

附件3

《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸
收光谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》

标准编制组

二〇二三年五月

项目名称：水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

项目统一编号：2020-23

项目承担单位：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站

编制组主要成员：邢冠华、朱红霞、袁 懋、李 晶、朱瑞瑞、
任朝兴、龙慧琴、龙雯琪、许艳芳、赵丽媛

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司质管处项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	3
2.1	被测目标物对环境的影响.....	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	5
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	8
3.3	文献资料研究.....	13
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	16
4.1	标准修订的基本原则.....	16
4.2	标准制修订的技术路线.....	17
5	方法研究报告.....	18
5.1	增删条款及说明.....	18
5.2	方法研究的目标.....	19
5.3	方法原理.....	19
5.4	干扰和消除.....	19
5.5	试剂和材料.....	27
5.6	仪器和设备.....	30
5.7	样品.....	31
5.8	分析步骤.....	34
5.9	结果计算.....	40
5.10	质量保证和质量控制.....	40
6	方法比对.....	42
6.1	方法比对方案.....	42
6.1.1	与原标准方法比对.....	42
6.1.2	与其他现行标准比对.....	43
6.1.3	方法比对试验数据汇总统计.....	43
6.2	方法比对过程及结论.....	43
6.2.1	与原标准比对结果.....	43
6.2.2	与其他现行标准比对结果.....	44
6.2.3	方法比对结论.....	49
7	方法验证.....	49
7.1	方法验证方案.....	49
7.2	方法验证过程及结论.....	52
8	与开题报告的差异说明.....	54
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	55

10 参考文献.....	55
附件 方法验证报告.....	61

《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2020 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2020〕320 号），生态环境部下达了编制《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法（修订 HJ/T 197-2005）》的项目计划，项目统一编号为 2020-23，由中国环境监测总站（以下简称“总站”）牵头，山东省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心和广西壮族自治区海洋环境监测中心站作为协作单位，共同承担标准修订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2020 年 4 月，总站接到《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》的任务以后，成立了标准编制组，由 4 个标准承担单位的多年从事环境监测分析工作的技术人员组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2020 年 5 月~7 月，标准编制组成员按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）的相关规定，检索、收集、梳理国内外相关标准和文献资料，确立了建立标准修订的指导思想，确定了本方法标准修订拟采用的原则、方法和技术路线，制订了初步的实验方案。

1.2.3 签订任务书

2020 年 10 月，总站与生态环境部生态环境监测司、生态环境部环境标准研究所签订了项目任务书，与协作单位山东省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心和广西壮族自治区海洋环境监测中心站，签订了合作协议。

1.2.4 编制开题论证报告和标准草案

2020 年 8 月~11 月，标准编制组按照技术路线和标准修订要求，开展分析条件实验研究，完善方法相关内容，并对方法性能指标及样品保存开展预研究。

2020 年 12 月初完成了《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》开题论证报告和标准文本（草案）的编写，12 月 9 日通过站内预审。

1.2.5 召开开题论证会

2021 年 1 月 13 日由生态环境部生态环境监测司组织召开了开题论证视频会。专家提出以下意见和建议：1、进一步开展样品保存时间和条件的相关研究，根据结论在标准文本中

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

1.2.6 补充完善实验研究、组织方法验证

会后，标准编制组按照开题论证专家意见，进一步补充完善样品保存和干扰消除实验，并完善了标准草案和编制说明。2021 年 6 月~2021 年 9 月组织了 7 个实验室进行方法验证，同步完成不同原理的方法比对实验。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

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

1.2.8 召开征求意见稿站内预审会

2022 年 2 月 16 日，总站以视频形式召开了征求意见稿的站内预审会。专家提出以下意见和建议：1、标准编制组的汇报内容，标准文本及编制说明较全面，满足征求意见稿的要求；2、标准文本中，进一步优化干扰和消除等内容；3、标准编制说明中，进一步规范编制说明中图表的绘制、实验表达等。标准编制组根据专家意见和建议，进一步修改完善了《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》征求意见稿标准文本和编制说明，提请征求意见稿的技术审查。

