1.07	1.07	2.03	2.03	4.00
	4	0.570	1.06	1.06	2.04	2.04	3.94
	5	0.577	1.05	1.05	2.03	2.03	3.96
	6	0.557	1.06	1.06	2.03	2.03	3.98
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.570	1.07	1.07	2.04	2.04	4.00
加标量/ (mg/L)		/	0.500	/	1.00	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	100	/	97.0	/	98.0

表 44 地表水样品加标测试结果（品牌 3）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.680	1.11	1.12	1.61	2.71	4.83
	2	0.670	1.12	1.09	1.64	2.71	4.91
	3	0.680	1.10	1.12	1.65	2.78	5.10
	4	0.672	1.12	1.12	1.62	2.71	4.83
	5	0.692	1.09	1.12	1.66	2.73	4.83
	6	0.692	1.09	1.11	1.66	2.70	4.79
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.681	1.01	1.11	1.64	2.73	4.88

加标量/ (mg/L)	/	0.500	/	0.500	/	2.00
加标回收率 $P_i/\%$	/	84.6	/	105	/	108

表 45 地下水样品加标测试结果（品牌 3）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.101	0.294	0.422	0.879	2.26	4.09
	2	0.119	0.294	0.459	0.891	1.91	4.03
	3	0.101	0.285	0.432	0.868	1.90	4.03
	4	0.129	0.303	0.450	0.868	2.23	4.07
	5	0.129	0.285	0.459	0.945	2.22	4.10
	6	0.110	0.285	0.450	0.909	2.11	4.09
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ / (mg/L)		0.115	0.291	0.445	0.893	2.10	4.07
加标量/ (mg/L)		/	0.200	/	0.500	/	2.00
加标回收率 $P_i/\%$		/	88.0	/	89.6	/	98.2

表 46 工业废水样品加标测试结果（品牌 3）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果/ (mg/L)	1	1.38	2.17	3.24	5.27	6.30	11.5
	2	1.29	2.18	3.25	5.42	6.33	10.4
	3	1.30	2.14	3.24	5.41	6.32	10.5
	4	1.32	2.18	3.25	5.35	6.36	10.5
	5	1.29	2.12	3.25	5.59	6.43	10.5
	6	1.31	2.11	3.32	5.38	6.60	10.5
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ / (mg/L)		1.32	2.15	3.26	5.40	6.39	10.7
加标量/ (mg/L)		/	1.00	/	2.00	/	4.00
加标回收率 $P_i/\%$		/	83.3	/	107	/	107

表 47 地表水样品加标测试结果（品牌 1 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.154	0.330	0.396	0.859	1.10	2.69

	2	0.138	0.342	0.418	0.869	1.14	2.57
	3	0.138	0.333	0.473	0.896	1.15	2.61
	4	0.150	0.389	0.487	0.891	1.19	2.68
	5	0.152	0.346	0.453	0.909	1.19	2.72
	6	0.156	0.355	0.471	0.943	1.24	2.70
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.148	0.349	0.450	0.895	1.17	2.66
加标量 (mg/L)		/	0.200	/	0.500	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	101	/	89.0	/	74.5

表 48 地下水样品加标测试结果（品牌 1 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.140	0.224	0.414	0.749	1.70	3.51
	2	0.148	0.253	0.333	0.798	1.67	3.64
	3	0.150	0.242	0.357	0.812	1.84	3.81
	4	0.166	0.256	0.376	0.803	2.03	3.84
	5	0.154	0.274	0.391	0.810	2.14	3.89
	6	0.195	0.317	0.412	0.825	2.32	3.95
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.159	0.261	0.380	0.799	1.95	3.77
加标量 (mg/L)		/	0.200	/	0.500	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	51.0	/	83.8	/	91.0

表 49 工业废水样品加标测试结果（品牌 1 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.626	1.13	2.74	4.94	4.35	7.26
	2	0.667	1.18	2.82	5.08	3.99	7.46
	3	0.731	1.14	2.89	5.23	4.47	7.83
	4	0.742	1.22	2.94	5.36	4.56	7.65
	5	0.706	1.23	3.10	5.49	4.40	8.01
	6	0.699	1.20	3.12	5.21	4.69	7.87
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.695	1.18	2.93	5.22	4.41	7.68
加标量 (mg/L)		/	0.500	/	2.00	/	3.33
加标回收率 P_i /%		/	97.0	/	115	/	99.1

表 50 生活污水样品加标测试结果（长隆芬克试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.487	0.957	0.957	2.01	2.01	4.05
	2	0.477	1.011	1.011	1.96	1.96	4.25
	3	0.437	0.921	0.921	1.87	1.87	4.10
	4	0.457	0.969	0.969	2.06	2.06	3.92
	5	0.522	0.981	0.981	1.96	1.96	4.04
	6	0.472	0.963	0.963	2.18	2.18	4.13
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /（mg/L）		0.476	0.967	0.967	2.01	2.01	4.09
加标量/（mg/L）		/	0.500	/	1.00	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	98.2	/	104	/	104

表 51 地表水样品加标测试结果（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.612	1.03	1.11	1.75	2.60	4.77
	2	0.559	1.04	1.13	1.77	2.60	4.59
	3	0.562	1.08	1.01	1.77	2.59	4.68
	4	0.536	1.12	1.02	1.75	2.59	4.77
	5	0.545	1.07	1.05	1.80	2.59	4.60
	6	0.548	1.07	1.05	1.74	2.67	4.00
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /（mg/L）		0.560	1.07	1.06	1.77	2.34	4.57
加标量/（mg/L）		/	0.50	/	0.50	/	4.00
加标回收率 P_i /%		/	102	/	140	/	98.1

表 52 地下水样品加标测试结果（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.108	0.302	0.492	0.970	1.95	4.14
	2	0.097	0.311	0.469	0.965	2.02	4.07
	3	0.119	0.296	0.493	1.04	1.72	4.08

	4	0.113	0.304	0.468	0.985	1.93	4.08
	5	0.103	0.301	0.493	0.986	1.98	4.22
	6	0.111	0.295	0.497	0.973	1.94	4.17
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.108	0.301	0.485	0.986	1.92	4.13
加标量/ (mg/L)		/	0.200	/	0.50	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	96.5	/	100	/	110

表 53 工业废水样品加标测试结果（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.415	1.49	2.22	5.23	6.07	10.2
	2	0.356	1.53	2.49	5.01	5.97	10.1
	3	0.339	1.53	1.97	5.06	5.86	10.5
	4	0.399	1.52	2.26	5.03	6.17	10.0
	5	0.347	1.51	2.23	4.95	5.81	10.1
	6	0.365	1.40	2.19	5.21	6.08	10.6
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.370	1.50	2.23	5.08	5.99	10.3
加标量/ (mg/L)		/	1.00	/	2.00	/	4.00
加标回收率 P_i /%		/	109	/	143	/	107

表 54 生活污水样品加标测试结果（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.551	1.02	1.02	2.01	2.01	4.07
	2	0.550	0.975	0.975	2.05	2.05	3.89
	3	0.534	1.02	1.02	1.98	1.98	4.01
	4	0.538	1.02	1.02	1.94	1.94	4.08
	5	0.546	1.05	1.05	1.99	1.99	4.00
	6	0.542	1.01	1.01	1.97	1.97	4.13
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (mg/L)		0.551	1.05	1.05	2.05	2.05	4.13
加标量/ (mg/L)		/	0.500	/	1.00	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	99.8	/	100	/	104

表 55 地表水样品加标测试结果（品牌 3 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.716	1.15	0.946	1.85	2.83	3.87
	2	0.736	1.17	1.08	1.68	2.84	4.30
	3	0.707	1.08	1.12	1.57	2.76	4.39
	4	0.764	1.19	1.13	1.65	2.96	4.61
	5	0.755	1.20	0.994	1.61	2.64	4.50
	6	0.774	1.23	1.00	1.67	2.79	4.58
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ （mg/L）		0.742	1.17	1.05	1.67	2.80	4.37
加标量/（mg/L）		/	0.500	/	0.50	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	85.2	/	125	/	78.5

表 56 地下水样品加标测试结果（品牌 3 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.065	0.400	0.534	0.975	2.02	4.07
	2	0.132	0.295	0.496	1.09	2.06	4.12
	3	0.180	0.391	0.487	0.994	2.03	4.13
	4	0.113	0.400	0.592	1.03	2.03	4.14
	5	0.094	0.343	0.525	1.03	2.08	3.99
	6	0.103	0.362	0.554	1.05	2.08	4.00
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ （mg/L）		0.115	0.365	0.531	1.03	2.05	4.07
加标量/（mg/L）		/	0.200	/	0.50	/	2.00
加标回收率 P_i /%		/	125	/	99.6	/	101

表 57 工业废水样品加标测试结果（品牌 3 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果/（mg/L）	1	1.37	2.50	3.50	5.11	6.43	11.0
	2	1.43	2.63	3.55	5.26	6.86	10.6
	3	1.43	2.38	3.63	5.80	6.85	10.9
	4	1.46	2.52	3.54	5.88	7.08	10.1
	5	1.36	2.66	3.63	5.54	6.46	10.8

	6	1.22	2.53	3.62	5.57	6.77	10.8
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /(mg/L)		1.38	2.54	3.58	5.53	6.74	10.7
加标量/(mg/L)		/	1.00	/	2.00	/	4.00
加标回收率 P_i /%		/	116	/	97.5	/	99.3

编制组除采用基体加标的方法验证正确度以外，还按照 HJ 168 的要求采用不同浓度的有证标准物质进行了试验，每个样品平行测定 6 次，与有证标准物质的保证值进行比较，计算相对误差评价正确度。试验结果见表 58～表 63。从结果可以看出，应用本方法确定的试剂在不同厂家便携式设备上测定，有证标准物质的结果都能在保证值范围内。同时用各厂家的预制试剂包测试有证标准物质，结果也能够在不确定度范围内。对于基体干净的有证标准样品测试正确度能保证。

表 58 有证标准样品测试结果（品牌 1）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 2005135	样品 2 2005144	样品 3 2005136
测定结果/(mg/L)	1	0.367	0.871	8.82
	2	0.383	0.871	8.88
	3	0.369	0.875	8.91
	4	0.360	0.868	8.80
	5	0.376	0.869	8.82
	6	0.370	0.875	8.79
平均值 $\bar{X}_i$ /(mg/L)		0.371	0.871	8.84
有证标准样品浓度/(mg/L)		0.375±0.020	0.910±0.046	9.13±0.36
相对误差 RE _i /%		-0.6	-2.2	-1.6

表 59 有证标准样品测试结果（品牌 2）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 2005135	样品 2 2005144	样品 3 2005136
测定结果/(mg/L)	1	0.369	0.899	9.14
	2	0.392	0.899	8.90
	3	0.369	0.895	9.00
	4	0.363	0.897	8.89
	5	0.371	0.889	9.09
	6	0.373	0.899	9.10
平均值 $\bar{X}_i$ /(mg/L)		0.373	0.896	9.02
有证标准样品浓度/(mg/L)		0.375±0.020	0.910±0.046	9.13±0.36

相对误差 RE _i /%	-0.3	-0.7	-0.6
-------------------------	------	------	------

表 60 有证标准样品测试结果（品牌 3）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 2005132	样品 2 2005142	样品 3 2005130
测定结果/（mg/L）	1	0.712	3.27	16.3
	2	0.688	3.26	16.0
	3	0.700	3.24	16.0
	4	0.678	3.26	16.1
	5	0.682	3.27	16.0
	6	0.690	3.24	16.0
平均值 $\bar{X}_i$ /（mg/L）		0.692	3.26	16.1
有证标准样品浓度/（mg/L）		0.703±0.030	3.34±0.15	16.3±0.7
相对误差 RE _i /%		-0.8	-1.3	-0.7

表 61 有证标准样品测试结果（品牌 1 试剂包）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 2005135	样品 2 2005144	样品 3 2005136
测定结果/（mg/L）	1	0.380	0.929	8.69
	2	0.378	0.921	8.64
	3	0.380	0.932	8.48
	4	0.364	0.923	8.44
	5	0.364	0.927	8.48
	6	0.367	0.930	8.37
平均值 $\bar{X}_i$ /（mg/L）		0.372	0.927	8.52
有证标准样品浓度/（mg/L）		0.375±0.020	0.910±0.046	9.13±0.36
相对误差 RE _i /%		-0.4	0.9	-3.5

表 62 有证标准样品测试结果（品牌 2 试剂包）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 2005132	样品 2 2005142	样品 3 2005130
测定结果/（mg/L）	1	0.742	3.29	16.4
	2	0.712	3.24	15.9

	3	0.705	3.17	16.1
	4	0.736	3.34	15.9
	5	0.709	3.29	16.0
	6	0.718	3.36	16.0
平均值 $\bar{X}_i$ (mg/L)		0.720	3.28	16.0
有证标准样品浓度/ (mg/L)		0.703±0.030	3.34±0.15	16.3±0.7
相对误差 RE/%		1.2	-0.9	-0.8

表 63 有证标准样品测试结果（品牌 3 试剂包）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 2005132	样品 2 2005142	样品 3 2005130
测定结果/ (mg/L)	1	0.726	3.37	16.6
	2	0.659	3.44	16.0
	3	0.659	3.39	16.2
	4	0.688	3.41	15.8
平均值 $\bar{X}_i$ (mg/L)		0.683	3.40	16.1
有证标准样品浓度/ (mg/L)		0.703±0.030	3.34±0.15	16.3±0.7
相对误差 RE/%		-1.4	0.9	-0.5

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

水样中氨氮的浓度按式（3）计算：

$$\rho_N = \rho \times D \quad (3)$$

式中： ρ_N ——水样中氨氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

ρ ——试样中氨氮的质量浓度，以氮计，mg/L；

D ——水样的稀释倍数。

5.7.2 结果表示

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。

6 方法比对

按照 HJ 168—2020 的规定，新方法标准的目标物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。具有多个现行标准的，综合考虑以下原则选择 1 个标准作为比对方法标准：

- 公认的经典方法标准；
- 相关生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准已引用的方法标准；

c) 正确度高、干扰少、选择性强的环境监测分析方法标准；

d) 技术原理相近的方法标准。

《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》（HJ 665—2013）和《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》（HJ 536—2009）均属于现行有效的方法，在 2013 年 HJ 665 发布之后发布的水污染物排放标准中 HJ 536 和 HJ 665 均为规范性引用的并行等效方法，如《电子工业水污染排放标准》（GB 39731—2020）等，编制组考虑比对样品类型较多，比对工作量较大，首先选取不同类型的实际样品，对《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》（HJ 665-2013）和《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》（HJ 536—2009）两个现行标准进行比对试验，试验结果见表 64。结果表明两种方法测定结果基本相对偏差在 20%以内，表明两个现行有效的标准方法之间具有数据结果可比性，鉴于测定效率考虑，后续便携式方法试验测试数据采取与 HJ 665—2013 法进行比对。

表 64 方法实际样品比对数据（HJ 665—2013 与 HJ 536—2009）

样品序号	HJ 665-2013/mg/L	HJ 536-2009/mg/L	相对偏差/%
1	0.050	0.047	3.1
2	1.67	1.59	2.5
3	0.063	0.052	9.6
4	0.184	0.192	2.1
5	0.340	0.377	5.2
6	0.618	0.588	2.5
7	0.697	0.672	1.8
8	0.244	0.251	1.4
9	0.314	0.255	10.4
10	0.060	0.044	15.4
11	0.699	0.818	7.8
12	0.589	0.521	6.1
13	0.188	0.155	9.6

选取不同类型的实际样品，采用不同厂家便携式设备，使用本标准建立的方法与《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》（HJ 665—2013）进行比对，同时使用不同厂家预制试剂包对样品进行同步测试，测试数据见表 65 至表 72。从数据可以看出，本方法和 HJ 665 不存在显著性差异；厂家的商品预制试剂包在同种样品类型之间，符合性较好，总体可比，地表水和地下水的低浓度样品偏差稍大，与仪器和干扰因素有关，因此应用水杨酸法时应关注低浓度样品正确度核查验证仪器设备的适用性。

表 65 地表水样品方法比对结果（mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值（A）	比对方法测定值（B）	配对差值（ $d=A-B$ ）	P 值
1	1	0.357	0.378	-0.021	0.83

	2	0.405	0.394	0.011	
	3	0.441	0.398	0.043	
	4	0.372	0.401	-0.029	
	5	0.362	0.395	-0.033	
	6	0.414	0.404	0.010	
	7	0.400	0.397	0.003	
2	1	0.367	0.378	-0.011	0.69
	2	0.395	0.394	0.001	
	3	0.421	0.398	0.023	
	4	0.392	0.401	-0.009	
	5	0.372	0.395	-0.023	
	6	0.428	0.404	0.024	
	7	0.412	0.397	0.015	
3	1	0.400	0.378	0.022	0.95
	2	0.405	0.394	0.011	
	3	0.395	0.398	-0.003	
	4	0.382	0.401	-0.019	
	5	0.357	0.395	-0.038	
	6	0.400	0.404	-0.004	
	7	0.432	0.397	0.035	

表 66 地表水样品方法比对结果（商品预制试剂包，mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
1	1	0.380	0.378	0.002	0.76
	2	0.383	0.394	-0.011	
	3	0.401	0.398	0.003	
	4	0.382	0.401	-0.019	
	5	0.387	0.395	-0.008	
	6	0.418	0.404	0.014	
	7	0.406	0.397	0.009	
2	1	0.385	0.378	0.007	0.25
	2	0.409	0.394	0.015	
	3	0.403	0.398	0.005	
	4	0.399	0.401	-0.002	
	5	0.382	0.395	-0.013	

	6	0.408	0.404	0.004	
	7	0.422	0.397	0.025	
3	1	0.375	0.378	-0.003	0.50
	2	0.402	0.394	0.008	
	3	0.393	0.398	-0.005	
	4	0.399	0.401	-0.002	
	5	0.405	0.395	0.010	
	6	0.413	0.404	0.009	
	7	0.393	0.397	-0.004	

表 67 地下水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
1	1	0.448	0.389	0.059	0.95
	2	0.400	0.445	-0.045	
	3	0.469	0.435	0.034	
	4	0.557	0.476	0.081	
	5	0.379	0.395	-0.016	
	6	0.293	0.404	-0.111	
	7	0.384	0.397	-0.013	
2	1	0.300	0.389	-0.089	0.70
	2	0.490	0.445	0.045	
	3	0.489	0.435	0.054	
	4	0.507	0.476	0.031	
	5	0.379	0.395	-0.016	
	6	0.323	0.404	-0.081	
	7	0.392	0.397	-0.005	
3	1	0.428	0.389	0.039	0.46
	2	0.511	0.445	0.066	
	3	0.411	0.435	-0.024	
	4	0.434	0.476	-0.042	
	5	0.471	0.395	0.076	
	6	0.393	0.404	-0.011	
	7	0.389	0.397	-0.008	