1.2.9 召开征求意见稿技术审查会

2023 年 3 月 16 日~17 日，生态环境部生态环境监测司组织召开包括本标准在内的 16 项标准的集中审查会，专家组审查结论为同意本标准召开征求意见稿技术审查会，提出以下意见和建议：一、标准文本问题和建议，1.核实海水无机氮水样过滤的要求；2.补充载流液的保存条件和仪器设备的具体要求；3.针对干扰实验结果，准确描述干扰消除的方法；4.在仪器设备中增加采样瓶的要求。二、编制说明问题和建议，进一步完善仪器调研情况，根据调研结果确定仪器光源、具备氮吹装置等具体要求。标准编制组根据专家意见和建议，进一步修改完善了《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（征求意见稿）标准文本和编制说明。

2023 年 3 月 24 日，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会（视频会），标准编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整。
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

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

- 1、进一步确认载流液的保存要求；

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

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

2 标准制修订的必要性分析

2.1 亚硝酸盐氮对环境的影响

2.1.1 亚硝酸盐氮的基本理化性质

亚硝酸盐类大多数是无色结晶，易溶于水，有毒。亚硝酸盐中 N 原子具有中间氧化态 +3，既具有氧化性又具有还原性，但以氧化性为主，在酸性溶液中 HNO_2 是较强的氧化剂，但遇到氧化性更强的 KMnO_4 、 Cl_2 等强氧化剂时，也可以表现出还原性，被氧化为硝酸盐；在碱性溶液中， NO_2^- 的还原性为主，可被空气中的氧氧化成 NO_3^- 。 NO_2^- 中的 N 原子和 O 原子上都有孤对电子，能分别与许多过渡金属离子生成配位键，形成配位化合物。亚硝酸盐在酸性体系中，可与伯胺通过重氮化作用，生成重氮盐，也可与仲胺、叔胺发生反应，因此可利用亚硝酸与脂肪和芳香族伯、仲、叔胺作用生成产物的不同来鉴别胺。

亚硝酸盐是剧毒物质，水体中亚硝酸盐可对鱼类产生毒性影响，不同鱼类、不同发育阶段及不同的实验条件下所得到的亚硝酸氮毒性大小不同。对鱼类的毒性影响主要是血液中的亚铁血红蛋白（ Fe^{2+} ）被氧化成高铁血红蛋白（ Fe^{3+} ），从而抑制血液的载氧能力，严重时会导致鱼类缺氧而窒息死亡。

成人摄入 0.2 g~0.5 g 即可引起中毒，3 g 即可致死^[1]。低浓度亚硝酸盐可对人体健康造成危害，使人体正常的血红蛋白（低铁血红蛋白）氧化成为高铁血红蛋白，发生高血红蛋白症，失去血红蛋白在体内输送氧的能力，出现组织缺氧的症状。亚硝酸盐可与仲胺类反应生成致癌性的亚硝胺类物质，在 pH 值较低的酸性条件下，有利于亚硝胺类的形成^[2]。