表 68 地下水样品方法比对结果（商品预制试剂包，mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
1	1	0.370	0.389	-0.019	0.98
	2	0.452	0.445	0.007	
	3	0.460	0.435	0.025	
	4	0.451	0.476	-0.025	
	5	0.391	0.395	-0.004	
	6	0.410	0.404	0.006	
	7	0.408	0.397	0.011	
2	1	0.420	0.389	0.031	0.93
	2	0.436	0.445	-0.009	
	3	0.449	0.435	0.014	
	4	0.456	0.476	-0.020	
	5	0.401	0.395	0.006	
	6	0.413	0.404	0.009	
	7	0.371	0.397	-0.026	
3	1	0.375	0.389	-0.014	0.60
	2	0.426	0.445	-0.019	
	3	0.441	0.435	0.006	
	4	0.493	0.476	0.017	
	5	0.379	0.395	-0.016	
	6	0.395	0.404	-0.009	
	7	0.410	0.397	0.013	

表 69 工业废水样品方法比对结果（mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
1	1	1.02	0.939	0.079	0.97
	2	0.917	0.953	-0.036	
	3	0.890	0.939	-0.049	
	4	0.869	0.924	-0.055	
	5	0.891	0.929	-0.038	
	6	1.05	0.962	0.091	
	7	0.944	0.941	0.003	
2	1	0.958	0.939	0.019	0.65

	2	1.01	0.953	0.052	
	3	0.885	0.939	-0.054	
	4	1.02	0.924	0.095	
	5	0.861	0.929	-0.068	
	6	0.993	0.962	0.031	
	7	0.937	0.941	-0.004	
3	1	1.05	0.939	0.111	0.70
	2	1.00	0.953	0.049	
	3	0.997	0.939	0.058	
	4	0.847	0.924	-0.077	
	5	0.838	0.929	-0.091	
	6	1.01	0.962	0.048	
	7	0.933	0.941	-0.008	

表 70 工业废水样品方法比对结果（商品预制试剂包，mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
1	1	0.928	0.939	-0.011	0.15
	2	0.943	0.953	-0.010	
	3	0.993	0.939	0.054	
	4	0.918	0.924	-0.006	
	5	0.999	0.929	0.070	
	6	1.03	0.962	0.067	
	7	0.952	0.941	0.011	
2	1	0.945	0.939	0.006	0.86
	2	0.955	0.953	0.002	
	3	0.934	0.939	-0.005	
	4	0.927	0.924	0.003	
	5	0.936	0.929	0.007	
	6	0.953	0.962	-0.009	
	7	0.945	0.941	0.004	
3	1	0.957	0.939	0.018	0.37
	2	0.837	0.953	-0.116	
	3	0.906	0.939	-0.033	
	4	0.787	0.924	-0.137	
	5	0.878	0.929	-0.051	

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
	6	1.05	0.962	0.087	
	7	0.955	0.941	0.014	

表 71 生活污水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
1	1	1.20	1.21	-0.006	0.93
	2	1.10	1.09	0.011	
	3	1.03	1.04	-0.006	
	4	1.06	1.07	-0.007	
	5	1.11	1.11	-0.001	
	6	0.990	0.995	-0.005	
	7	1.15	1.15	-0.002	
2	1	1.22	1.21	0.009	0.87
	2	1.09	1.09	0.001	
	3	1.04	1.04	-0.005	
	4	1.08	1.07	0.006	
	5	1.11	1.11	-0.003	
	6	1.01	0.995	0.017	
	7	1.16	1.15	0.008	

表 72 生活污水样品方法比对结果 (商品预制试剂包, mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	P 值
1	1	1.22	1.21	0.014	0.94
	2	1.10	1.09	0.007	
	3	1.04	1.04	0.004	
	4	1.06	1.07	-0.007	
	5	1.10	1.11	-0.013	
	6	0.984	0.995	-0.011	
	7	1.14	1.15	-0.013	
2	1	1.22	1.21	0.009	1.00
	2	1.09	1.09	-0.005	

	3	1.04	1.04	0.004	
	4	1.07	1.07	0.001	
	5	1.10	1.11	-0.006	
	6	0.994	0.995	-0.001	
	7	1.15	1.15	0.003	

根据计算结果，双侧检验 $P > \alpha$ （显著性水平）=0.05，本方法与《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》（HJ 665—2013）没有显著性差异。

另外，根据审查会专家意见对编制组承担的 2 项便携式方法进行了实际样品比对。选取不同类型的实际样品，采用 3 个不同厂家便携式设备，针对编制组承担的《水质 氨氮的测定 纳氏试剂-便携式光度法》和《水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法》两个方法进行比对，测试数据见表 73 至表 76。根据计算结果，双侧检验 $P > \alpha$ （显著性水平）=0.05，《水质 氨氮的测定 纳氏试剂-便携式光度法》和《水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法》两个方法之间没有显著性差异。

表 73 地表水样品方法比对结果（mg/L）

仪器品牌	样本数量	纳氏试剂-便携式光度法(A)	水杨酸-便携式光度法(B)	配对差值($d=A-B$)	P 值
1	1	0.389	0.357	0.032	0.30
	2	0.354	0.405	-0.051	
	3	0.398	0.441	-0.043	
	4	0.385	0.372	0.013	
	5	0.367	0.362	0.005	
	6	0.385	0.414	-0.029	
	7	0.380	0.400	-0.02	
2	1	0.356	0.367	-0.011	0.21
	2	0.424	0.395	0.029	
	3	0.417	0.421	-0.004	
	4	0.439	0.392	0.047	
	5	0.435	0.372	0.063	
	6	0.407	0.428	-0.021	
	7	0.425	0.412	0.013	
3	1	0.372	0.400	-0.028	0.43
	2	0.387	0.405	-0.018	
	3	0.379	0.395	-0.016	
	4	0.389	0.382	0.007	
	5	0.411	0.357	0.054	
	6	0.375	0.400	-0.025	
	7	0.385	0.432	-0.047	

表 74 地下水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	纳氏试剂-便携式光度法(A)	水杨酸-便携式光度法 (B)	配对差值($d=A-B$)	P 值
1	1	0.405	0.448	-0.043	0.79
	2	0.414	0.400	0.014	
	3	0.419	0.469	-0.050	
	4	0.414	0.557	-0.143	
	5	0.427	0.379	0.048	
	6	0.383	0.293	0.090	
	7	0.411	0.384	0.027	
2	1	0.387	0.300	0.087	0.47
	2	0.345	0.490	-0.145	
	3	0.508	0.489	0.019	
	4	0.436	0.507	-0.071	
	5	0.449	0.379	0.070	
	6	0.503	0.323	0.180	
	7	0.474	0.392	0.082	
3	1	0.404	0.428	-0.024	0.25
	2	0.376	0.511	-0.135	
	3	0.418	0.411	0.007	
	4	0.426	0.434	-0.008	
	5	0.402	0.471	-0.069	
	6	0.431	0.393	0.038	
	7	0.387	0.389	-0.002	

表 75 工业废水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	纳氏试剂-便携式光度法(A)	水杨酸-便携式光度法 (B)	配对差值($d=A-B$)	P 值
1	1	0.912	1.02	-0.108	0.64
	2	0.965	0.917	0.048	
	3	0.912	0.89	0.022	
	4	0.899	0.869	0.03	
	5	0.903	0.891	0.012	
	6	0.935	1.05	-0.115	
	7	0.965	0.944	0.021	
2	1	0.924	0.958	-0.034	0.34
	2	0.922	1.01	-0.088	
	3	0.924	0.885	0.039	
	4	0.934	1.02	-0.086	
	5	0.896	0.861	0.035	
	6	0.945	0.993	-0.048	
	7	0.965	0.937	0.028	

3	1	0.928	1.05	-0.122	0.61
	2	0.943	1.00	-0.057	
	3	0.993	0.997	-0.004	
	4	0.918	0.847	0.071	
	5	1.00	0.838	0.162	
	6	1.029	1.010	0.019	
	7	0.994	0.933	0.061	

表 76 生活污水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	纳氏试剂-便携式光度法(A)	水杨酸-便携式光度法(B)	配对差值($d=A-B$)	P 值
1	1	1.18	1.20	-0.02	0.34
	2	1.08	1.10	-0.02	
	3	1.12	1.03	0.09	
	4	1.14	1.06	0.08	
	5	1.07	1.11	-0.04	
	6	1.13	0.99	0.14	
	7	1.12	1.15	-0.03	
2	1	1.19	1.22	-0.03	0.36
	2	1.09	1.09	0.00	
	3	1.14	1.04	0.10	
	4	1.07	1.08	-0.01	
	5	1.16	1.11	0.05	
	6	1.08	1.01	0.07	
	7	1.12	1.16	-0.04	

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和验证人员

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,按照选取具有 CMA 资质、在不同地域、涵盖省环境监测中心、市环境监测中心和社会检测机构的原则,选择 6 家参加方法验证的单位,分别为:1 天津生态环境监测中心、2 黑龙江省绥化生态环境监测中心、3 江苏省淮安监测中心、4 西藏自治区生态环境监测中心、5 深圳准诺检测有限公司、6 江苏康达环境检测技术有限公司。

考虑到快速水质分析仪和试剂的覆盖程度,选择原则为:1.进口和国产品牌覆盖;2.波长类型覆盖,连续波长和定波长;3.不同类型内置曲线覆盖。6 家验证单位的参加人员、仪器设备及试剂情况见表 77~表 79。

表 77 参加验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
------	----	----	----	-------	------	------------