2.1.2 亚硝酸盐氮对环境的影响

亚硝酸盐广泛存在于人类环境中，是自然界中最普遍的含氮化合物之一，参与全球氮循环。环境中的氮循环示意图见图 1^[3]。

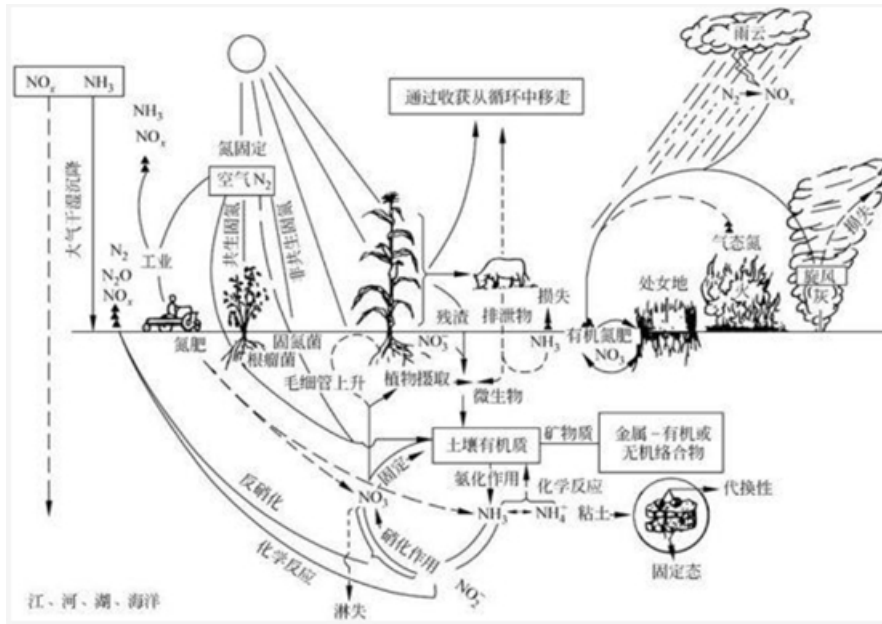


图 1 环境中的氮循环示意图

氮元素在环境中存在极其复杂的转化作用，这往往会影响到其在水中的主要存在形式。水环境中的氮循环示意图见图 2^[3]。水体中氮循环包括固氮过程、氨同化吸收过程、硝化过程、异化硝酸/亚硝酸还原过程和反硝化过程^[4-6]。亚硝酸盐氮是氮循环的中间产物，通过硝化作用使硝化细菌将氨氧化为硝酸盐，分为 2 个阶段即亚硝酸细菌将氨氮氧化为亚硝酸盐氮，然后硝酸细菌将亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐氮。脱氮作用是将硝酸盐及亚硝酸盐还原为气态氮化物和氮气的过程^[3,4]。

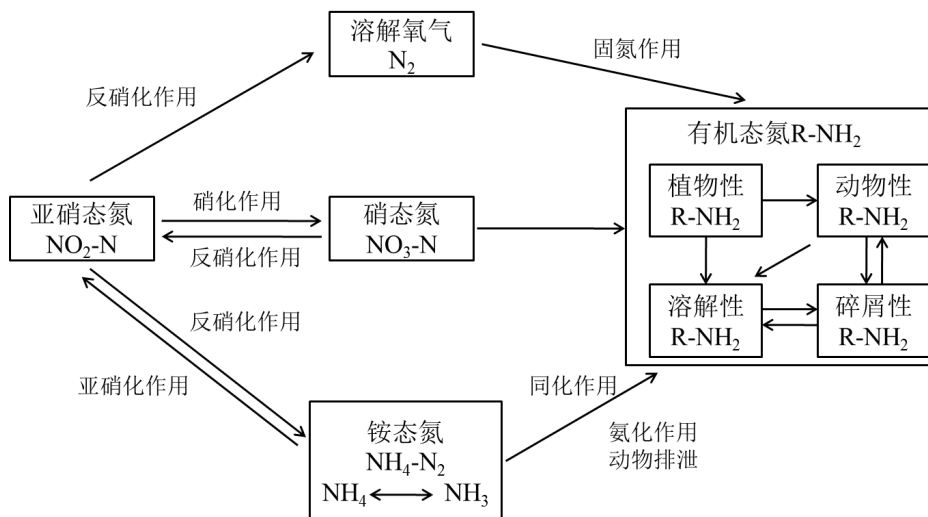


图 2 水体氮循环过程示意图

亚硝酸盐氮在水中很不稳定，在含氧和微生物作用下，可氧化成硝酸盐，在缺氧或无氧条件下被还原为氨直至氮。生活污水、农田排水、含氮工业废水及雷电作用后降水是水中亚硝酸盐的潜在来源。水中存在亚硝酸盐时表明有机物的分解过程还在继续进行，亚硝酸盐的含量如很高，即说明水中有机物的无机化过程进行的相当强烈，表明水中可能存在有机物污