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	于晓青	女	35	工程师	材料化学	11
	田雨	女	31	工程师	环境工程	5
2	温东亮	男	40	高级工程师	化学	16
	漆胜群	男	36	工程师	环境科学	12
	张婷婷	女	42	高级工程师	汉语言文学	20
	李柏毅	男	31	工程师	农业机械化及其自动化	9
3	曾小英	女	28	/	环境科学	1
	陈海东	男	38	工程师	资源环境与城乡规划管理	10
	王歆	女	30	工程师	环境工程	8
4	袁跃甫	男	31	工程师	环境工程	7
	索娜卓嘎	女	38	工程师	化学	12
	扎西次丹	男	31	工程师	环境科学	4
	央金拉姆	女	30	工程师		4
5	侯利文	男	29	助理工程师	工业环保与安全技术	6
	汪燕南	女	34	工程师	环境科学	6
6	周航	男	29	助理工程师	油气开采	7

表 78 参与方法验证的实验室使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	便携式水质快速测定仪	MI-200Pro	MI200PROHK05	良好	
2	多参数水质分析仪	7500	75003200354	良好	
3	便携式分光光度计	哈希 DR1900	192910001005	良好	
4	便携式智能水质快速检测仪	Sp1100	Sp2307060001	良好	
5	便携式水质多参数连续分析仪	QIT-40	WR20230126	良好	
6	水质快速检测仪	SP160	SP2311150007	良好	

表 79 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家	规格（浓度）	纯化处理办法	备注
1	水杨酸钠	国药	分析纯 AR	/	/
	氢氧化钠	天津风船	优级纯 GR	/	/
	酒石酸钾钠	天津科密欧	分析纯 AR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	北京百奥莱博	分析纯 AR	/	/

	亚硝基铁氰化钠	天津风船	分析纯 AR	/	/
2	氢氧化钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	阿拉丁	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	科密欧	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	西化	分析纯 AR	/	/
	酒石酸钾钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
3	二氯异氰尿酸钠	上海麦克林生化科技股份有限公司	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	/
	酒石酸钾钠	国药集团	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	/
4	氢氧化钠	国药	优级纯 GR	/	/
	酒石酸钾钠	国药	优级纯 GR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	国药	优级纯 GR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	国药	优级纯 GR	/	/
	水杨酸钠	国药	优级纯 GR	/	/
5	氢氧化钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	西格玛奥德里奇（默克）	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	国药	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	麦克林	分析纯 AR	/	/
	酒石酸钾钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
6	二氯异氰尿酸钠	上海易恩化学技术有限公司	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	上海麦克林生化科技股份有限公司	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	天津市大茂化学试剂厂	分析纯 AR	/	/
	氢氧化钠	天津市大茂化学试剂厂	分析纯 AR	/	/

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168—2020）的规定，组织 6 家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求编制方法验证方案，确定样品类型、浓度水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，选择了地表水、地下水、工业废水、生活污水四种类型的水质实际样品及国家有证标准物质进行验证。其中，国家有证标准物质采取统一发放的方式，其他样品由各验证单位自行采集分析，按要求完成方法验证报告。验证内容包括：

7.1.2.1 标准曲线及设备核查

（1）标准曲线

分别准确移取 0.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、7.50 ml、10.00 ml、20.00 ml 氨氮标准使用液(10 mg/L)置于 6 个 50 ml 容量瓶中，用无氨水定容至标线，混匀，配制成标准系列溶液，标准系列浓度为 0.00 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L 和 4.00 mg/L。

准确移取 5.00 ml 上述标准系列溶液至样品管中，加入 5.00 ml 显色剂和 0.10 ml 的亚硝基铁氰化钠溶液，摇匀。加入 0.50 ml 二氯异氰尿酸钠溶液，充分混匀，显色 20 min，60 min 以内完成测定。以标准曲线空白浓度吸光度进行校零，再依次从低到高测量标准系列溶液的校正吸光度。以各标准系列溶液

的校正吸光度为横坐标，以其对应的氨氮质量浓度（mg/L）为纵坐标，建立标准曲线。

（2）标准曲线核查

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：使用 0.50 mg/L 和 2.00 mg/L 两个浓度标准溶液按照（1）中步骤进行显色测定，用仪器存储曲线进行计算，两个浓度点测定结果相对误差在±10%以内，则标准曲线可用于后续测定，否则按照（1）步骤重新建立并存储标准曲线。

（3）配套商品预制试剂核查

6家实验室使用的便携式水质分析仪配套使用的商品化预制试剂包的品牌各不相同，如要使用也须进行适用性核查。

核查方法：使用 0.50 mg/L 和 2.00 mg/L 两个浓度标准溶液按照预制试剂使用说明中步骤进行显色测定，用仪器内置的标准曲线或按照（1）用配套商品化试剂建立的标准曲线进行计算，测定结果相对误差在±10%以内，表明配套的预制试剂可用。

（4）空白检查：空白试样测定浓度应低于检出限。

7.1.2.2 检出限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）中方法检出限的一般确定方法，按照标准方法的分析步骤，加标浓度 0.1 mg/L~0.3 mg/L，平行测定 7 个空白加标样品，计算 7 次平行测定结果的标准偏差 S 。按公式 $MDL=t(n-1, 0.99) \times S$ 计算检出限，计算出的检出限应对照添加浓度，在 3~5 倍之间方可有效，否则根据设备情况调整添加浓度。

根据各家检出限数据，选择最高值作为本方法检出限。

7.1.2.3 测定下限

按照 HJ 168—2020 的规定，以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。

7.1.2.4 精密度

按照 HJ 168—2020 的有关规定，对水质实际样品进行实验室间的方法精密度测定。

实际样品测定：各验证实验室对选取的地表水、地下水、生活污水和工业废水 4 种代表性实际样品进行分析测试，每种样品选取两种浓度，尽量兼顾低、中、高浓度水平。使用本方法配制的试剂进行验证，平行测定 6 个样品，分别计算不同实际样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。

7.1.2.5 正确度

按照 HJ 168—2020 的有关规定，对有证标准物质和实际样品加标进行实验室间的方法正确度测定。

有证标准物质测定：各验证实验室对 3 个不同浓度水平的氨氮有证标准物质进行分析测试。使用本方法配制的试剂进行验证，平行测定 6 个样品，测定结果应在保证值范围内并计算相对误差。

实际样品加标测定：各验证实验室选取地表水、地下水、生活污水和工业废水 4 种代表性实际样

品进行分析测试，每种样品选取两种浓度加标，加标浓度在原浓度 0.5~2 倍之间。使用本方法配制的试剂进行验证，平行测定 6 个样品，计算加标回收率。

统计各家实验室数据，汇总计算得到回收率范围。

7.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、验证报告格式、统一派发国家有证标准物质，对参加验证的技术人员进行培训，讲解操作要点，保证方法验证工作顺利进行。

7.2.1 方法验证数据的取舍

(1) 编制在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行，在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件 1《方法验证报告》。

7.2.2 方法验证结论

7.2.2.1 检出限及测定下限

通过对 6 家验证实验室对氨氮检出限数据进行汇总，加标浓度为 0.1 mg/L~0.3 mg/L 之间，满足检出限的 3~5 倍。取 6 家实验室检出限最大值，氨氮检出限为 0.07 mg/L，测定下限为 0.28 mg/L。

7.2.2.2 标准曲线

6 家实验室按照本方法建立的标准曲线相关系数均 >0.999 ，可以满足 HJ168—2020 的基本要求。

7.2.2.3 方法精密度

6 家实验室对浓度范围 0.43 mg/L~1.63 mg/L 地表水实际样品、0.14 mg/L~3.20 mg/L 地下水实际样品、0.44 mg/L~24.8 mg/L 工业废水实际样品和 8.16 mg/L~12.4 mg/L 生活污水实际样品进行了 6 次重复测定。地表水样品实验室内相对标准偏差范围为 1.1%~6.6%；地下水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.4%~4.8%；工业废水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.5%~2.7%；生活污水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.6%~3.2%。

7.2.2.4 方法正确度

6 家实验室对地表水、地下水、工业废水和生活污水的实际样品进行了 6 次加标测定，加标浓度：地表水 0.20 mg/L~1.00 mg/L、地下水 0.07 mg/L~2.00 mg/L、工业废水 0.20 mg/L~12.0 mg/L、生活污水 4.00 mg/L~6.00 mg/L。加标回收率分别为：地表水 80.0%~118%、地下水 85.7%~116%、工业废水 87.7%~115%、生活污水 87.0%~114%。

6 家实验室对氨氮浓度为 0.298 ± 0.023 mg/L、 3.00 ± 0.11 mg/L、 5.58 ± 0.17 mg/L 的有证标准样品进行 6 次重复测定。相对误差分别为 0.3%~4.4%、0.7%~2.3%和 0.4%~2.5%。相对误差最终值分别为： $1.9\% \pm 2.8\%$ 、 $1.2\% \pm 1.2\%$ 、 $1.3\% \pm 1.6\%$ 。

从方法验证结果可以看出，方法的各项特性指标能达到预期要求。便携式测定检出限满足地表水

III 类水质标准 1.0 mg/L 的测定要求，地下水 III 类水质标准 0.5 mg/L 的测定要求，满足生活污水和工业废水一级排放标准的测定要求。

7.2.3 质量控制与质量保证

7.2.3.1 设备性能核查

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）、更换主要试剂时，使用前也应进行核查，核查结果应满足下列要求：选择曲线范围 20%和 80%附近的标准溶液按照样品的测定（8.4）进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内，否则应更新标准曲线；

现场测试前后，应核查氨氮测定的示值误差，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样品的测定（8.4）进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内。

核查控制范围的要求根据前述试验确定，核查频次参照《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法》（HJ 1332—2023）中的规定，征求意见审查会专家也建议因现场条件不可控，需严格核查要求，保证现场测定结果的可靠性。

因便携式设备大多有配套试剂，对其适用性应特别关注，可按照上述方法对试剂进行验收或有效性核查。

7.2.3.2 现场空白

现场空白的测定浓度应低于检出限。

7.2.3.3 标准曲线

建立的标准曲线相关系数 ≥ 0.999 。6 家验证实验室按照本方法建立的标准曲线相关系数均 > 0.999 。

7.2.3.4 平行样

6 家实验室同批次测定平行样的相对偏差范围在 0.6%~9.9%，参考 HJ 665—2013 和 HJ 666—2013 中对水质氨氮平行样的质控规定，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±20%以内。

7.2.3.5 基体加标

每连续测定 20 个样品或每批样品（ ≤ 20 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 80%~120%之间。若不在范围内，则考虑存在基体干扰，可采用稀释样品进行测定，如果稀释后加标还不在于范围内，则表示本方法不适用。

6 家验证实验室对实际样品加标回收率结果分别为：地表水 80.0%~118%、地下水 85.7%~116%、工业废水 87.7%~115%、生活污水 87.0%~114%，能满足上述要求。

7.2.3.6 质控样品

每连续测定 20 个样品或每批样品（ ≤ 20 个样品/批）应至少测定 1 个有证标准样品或质控样品，测定值应在保证值范围内。

6 家实验室对氨氮浓度为 0.298 ± 0.023 mg/L、 3.00 ± 0.11 mg/L、 5.58 ± 0.17 mg/L 的有证标准样品进

行 6 次重复测定，结果均能在保证值范围内。

8 与开题报告的差异说明

无。

9 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氨氮的现场快速检测，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。

10 参考文献

- [1] Zhou L, Boyd C E. An assessment of total ammonia nitrogen concentration in Alabama (USA) ictalurid catfish ponds and the possible risk of ammonia toxicity [J]. Aquaculture ,2015,437:263-269.
- [2] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第 4 版.北京:中国环境科学出版社,2006: 276.
- [3] 陈一辉,李伟民,伍培,等.氨氮测定方法的对比研究[J].环境工程,2011(S1):234-236.
- [4] 徐陆妹,陈荣乐.生活饮用水中氨氮检测方法的研究[J].中国卫生检验杂志,2010,20(3):673-674.
- [5] 丘星初, 朱盈权.水杨酸-次氯酸钠光度法测定水中氨氮[J].中国环境监测.1986(01):33-36.
- [6] 董峰,时家辉,杨普,等.养殖水体氨氮浓度微流控和水杨酸分光光度法检测[J].农业机械学报,2021,52(S1):229-236+343.
- [7] 林秀贞,陈登锋,杨明强,等.连续流动注射法测定饮用水中的硫化物、氨氮与六价铬[J].海峡预防医学杂志,2021,27(05):39-41.
- [8] 王东晓.连续流动分析仪同时测定饮用水中阴离子合成洗涤剂、挥发酚、氰化物、氨氮[J].中国卫生检验杂志,2021,31(08):927-930+939.
- [9] 张欣烨,张洁,张利锋,等.连续流动注射分光光度法测定饮用水中氨氮[J].中国卫生工程学,2020,19(05):653-655.
- [10] 黄海洪,韩志琦,类延菊,等.应用试剂盒快速、定量测定水体氨氮含量[J].分析试验室, 2017(01):35-37.
- [11] 赵艳霞.水体中氨氮的现场快速分析方法研究[J].山西化工, 2019, 039(002):31-33.
- [12] 郑鸿煜.纯碱工业废水中氨氮测定方法的研究[D].兰州大学,2020.
- [13] 杨雪.蒸馏-中和滴定法测定废水中氨氮含量的改进[J].中氮肥,2014(01):61-64.
- [14] HJ 537-2009, 水质.氨氮的测定.蒸馏-中和滴定法[S].
- [15] 林春风.氨气敏电极快速测定炼油废水中氨氮含量的研究[J].广东化工,2015,42(22):172-173+181.
- [16] 农永光.氨气敏电极法测定水中氨氮研究进展[J].科技风,2012(13):112.
- [17] 任典勇,卢勇.氨气敏电极测定海水中的硝酸盐[J].海洋环境科学,1990(01):81-84.
- [18] 胡忠霞,车淑红.纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的影响因素探讨[J].内蒙古水利,2021(08):14-15.
- [19] 田松,沙漠,刘志泉.纳氏试剂法检测水中低浓度氨氮存在问题分析及方法改进探讨[J].中国环境监测,2021,37(04):163-170.

- [20] 罗鑫,俸明会,段俊英.采用两种纳氏试剂测定水中氨氮的比对试验分析[J].环境科学导刊,2020,39(S1):111-113.
- [21] 娄红杰,刘威,胡艳晶,等.水杨酸分光光度法测定水中氨氮[J].化学分析计量,2020,29(04):25-29.
- [22] 马芮,刘嘉骥,刘永.水杨酸法检测水质氨氮的改进方法[J].中国环境监测,2019,35(05):160-164.
- [23] 皇甫咪咪,曲建强,李燕,等.水杨酸钠-次氯酸钠法海水氨氮快速检测方法研究[J].中国环境监测,2017,33(03):126-132.
- [24] 黄玲.水杨酸分光光度法测定水中氨氮的测量不确定度评定[J].广州化工,2013,41(22):122-124+139.
- [25] 卞桂荣,沈建.在线蒸馏连续流动注射分析法测定黑臭水体中的氨氮[J].环境与发展,2020,32(11):99-100.
- [26] 陈秋兰.AA3 连续流动注射水杨酸法测海水中氨氮及稀释、盐度校正问题[J].福建分析测试,2021,30(03):45-48.
- [27] 王忠侠,袁一丹,张笑.氨氮蒸馏-中和滴定法的方法验证[J].河南科技,2021,40(14):137-139.
- [28] 孟洁,田圳.采用蒸馏-中和的电位滴定法测定水中氨氮[J].净水技术,2019,38(02):42-46.
- [29] 吴慧玲,胡湛波,柴欣生,等.一种快速检测水体中氨氮含量的双波长光谱法[J].光谱学与光谱分析,2016,36(05):127-130.
- [30] 祝琳琳.便携式分光光度计快速测定水中氨氮方法研究[J].农业与技术,2012,32(7):15-16.
- [31] 黄亿,张绍斌.纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的影响因素浅析[J].四川环境,2016,35(3):23-27.
- [32] 吕佳,岳银玲,张岚,等.微量纳氏试剂分光光度快速检测方法测定生活饮用水中的氨氮[J].中国卫生检验杂志,2015,25(22):3815-3816.
- [33] 何孙胃.改进水杨酸法快速检测水质氨氮的探究[J].城镇供水,2019(5):42-44.
- [34] 陈翔,倪蓉,张燕,等.饮用水中氨氮测定的水杨酸盐光度法的改进[J].现代预防医学,2018,45(03):510-512.
- [35] 张卫,孙奕,王亮亮,等.氨氮水杨酸分光光度测定法的改进[J].化学与生物工程,2017,34(08):68-70.
- [36] Zhang W , Sun Y , Wang L L , et al. Improvement in Salicylic Acid Spectrophotometry for Ammonia Nitrogen[J]. Chemistry & Bioengineering.
- [37] 张其颖,杨琼,丁琴花,等.三氯异氰尿酸-水杨酸光度法测定植物样品中氨氮[J].理化检验-化学分册,2011,047(003):269-270,274.
- [38] 杨文英,王艳春.离子色谱法测定水中氨氮含量[J].中国卫生检验杂志,2005,15(011):1338-1339.
- [39] 孙娟,苏刚,柏松,等.氨氮 TNT 试剂在水环境应急监测中的应用[J].化学分析计量,2015,24(06):23-26.
- [40] 万巧玲.气相分子吸收光谱法测定污水中的氨氮[J].检验检疫学刊,2020,30(03):29-31.
- [41] 何俊,梁美铃,王维平,等.气相分子吸收光谱法测定含有还原性物质水样中氨氮的研究[J].四川环境,2021,40(04):1-5.
- [42] 洪贵.气相分子吸收法测定水中氨氮的方法比对及影响因素[J].中国检验检测,2021,29(03):21-23.
- [43] 刘锐,李亚军.生活饮用水快速检测技术在铁路卫生监督中的应用及探讨[J].铁路节能环保与安全卫生,2016,6(2):95-97.
- [44] 曲春浩,王燕,皇甫慧君,等.水中氨氮应急监测方法研究[J].应用化学,2011,40(8):1465-1468.
- [45] 吴丹,周素锐,刘英.水质中氨氮的快速检测方法[J].分析试验室,2015,34(4):429-432.

[46] 彭玉,付韬,周宁.快速测定仪测定生活饮用水中氨氮[J].河南预防医学杂志,2017,28(6):435-436.