染。

国家地表水环境监测网 195 个入海控制断面 2016~2020 年的现有监测结果显示多数断面的亚硝酸盐氮的浓度范围在 0.02 mg/L~0.08 mg/L，个别断面浓度水平大于 0.1 mg/L；国家地表水环境监测网 2018~2020 年三峡库区水华预警监测亚硝酸盐氮的浓度范围在未检出至 0.4 mg/L；2019 年广西壮族自治区沿海监测断面的海水亚硝酸盐氮监测结果为未检出至 0.149 mg/L。根据中国地质调查局调查资料，统计了柴达木盆地、长江三角地区、鄂尔多斯盆地、广西黑河、河西走廊地区、湖南零陵、华北平原、淮河流域平原区、山西 6 大盆地、松嫩平原、西辽河平原、银川平原、珠江三角洲地区、准格尔盆地 14 个地区 28858 个地下水样品分析结果显示，83.3%的样品亚硝酸盐（以 N 计）浓度不大于 0.02 mg/L，仅有 8%的样品检出浓度高于 0.1 mg/L^[1]。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 国家生态环境标准对亚硝酸盐氮监测要求

亚硝酸盐是我国《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）^[7]常规项目中的毒理学指标之一，生活饮用水相关标准也对亚硝酸盐提出了浓度限值要求。《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）I、II、III、IV 和 V 类水亚硝酸盐（以 N 计）的标准限值分别为 0.01 mg/L、0.10 mg/L、1.0 mg/L、4.8 mg/L 和 4.8 mg/L；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）^[8]将亚硝酸盐（以 N 计）列入附录生活饮用水水质参考指标，限值为 1 mg/L；《海水水质标准》（GB 3097-1997）^[9]中规定的无机氮指标为硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和氨氮浓度之和，一类、二类、三类和四类海水对无机氮（以 N 计）的标准限值分别为 0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L；《食品安全国家标准 食品中污染物限量》（GB 2762-2017）^[10]（以 NO₂⁻计）中的规定是包装饮用水（矿泉水除外）0.005 mg/L，矿泉水 0.1 mg/L；《饮用天然矿泉水》（GB 8537-2008）^[11]（以 NO₂⁻计）（已作废）限值是 0.1 mg/L；《瓶装饮用纯净水》（GB 17323-1998）（以 NO₂⁻计）^[12]和《瓶（桶）装饮用纯净水卫生标准》（GB 17324-2003）^[13]（已作废）的限值是 0.002 mg/L。此外，在地方标准中，上海市《生活饮用水水质标准》（DB31/T 1091-2018）^[86]规定亚硝酸盐氮的限值是 0.15 mg/L，最新发布的深圳市《生活饮用水水质标准》（DB4403/T 60-2020）^[87]中规定亚硝酸盐（以 N 计）的限值分别是 0.1 mg/L。相关质量标准限值汇总见表 1。

由于亚硝酸盐在环境中的不稳定性，在环境中主要作为氮元素循环的中间产物，暂时未见国家、行业或地方污水排放标准中对亚硝酸盐有控制要求，对氮元素的控制主要通过氨氮和总氮进行。

表 1 我国水质标准中亚硝酸盐的浓度限值

水质标准	限值 (mg/L)				
	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）（以 N 计）	≤ 0.01	≤ 0.10	≤ 1.0	≤ 4.8	> 4.8
《生活饮用水卫生标准》（GB 5750-2022）（参考指标，亚硝酸盐（以 N 计））	1				
《食品安全国家标准 食品中污染物限量》（GB 2762-2017）（以 NO ₂ ⁻ 计）	包装饮用水（矿泉水除外）0.005 矿泉水 0.1				

水质标准	限值 (mg/L)			
*《饮用天然矿泉水》(GB 8537-2008) (以 NO ₂ ⁻ 计)	0.1			
《瓶装饮用纯净水》(GB 17323-1998) (以 NO ₂ ⁻ 计)	0.002			
*《瓶(桶)装饮用纯净水卫生标准》(GB 17324-2003) (以 NO ₂ ⁻ 计)	0.002			
《海水水质标准》(GB 3097-1997) (无机氮, 即硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和氨氮的总和, 以 N 计)	一类	二类	三类	四类
	0.20	0.30	0.40	0.50
上海市《生活饮用水水质标准》(DB31/T 1091-2018), 亚硝酸盐氮	0.15			
深圳市《生活饮用水水质标准》(DB4403/T 60-2020) (以 N 计)	0.1			
* 已作废。				