附件一

方法验证报告

方法名称：《水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法》

项目承担单位：江苏省环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、河北省生态环境监测中心

验证单位：天津市生态环境监测中心、黑龙江省绥化生态环境监测中心、江苏省淮安环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、江苏康达检测技术股份有限公司、深圳准诺检测有限公司

项目负责人及职称：杨丽莉（研究员级高级工程师）

通讯地址：江苏省南京市建邺区中和路 100 号电话：025-69586508

报告编写人及职称：杨超（工程师）

报告日期：2024 年 7 月 5 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的 6 家验证实验室依次为:1 天津市生态环境监测中心、2 黑龙江省绥化生态环境监测中心、3 江苏省淮安环境监测中心、4 西藏自治区生态环境监测中心、5 江苏康达环境检测技术有限公司、6 深圳准诺检测有限公司。对《水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析,参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1、附表 1-2、附表 1-3。

附表 1-1 参加验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	于晓青	女	35	工程师	材料化学	11
	田雨	女	31	工程师	环境工程	5
2	温东亮	男	40	高级工程师	化学	16
	漆胜群	男	36	工程师	环境科学	12
	张婷婷	女	42	高级工程师	汉语言文学	20
	李柏毅	男	31	工程师	农业机械化及其自动化	9
3	曾小英	女	28	/	环境科学	1
	陈海东	男	38	工程师	资源环境与城乡规划管理	10
	王歆	女	30	工程师	环境工程	8
4	袁跃甫	男	31	工程师	环境工程	7
	索娜卓嘎	女	38	工程师	化学	12
	扎西次丹	男	31	工程师	环境科学	4
	央金拉姆	女	30	工程师		4
5	侯利文	男	29	助理工程师	工业环保与安全技术	6
	汪燕南	女	34	工程师	环境科学	6
6	周航	男	29	助理工程师	油气开采	7

附表 1-2 参与方法验证的实验室使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	便携式水质快速测定仪	MI-200Pro	MI200PROHK05	良好	
2	多参数水质分析仪	7500	75003200354	良好	
3	便携式分光光度计	哈希 DR1900	192910001005	良好	
4	便携式智能水质快速检测仪	Sp1100	Sp2307060001	良好	
5	便携式水质多参数连续分析仪	QIT-40	WR20230126	良好	

6	水质快速检测仪	SP160	SP2311150007	良好	
---	---------	-------	--------------	----	--

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家	规格（浓度）	纯化处理方法	备注
1	水杨酸钠	国药	分析纯 AR	/	/
	氢氧化钠	天津风船	优级纯 GR	/	/
	酒石酸钾钠	天津科密欧	分析纯 AR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	北京百奥莱博	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	天津风船	分析纯 AR	/	/
2	氢氧化钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	阿拉丁	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	科密欧	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	西化	分析纯 AR	/	/
	酒石酸钾钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
3	二氯异氰尿酸钠	上海麦克林生化科技股份有限公司	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	/
	酒石酸钾钠	国药集团	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	/
4	氢氧化钠	国药	优级纯 GR	/	/
	酒石酸钾钠	国药	优级纯 GR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	国药	优级纯 GR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	国药	优级纯 GR	/	/
	水杨酸钠	国药	优级纯 GR	/	/
5	氢氧化钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
	二氯异氰尿酸钠	西格玛奥德里奇（默克）	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	国药	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	麦克林	分析纯 AR	/	/
	酒石酸钾钠	科密欧	优级纯 GR	/	/
6	二氯异氰尿酸钠	上海易恩化学技术有限公司	分析纯 AR	/	/
	水杨酸钠	上海麦克林生化科技股份有限公司	分析纯 AR	/	/
	亚硝基铁氰化钠	天津市大茂化学试剂厂	分析纯 AR	/	/
	氢氧化钠	天津市大茂化学试剂厂	分析纯 AR	/	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-4~附表 1-9 为 6 家验证实验室对《水质 氨氮的测定 水杨酸-便携式光度法》中氨氮检出限与测定下限的测试数据。

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		试样	备注
测定结果（mg/L）	1	0.276	
	2	0.273	
	3	0.282	
	4	0.285	
	5	0.316	
	6	0.320	
	7	0.274	
平均值（mg/L）		0.289	
标准偏差（mg/L）		0.020	
t 值		3.143	
计算的方法检出限（mg/L）		0.07	
仪器检出限（mg/L）		0.01	
方法检出限（mg/L）		0.07	
测定下限（mg/L）		0.28	

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		试样	备注
测定结果（mg/L）	1	0.158	
	2	0.143	
	3	0.175	
	4	0.162	
	5	0.159	
	6	0.171	
	7	0.164	
平均值（mg/L）		0.162	
标准偏差（mg/L）		0.010	
t 值		3.143	
计算的方法检出限（mg/L）		0.04	
仪器检出限（mg/L）		——	
方法检出限（mg/L）		0.04	
测定下限（mg/L）		0.16	

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：淮安环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		试样	备注
测定结果（mg/L）	1	0.194	
	2	0.208	
	3	0.181	
	4	0.179	
	5	0.187	
	6	0.219	
	7	0.221	
平均值（mg/L）		0.198	
标准偏差（mg/L）		0.018	

t 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)	0.06	
仪器检出限 (mg/L)	0.03	
方法检出限 (mg/L)	0.06	
测定下限 (mg/L)	0.24	

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.220
	2	0.189
	3	0.205
	4	0.219
	5	0.187
	6	0.207
	7	0.198
平均值 (mg/L)	0.204	
标准偏差 (mg/L)	0.013	
t 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)	0.041	
仪器检出限 (mg/L)	0.01	
方法检出限 (mg/L)	0.05	
测定下限 (mg/L)	0.20	

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	/
	2	/
	3	/
	4	/
	5	/
	6	/
	7	/
平均值 (mg/L)	0.195	/
标准偏差 (mg/L)	0.012	/
t 值	3.143	/
计算的方法检出限 (mg/L)	0.037	/
仪器检出限 (mg/L)	0.03	/
方法检出限 (mg/L)	0.04	/
测定下限 (mg/L)	0.16	/

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：深圳准诺检测有限公司
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		试样	备注
测定结果（mg/L）	1	0.219	
	2	0.188	
	3	0.190	
	4	0.212	
	5	0.195	
	6	0.184	
	7	0.206	
平均值（mg/L）		0.199	
标准偏差（mg/L）		0.013	
t 值		3.143	
计算的方法检出限（mg/L）		0.041	
仪器检出限（mg/L）		0.017	
方法检出限（mg/L）		0.05	
测定下限（mg/L）		0.20	

1.3 方法精密度测试数据

附表 1-10～附表 1-15 为 6 家验证实验室对地表水、地下水、工业废水和生活污水样品中的氨氮测定的精密度测试数据。

附表 1-10 精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	工业废水	生活污水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果（mg/L）	1	0.42	1.85	18.1	11.1	
	2	0.44	1.86	18.1	11.1	
	3	0.43	1.85	18.3	10.9	
	4	0.44	1.86	18.2	10.9	
	5	0.43	1.84	18.3	11.0	
	6	0.42	1.86	18.2	11.0	
平均值（mg/L）		0.43	1.85	18.2	11.0	
标准偏差（mg/L）		0.009	0.008	0.089	0.089	
相对标准偏差 RSD（%）		2.08	0.44	0.49	0.81	

附表 1-11 精密度测试数据

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	工业废水	生活污水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果（mg/L）	1	0.99	0.66	0.44	10.3	
	2	0.98	0.66	0.43	10.1	
	3	0.97	0.67	0.46	10.8	

	4	0.99	0.65	0.43	10.9	
	5	0.99	0.69	0.44	10.7	
	6	1.00	0.68	0.43	10.9	
平均值 (mg/L)		0.99	0.67	0.44	10.6	
标准偏差 (mg/L)		0.010	0.015	0.012	0.337	
相对标准偏差 RSD(%)		1.05	2.20	2.67	3.18	

附表 1-12 精密度测试数据

验证单位：淮安环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	工业废水	生活污水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	0.47	0.14	24.2	12.5	
	2	0.47	0.15	25.4	12.3	
	3	0.48	0.14	24.2	12.4	
	4	0.46	0.14	24.7	12.7	
	5	0.48	0.14	25.1	12.3	
	6	0.48	0.13	25.0	12.3	
平均值 (mg/L)		0.47	0.14	24.8	12.4	
标准偏差 (mg/L)		0.008	0.006	0.493	0.160	
相对标准偏差 RSD(%)		1.72	4.52	1.99	1.29	

附表 1-13 精密度测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	工业废水	生活污水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	0.71	0.77	11.0	8.02	
	2	0.64	0.75	11.3	8.33	
	3	0.72	0.80	11.0	8.21	
	4	0.71	0.83	11.0	7.91	
	5	0.75	0.84	11.2	8.02	
	6	0.78	0.76	11.1	8.44	
平均值 (mg/L)		0.72	0.79	11.1	8.16	
标准偏差 (mg/L)		0.047	0.038	0.126	0.206	
相对标准偏差 RSD(%)		6.55	4.75	1.14	2.52	

附表 1-14 精密度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司
验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	工业废水	生活污水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	0.74	0.41	5.95	9.81	
	2	0.76	0.40	6.08	9.73	
	3	0.76	0.42	5.98	10.1	
	4	0.77	0.42	6.13	9.56	

	5	0.75	0.39	6.09	9.77	
	6	0.77	0.40	6.02	10.0	
平均值 (mg/L)		0.76	0.41	6.04	9.83	
标准偏差 (mg/L)		0.012	0.012	0.070	0.194	
相对标准偏差 RSD(%)		1.54	2.98	1.15	1.98	

附表 1-15 精密度测试数据

验证单位：深圳准诺检测有限公司
验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样				备注
		地表水	地下水	工业废水	生活污水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定结果 (mg/L)	1	1.62	3.21	20.2	11.5	
	2	1.59	3.15	20.4	11.5	
	3	1.66	3.13	20.3	11.4	
	4	1.60	3.17	20.0	11.6	
	5	1.63	3.23	20.0	11.5	
	6	1.67	3.28	20.1	11.6	
平均值 (mg/L)		1.63	3.20	20.2	11.5	
标准偏差 (mg/L)		0.032	0.056	0.163	0.075	
相对标准偏差 RSD(%)		1.96	1.75	0.81	0.65	

1.4 方法正确度测试数据

附表 1-16~附表 1-21 为 6 家验证实验室对有证标准物质的测试数据，附表 1-22~附表 1-27 为 6 家验证实验室对实际样品加标的测试数据。

附表 1-16 有证标准物质测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		2005180	2005177	2005171	
测定结果 (mg/L)	1	0.293	3.03	5.63	
	2	0.288	3.01	5.63	
	3	0.288	3.04	5.64	
	4	0.282	3.04	5.63	
	5	0.276	3.04	5.73	
	6	0.282	3.04	5.72	
平均值 (mg/L)		0.285	3.03	5.66	
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		0.298±0.023	3.00±0.11	5.58±0.17	
RE (%)		4.4	1.0	1.5	

附表 1-17 有证标准物质测试数据

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		2005180	2005177	2005171	
测定结果 (mg/L)	1	0.308	3.07	5.67	
	2	0.291	3.09	5.63	
	3	0.313	3.05	5.57	
	4	0.302	3.10	5.65	

	5	0.287	2.96	5.64	
	6	0.315	3.08	5.66	
平均值 (mg/L)		0.303	3.06	5.64	
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		0.298±0.023	3.00±0.11	5.58±0.17	
RE (%)		1.7	2.3	2.5	

附表 1-18 有证标准物质测试数据

验证单位：淮安环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		2005180	2005177	2005171	
测定结果 (mg/L)	1	0.308	2.92	5.44	
	2	0.292	2.95	5.39	
	3	0.304	2.93	5.44	
	4	0.301	2.94	5.40	
	5	0.298	2.95	5.49	
	6	0.306	2.89	5.47	
平均值 (mg/L)		0.302	2.93	5.44	
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		0.298±0.023	3.00±0.11	5.58±0.17	
RE (%)		1.8	1.1	0.7	

附表 1-19 有证标准物质测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		2005180	2005177	2005171	
测定结果 (mg/L)	1	0.306	2.98	5.41	
	2	0.312	3.01	5.52	
	3	0.300	2.90	5.50	
	4	0.308	2.95	5.61	
	5	0.280	2.99	5.57	
	6	0.317	2.97	5.64	
平均值 (mg/L)		0.304	2.97	5.54	
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		0.298±0.023	3.00±0.11	5.58±0.17	
RE (%)		2.0	1.1	0.7	

附表 1-20 有证标准物质测试数据

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		2005180	2005177	2005171	
测定结果 (mg/L)	1	0.305	3.01	5.58	
	2	0.300	3.01	5.63	
	3	0.298	3.03	5.60	
	4	0.302	3.04	5.51	
	5	0.299	2.99	5.65	

	6	0.302	3.03	5.61	
平均值 (mg/L)		0.301	3.02	5.60	
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		0.298±0.023	3.00±0.011	5.58±0.17	
RE (%)		1.1	0.7	0.4	

附表 1-21 有证标准物质测试数据

验证单位：深圳准诺检测有限公司
验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		2005180	2005177	2005171	
测定结果 (mg/L)	1	0.286	3.02	5.51	
	2	0.297	3.03	5.49	
	3	0.302	3.03	5.46	
	4	0.299	3.04	5.53	
	5	0.282	3.06	5.50	
	6	0.313	3.03	5.49	
平均值 (mg/L)		0.297	3.03	5.49	
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		0.298±0.023	3.00±0.11	5.58±0.17	
RE (%)		0.3	1.0	1.7	

附表 1-22 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		工业废水		生活污水		
		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	0.25	0.42	0.80	1.85	13.1	18.1	6.55	11.1	
	2	0.26	0.44	0.80	1.86	13.1	18.1	6.56	11.1	
	3	0.27	0.43	0.81	1.85	13.3	18.3	6.66	10.9	
	4	0.27	0.44	0.80	1.86	13.1	18.2	6.67	10.9	
	5	0.26	0.43	0.81	1.84	13.1	18.3	6.55	11.0	
	6	0.26	0.42	0.82	1.86	13.1	18.2	6.56	11.0	
平均值 (mg/L)		0.26	0.43	0.81	1.85	13.1	18.2	6.59	11.0	
加标量 (mg/L)		0.20		1.00		5.00		4.00		
加标回收率 (%)		84.2		105		101		110		

附表 1-23 实际样品加标测试数据

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		工业废水		生活污水		
		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	1	0.47	0.99	0.34	0.66	0.22	0.44	5.82	10.3	

(mg/L)	2	0.45	0.98	0.34	0.66	0.21	0.43	5.75	10.1	
	3	0.46	0.97	0.35	0.67	0.23	0.46	5.69	10.8	
	4	0.45	0.99	0.34	0.65	0.21	0.43	5.71	10.9	
	5	0.47	0.99	0.36	0.69	0.22	0.44	5.64	10.7	
	6	0.46	1.00	0.36	0.68	0.22	0.43	5.79	10.9	
平均值 (mg/L)		0.46	0.99	0.35	0.67	0.22	0.44	5.73	10.6	
加标量 (mg/L)		0.50		0.30		0.20		5.00		
加标回收率 (%)		105		107		110		97.7		

附表 1-24 实际样品加标测试数据

验证单位：淮安环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		工业废水		生活污水		
		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	0.24	0.47	0.07	0.14	12.2	24.2	6.36	12.5	
	2	0.24	0.47	0.08	0.15	12.3	25.4	6.23	12.3	
	3	0.24	0.48	0.07	0.14	12.1	24.2	6.18	12.4	
	4	0.24	0.46	0.07	0.14	12.0	24.7	6.28	12.7	
	5	0.25	0.48	0.07	0.14	12.4	25.1	6.32	12.3	
	6	0.24	0.48	0.07	0.13	12.2	25.0	6.15	12.3	
平均值 (mg/L)		0.24	0.47	0.07	0.14	12.2	24.8	6.25	12.4	
加标量 (mg/L)		0.24		0.07		12.0		6.00		
加标回收率 (%)		96.7		97.1		105		102		

附表 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心
验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		工业废水		生活污水		
		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	0.15	0.71	0.22	0.77	5.82	11.0	3.01	8.02	
	2	0.17	0.64	0.27	0.75	5.89	11.3	3.14	8.33	
	3	0.14	0.72	0.24	0.80	5.99	11.0	3.14	8.21	
	4	0.18	0.71	0.25	0.83	6.06	11.0	3.20	7.91	
	5	0.19	0.75	0.28	0.84	5.96	11.2	3.11	8.02	
	6	0.19	0.78	0.22	0.76	6.10	11.1	3.05	8.44	
平均值 (mg/L)		0.17	0.72	0.25	0.79	5.97	11.1	3.11	8.16	
加标量 (mg/L)		0.50		0.50		5.00		5.00		
加标回收率 (%)		110		109		103		101		

附表 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司
验证时间：2024 年 1 月

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

		品		品		品		品	
测定结果 (mg/L)	1	0.37	0.74	0.21	0.41	3.32	5.95	5.10	9.81
	2	0.38	0.76	0.20	0.40	3.26	6.08	5.21	9.73
	3	0.37	0.76	0.21	0.42	3.30	5.98	5.01	10.1
	4	0.37	0.77	0.21	0.42	3.21	6.13	5.09	9.56
	5	0.37	0.75	0.20	0.39	3.18	6.09	5.20	9.77
	6	0.38	0.77	0.20	0.40	3.23	6.02	5.27	10.0
平均值 (mg/L)		0.37	0.76	0.21	0.41	3.25	6.04	5.15	9.83
加标量 (mg/L)		0.40		0.20		3.00		5.00	
加标回收率 (%)		96.3		101		93.1		93.6	

附表 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位：深圳准诺检测有限公司
验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品								备注
		地表水		地下水		工业废水		生活污水		
		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	0.57	1.62	1.25	3.21	10.7	20.2	6.63	11.5	
	2	0.57	1.59	1.25	3.15	10.7	20.4	6.63	11.5	
	3	0.57	1.66	1.25	3.13	10.7	20.3	6.63	11.4	
	4	0.57	1.60	1.25	3.17	10.7	20.0	6.63	11.6	
	5	0.57	1.63	1.25	3.23	10.7	20.0	6.63	11.5	
	6	0.57	1.67	1.25	3.28	10.7	20.1	6.63	11.6	
平均值 (mg/L)		0.57	1.63	1.25	3.20	10.7	20.2	6.63	11.5	
加标量 (mg/L)		1.00		2.00		10.0		5.00		
加标回收率 (%)		106		97.3		94.7		97.7		

1.5 标准曲线测试数据

附表 1-28 为 6 家验证实验室采用本标准规定的试剂测定氨氮标准曲线回归方程。

附表 1-28 标准曲线回归方程测试数据（自配试剂）

实验室号	回归方程	相关系数
1	$x=1.52y-0.030$	$r=0.9997$
2	$x=2.17y-0.065$	$r=0.9996$
3	$x=1.92y+0.009$	$r=0.9999$
4	$x=4.03y-0.033$	$r=0.9997$
5	$x=2.16y-0.002$	$r=0.9998$
6	$x=1.80y-0.043$	$r=0.9996$

附表 1-29 为 6 家验证实验室采用各自便携式设备配备的预制试剂测定氨氮标准曲线回归方程。

附表 1-29 预制试剂标准曲线回归方程

实验室号	回归方程	相关系数
1	$x=1.21y-0.029$	$r=0.9997$

2	$x=2.01y-0.040$	$r=0.9996$
3	$x=1.34y-0.012$	$r=0.9999$
4	$x=3.48y-0.023$	$r=0.9997$
5	$x=2.10y-0.004$	$r=0.9997$
6	$x=1.32y-0.102$	$r=0.997$