2.2.2 生态环境管理重点工作涉及的亚硝酸盐氮监测要求

在环境监测工作中,亚硝酸盐是水质监测特别是高盐度水质监测中一项重要指标,目前国家环境监测网入海控制断面、三峡库区水华预警监测、典型流域环境健康地下水监测、海水水质监测及典型海洋生态系统健康状况监测中均涵盖水环境中亚硝酸盐氮项目,涉及地表水、地下水和海水等环境介质的监测^[14]。本标准的修订可满足上述工作的要求。此外,东亚酸沉降监测网的内陆水监测、渤海大气污染物的干、湿沉降监测也涉及亚硝酸盐氮项目^[14]。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

现行标准方法《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005)于2005年11月发布,2006年1月1日起实施^[15]。同时发布的还有水中氨氮、凯氏氮、硝酸盐氮、总氮和硫化物的气相分子吸收光谱法标准^[16-20]。这些标准是指导环境监测机构对水中氨氮、凯氏氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、总氮、硫化物进行测定的推荐性标准,从2006年开始使用至今已有15年。

我国生产气相分子吸收光谱仪的厂家主要有上海安杰环保科技有限公司(以下简称“安杰”)、上海北裕分析仪器股份有限公司(以下简称“北裕”)和上海森谱科技有限公司(以下简称“森谱”)等。目前安杰和北裕2家企业生产的气相分子吸收光谱仪的市场占有率较高。标准颁布实施后,我国相关生产企业和科研单位针对该方法存在的元素灯转化不方便,仪器操作需人工等问题进行了大量攻关,攻克了自动进样、在线前处理、半导体电子除湿、用新型气灯替代元素灯等系列技术难关,仪器的自动化程度提高,分析的正确度、精密度和可靠性得到改善。但现行标准(HJ/T 197-2005)中内容目前仍然沿用15年前的手动化操作流程,仪器配置条件、操作步骤等表述老化、繁琐,已不适用于目前市面上主流仪器的使用,对仪器的规范应用已不具备实际指导意义;此外,现行标准还存在样品采集和保存等内容表述不规范,干扰与消除研究不充分,质量保证与质量控制未有规定等问题,亟需修订。

2017年水利学会发布团标《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 14-2017)^[21],该标准主要依据目前气相分子吸收光谱仪的发展现状,标准中给出了气相分子吸收光谱法的方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备的设置、样品采集与保存、分析步骤、结果计算与表示、精密度和正确度、质量保证和质量控制、及注意事项等内容,可为本标准的修订提供借鉴。但该标准也存在未涵盖空心阴极灯光源的气相分子吸收仪器指

标和柠檬酸体系的相关内容、无海水采集引用标准、无海水的精密度和正确度指标等问题。HJ/T 197-2005 及 T/CHES 14-2017 的内容对照及存在的问题见表 2。

表 2 HJ/T 197-2005 及 T/CHES 14-2017 的内容对照及存在的问题

内容	HJ/T 197-2005	T/CHES 14-2017
1 范围	适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水；213.9 nm 波长，测定上限 10 mg/L，279.5 nm 波长，测定上限可达 500 mg/L	适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水；测定下限 0.012 mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 200 mg/L
2 规范性引用文件	无	未给出海水采集的引用标准
3 术语和定义	气相分子吸收光谱法定义，未给出英文名称	气相分子吸收光谱法定义，给出英文名称
4 原理	0.15 mol/L~0.3 mol/L 柠檬酸介质	3 mol/L 的盐酸介质
5 试剂	柠檬酸试剂，含除水相关试剂	盐酸试剂，明确可直接购买市售有证标准溶液作为标准贮备液
6 仪器、装置及工作条件	光源为空心阴极灯，含气液分离装置，无一般实验室常用仪器和设备	无一般实验室常用仪器和设备
7 水样的采集与保存	无样品采集的引用文件，无保存时间规定	无海水采集标准
8 干扰的消除	在柠檬酸介质中，某些能与 NO ₂ ⁻ 发生氧化、还原反应的物质，达一定量时干扰测定。当亚硝酸盐氮质量浓度为 0.2 mg/L 时，25 mg/L SO ₂ ³⁻ 、10 mg/L S ₂ O ₂ ³⁻ 、30 mg/L I ⁻ 、20 mg/L SCN ⁻ 、80 mg/L Sn ²⁺ 及 100 mg/L MnO ₄ ⁻ 不影响测定。S ²⁻ 含量高时，在气路干燥管前串接乙酸铅脱脂棉的除硫管给予消除；存在产生吸收的挥发性有机物时，在适量水样中加入活性炭搅拌吸附，30 min 后取样测定。	在盐酸介质中，能与 NO ₂ ⁻ 发生氧化、还原反应的物质易干扰测定。S ²⁻ 含量高时，在吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管给予消除；存在产生吸收的挥发性有机物时，在待测水样中加入活性炭搅拌吸附，30 min 后取样测定。
9 步骤	样品测定大部分为手工操作，仪器主要测定吸光度；校准曲线范围为 0.4 mg/L~2 mg/L，曲线最低点浓度较高。	样品测定自动化，校准曲线允许“单标准曲线”、“多标准曲线”两种方式；校准曲线范围为 0.1 mg/L~2 mg/L，曲线最低点浓度较高。
10 结果的计算	$\text{亚硝酸盐氮} = \frac{m - m_0}{V}$ 未规范有效数字位数	$\rho = \frac{y - b}{k} \times f$
11 准确度	地表水、海水和工业冷循环水	有证标准物质、地下水、地表水、废水
12 质量保证和质量控制	无	有
13 注意事项	无	有

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

经查阅近年相关文献，搜索了国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织标准（JIS）、欧盟（EN）、法国标准化协会（AFNOR）、德国国家标准（DIN）、英国国家标准（BS）等主要国家、地区及国际组织发布的现行国际标准方法，涉及亚硝酸盐的主要方法分为分光光度法、离子色谱法、流动

分析法等。

(1) 国际标准 ISO 6777-1984:Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method^[22], 规定了饮用水、原水和废水中亚硝酸盐的测定的分光光度法。当取样量为 40 ml 时, 用 40 mm 光程测定, 该方法的检出限范围为 0.001 mg/L~0.002 mg/L。法国标准 NF T90-013-1993:Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method^[23]、日本标准 JIS K0400-43-30-2000:Water quality - Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method^[24]与 ISO 6777-1984 采用相同方法原理。

(2) 国际标准 ISO 10304-1-2007:Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate^[27], 规定了用离子色谱测定亚硝酸盐的方法, 适用于饮用水、地下水、地表水、废水、渗滤液和海水中溶解溴、氯、氟、硝酸盐、亚硝酸盐、正磷酸盐和硫酸盐的离子色谱分析方法。亚硝酸盐的检出限为 0.05 mg/L。法国标准 NF T90-042-1-2009: Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate^[28]、日本标准 JIS K0400-35-40-2000: Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite , orthophosphate and sulfate in waste water^[29]与 ISO 10304-1-2007 同原理。

(3) 国际标准 ISO 13395-1996: Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection^[30], 规定了亚硝酸盐的测定方法, 对各种类型的水样(地表水、饮用水、废水)检出限为 0.01 mg/L。日本标准 JIS K0170-2-2011^[31](水质检测 流动分析法 第 2 部分: 亚硝酸盐和硝态氮)与 ISO 13395-1996 同原理。

(4) 美国标准 EPA 300.0-1993:Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography^[32], 规定了水中无机阴离子的离子色谱法, 其中亚硝酸盐的检出限为 0.36 mg/L。

(5) 美国标准 EPA 353.2-1993:Determination of nitrate-nitrite nitrogen by automated colorimetry^[33], 规定了水中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的自动比色法, 测定范围为 0.05 mg/L~10.0 mg/L。

(6) 美国标准 ASTM D4327-11:Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography^[34], 规定了水中阴离子的离子色谱法, 其中亚硝酸盐的检出限为 0.36 mg/L。

(7) 欧洲标准 EN 26777-1993:Water Quality – Determination of Nitrite – Molecular Absorption Spectrometric Method^[35], 与 ISO 6777-1984 采用相同方法原理, 规定了水中亚硝酸盐的光谱测定方法, 适用于饮用水、原水和废水, 当取样体积为 40 ml 时, 方法检出限为 0.25 mg/L。