1.6 内置标准曲线核查

附表 1-30 为 6 家验证实验室对仪器内置曲线和预制试剂核查数据汇总。5 家设备内置曲线经核查 0.500 mg/L 和 2.00 mg/L 两点的测定误差均小于 $\pm 10\%$ ，1 家两点的测定结果均偏低，误差大于 $\pm 10\%$ 。因此核查预制试剂绘制的内置曲线的适用性是必要的。

附表 1-30 仪器内置曲线和预制试剂核查测试数据

实验室号	0.500 mg/L		2.00 mg/L		内置曲线方程
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	
1	0.440	-6.4	1.83	-4.4	$y=0.933x+0.018$
2	0.535	3.4	2.16	3.8	无显示
3	0.486	-1.4	2.00	0.0	无显示
4	0.133	-58.0	0.703	-48.0	$y=0.735x+0.016$
5	0.494	-0.6	2.04	1.0	无显示
6	0.527	2.6	2.07	1.7	$y=0.831x+0.010$

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

附表 2-1 为对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计分析，选择 6 家实验室测定的最大检出限作为本方法检出限，4 倍最大检出限作为测定下限，结果如下：

附表 2-1 方法检出限与测定下限数据汇总表

实验室号	6 家实验室计算检出限 (mg/L)	6 家实验室计算测定下限 (mg/L)
1	0.07	0.28
2	0.04	0.16
3	0.06	0.24
4	0.02	0.08

5	0.03	0.12
6	0.05	0.20
检出限 (mg/L)	0.07	
测定下限 (mg/L)	0.28	

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2、附表 2-3 为对 6 家实验室方法验证结果进行汇总，其精密度数据汇总如下：

附表 2-2 方法精密度数据汇总表

实验室号	地表水			地下水		
	$\bar{X}_i(\text{mg/L})$	$S_i(\text{mg/L})$	$RSD_i(\%)$	$\bar{X}_i(\text{mg/L})$	$S_i(\text{mg/L})$	$RSD_i(\%)$
1	0.43	0.009	2.08	1.85	0.008	0.44
2	0.99	0.010	1.05	0.67	0.015	2.20
3	0.47	0.008	1.72	0.14	0.006	4.52
4	0.72	0.047	6.55	0.79	0.038	4.75
5	0.76	0.012	1.54	0.41	0.012	2.98
6	1.63	0.032	1.96	3.20	0.056	1.75
实验室号	工业废水			生活污水		
	$\bar{X}_i(\text{mg/L})$	$S_i(\text{mg/L})$	$RSD_i(\%)$	$\bar{X}_i(\text{mg/L})$	$S_i(\text{mg/L})$	$RSD_i(\%)$
1	18.2	0.089	0.49	11.0	0.089	0.81
2	0.44	0.012	2.67	10.6	0.337	3.18
3	24.8	0.493	1.99	12.4	0.160	1.29
4	11.1	0.126	1.14	8.16	0.206	2.52
5	6.04	0.070	1.15	9.83	0.194	1.98
6	20.2	0.163	0.81	11.5	0.075	0.65

附表 2-3 平行测定相对偏差汇总表

化合物名称	实验室号	样品类型	地表水	地下水	工业废水	生活污水
氨氮	1	最小值 (mg/L)	0.42	1.84	18.1	10.9
		最大值 (mg/L)	0.44	1.86	18.3	11.1
		相对偏差 (%)	2.33	0.54	0.55	0.91
	2	最小值 (mg/L)	0.97	0.65	0.43	10.1
		最大值 (mg/L)	1.00	0.69	0.46	10.9
		相对偏差 (%)	1.52	2.99	3.37	3.81
	3	最小值 (mg/L)	0.46	0.13	24.2	12.3
		最大值 (mg/L)	0.48	0.15	25.4	12.7
		相对偏差 (%)	2.13	7.14	2.42	1.60
	4	最小值 (mg/L)	0.64	0.75	11.0	7.91
		最大值 (mg/L)	0.78	0.84	11.3	8.44

	5	相对偏差 (%)	9.86	5.66	1.35	3.24
		最小值 (mg/L)	0.75	0.39	5.98	9.56
		最大值 (mg/L)	0.77	0.42	6.13	10.1
		相对偏差 (%)	1.32	3.70	1.24	2.75
	6	最小值 (mg/L)	1.59	3.13	20.0	11.4
		最大值 (mg/L)	1.67	3.28	20.4	11.6
		相对偏差 (%)	2.45	2.34	0.99	0.87

2.3 方法正确度数据汇总

附表 2-4、附表 2-5 为对 6 家实验室方法验证结果进行汇总，其正确度数据汇总如下：

附表 2-4 方法正确度数据汇总表

实验室号	地表水			地下水		
	原样浓度均值 (mg/L)	加标浓度均值 (mg/L)	回收率范围 (%)	原样浓度均值 (mg/L)	加标浓度均值 (mg/L)	回收率范围 (%)
1	0.26	0.43	80.0 ~ 90.0	0.81	1.85	103 ~ 106
2	0.46	0.99	102 ~ 108	0.35	0.67	103 ~ 110
3	0.24	0.47	91.7 ~ 100	0.07	0.14	85.7 ~ 100
4	0.17	0.72	94.0 ~ 118	0.25	0.79	96.0 ~ 116
5	0.37	0.76	92.5 ~ 100	0.21	0.41	95.0 ~ 105
6	0.57	1.63	102 ~ 110	1.25	3.20	94.0 ~ 102
实验室号	工业废水			生活污水		
	原样浓度均值 (mg/L)	加标浓度均值 (mg/L)	回收率范围 (%)	原样浓度均值 (mg/L)	加标浓度均值 (mg/L)	回收率范围 (%)
1	13.1	18.2	100 ~ 104	6.59	11.0	106 ~ 114
2	0.22	0.44	105 ~ 115	5.73	10.6	87.0 ~ 104
3	12.2	24.8	100 ~ 109	6.25	12.4	99.7 ~ 107
4	5.97	11.1	99.2 ~ 109	3.11	8.15	94.2 ~ 108
5	3.25	6.04	87.7 ~ 97.3	5.15	9.83	89.4 ~ 102
6	10.7	20.2	93.0 ~ 97.0	6.63	11.5	95.4 ~ 99.4

附表 2-5 有证标准物质数据汇总表

实验室号	2005180		2005177		2005171	
	均值(mg/L)	RE _i (%)	均值(mg/L)	RE _i (%)	均值(mg/L)	RE _i (%)
1	0.285	4.4	3.03	1.0	5.66	1.5
2	0.303	1.7	3.06	2.3	5.64	2.5
3	0.302	1.8	2.93	1.1	5.44	0.7
4	0.304	2.0	2.97	1.1	5.54	0.7
5	0.301	1.1	3.02	0.7	5.60	0.4
6	0.297	0.3	3.03	1.0	5.49	1.7
RE _i (%) 均值	1.9		1.2		1.3	
S _{RE}	1.4		0.6		0.8	

相对误差终值 $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	1.9±2.8	1.2±1.2	1.3±1.6
--	---------	---------	---------

3 方法验证结论

- (1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (2) 本次验证中实际样品不是统一样品，因此不用于统计重复性限、再现性限、加标回收率最终值。
- (3) 6家实验室方法检出限均在加标浓度 3~5 倍范围内，检出限最大值为 0.07 mg/L。根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本方法检出限为 0.07 mg/L，测定下限为 0.28 mg/L。
- (4) 6家实验室对浓度范围 0.43 mg/L~1.63 mg/L 地表水实际样品、0.14 mg/L~3.20 mg/L 地下水实际样品、0.44 mg/L~24.8 mg/L 工业废水实际样品和 8.16 mg/L~12.4 mg/L 生活污水实际样品进行了 6 次重复测定。地表水样品实验室内相对标准偏差范围为 1.1%~6.6%；地下水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.4%~4.8%；工业废水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.5%~2.7%；生活污水样品实验室内相对标准偏差范围为 0.6%~3.2%。
- (5) 6家实验室对地表水、地下水、工业废水和生活污水的实际样品进行了 6 次加标测定，加标浓度：地表水 0.20 mg/L~1.00 mg/L、地下水 0.07 mg/L~2.00 mg/L、工业废水 0.20 mg/L~12.0 mg/L、生活污水 4.00 mg/L~6.00 mg/L。加标回收率分别为：地表水 80.0%~118%、地下水 85.7%~116%、工业废水 87.7%~115%、生活污水 87.0%~114%。
- 6家实验室对氨氮浓度为 0.298±0.023 mg/L、3.00±0.11 mg/L、5.58±0.17 mg/L 的有证标准样品进行 6 次重复测定。相对误差分别为 0.3%~4.4%、0.7%~2.3%和 0.4%~2.5%。相对误差最终值分别为：1.9%±2.8%、1.2%±1.2%、1.3%±1.6%。
- (6) 6家实验室按照本方法建立的标准曲线相关系数均>0.999，可以满足 HJ 168—2010 的基本要求。
- (7) 6家实验室同批次测定平行样的相对偏差范围在 0.6%~9.9%，参考 HJ 665—2013 和 HJ 666—2013 中对水质氨氮平行样的质控规定，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±20%以内。
- (8) 从方法验证结果可以看出，方法的各项特性指标能达到预期要求。便携式测定检出限满足地表水 III 类水质标准 1.0 mg/L 的测定要求，地下水 III 类水质标准 0.5 mg/L 的测定要求，满足生活污水和工业废水一级排放标准的测定要求。
- (9) 各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。