由于本标准方法为我国自主研发的仪器分析方法, 国外尚无相同原理的方法标准。

3.2 国内相关分析方法研究

我国现行水中亚硝酸盐的相关生态环境分析方法标准主要包括《水质 无机阴离子(F

F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)^[36]、《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB 7493-87)^[37]、《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005)、《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5-2006)^[38]、《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)^[39]、《海洋监测技术规程 第1部分:海水》(HY/T 147.1-2013)^[40]、《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020)^[41]、《海洋调查规范 第4部分 海水化学要素调查》(GB/T 12763.4-2007)^[80]等标准方法或技术规范均涉及亚硝酸盐氮的分析方法。此外,其他部门发布的相关方法标准有《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T 51-2018)^[42](24.亚硝酸盐氮的测定:24.1 分光光度法、24.2 离子色谱法)、《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 14-2017)。从方法类型上,以上方法可归为光度法、离子色谱法、流动分析法和气相分子吸收光谱法。

(1) 光度法是水中亚硝酸盐测定经典方法,通常采用重氮偶联反应,生成红紫色染料,方法灵敏,选择性强。所用重氮和偶联试剂种类较多,最常用的,前者为对氨基磺酰胺和对氨基苯磺酸,后者为 *N*-(1-萘基)-乙二胺和 α -萘酚。《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB 7493-87),该方法规定了测定饮用水、地下水、地面水及废水中亚硝酸盐氮的分光光度法,当取样体积 50 ml、光程长为 10 mm 时,方法检出限为 0.003 mg/L,当取样体积 50 ml、光程长为 30 mm 时,方法检出限为 0.001 mg/L。《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5-2006)规定了适用于生活饮用水及其水源水的重氮偶合分光光度法,当取 50 ml 水样时,最低检测质量浓度为 0.001 mg/L。《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)给出适用于海水和河口水中亚硝酸盐氮的萘乙二胺分光光度法。《海洋监测技术规程 第1部分:海水》(HY/T 147.1-2013)规定了适用于河口及入海排污口水体中亚硝酸盐氮的测定的便携式光谱仪法。这些标准方法原理相似,方法经典,对实验条件要求不高,一般生态环境监测机构都具备此类方法标准的监测能力,但这些方法对于有颜色、浑浊度较高的水体必须预处理,操作相对复杂。

(2) 离子色谱法是目前国内外普遍使用的方法,也是目前环境监测机构的常用方法之一,尤其适用于相对清洁水样,干扰较少,操作简便、快速。但该方法对于有颜色、浑浊度较高的水体必须预处理,且不适用于高盐度水样。《水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016),规定该方法的适用范围为地表水、地下水、工业废水和生活污水中 8 种可溶性无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定,当进样量为 25 μl 时,亚硝酸盐方法检出限为 0.016 mg/L。

(3) 流动分析法。《海洋监测技术规程 第1部分:海水》(HY/T 147.1-2013)规定了适用于海水、河口水及入海排污口水体中亚硝酸盐氮的测定的流动分析法,方法检出限为 0.35 $\mu\text{g/L}$ 。《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020)以附录方法(《连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮》)形式给出,内容上未涉及方法的精密度和正确度等指标,方法检出限为 0.001 mg/L。流动分析法的方法原理同光度法,只是利用了连续流动/流动注射的仪器实现分析操作,操作简便、快速,适用于包括高盐度水体在内的多种类型水样。但目前缺少比较完备的方法标准,方法的普及度相对其他方法标准略有差距。

(4) 气相分子吸收光谱法是我国独立自主研发、具有自主知识产权的创新性发明。该方法操作简便、快速，方法灵敏度高，所需试剂少，且几乎无毒，不易造成二次污染，对环境友好，对复杂水样，特别是高氯离子浓度水体、色度浊度水体、重金属污染水体的检测存在优势。现行标准《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005)已发布实施 15 年有余，其不再适用于现阶段自动化程度高的新型气相分子设备，无法满足日常检测及质量控制与管理需求，本标准是对《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005)的修订。

以上各种标准方法的性能比较见表 3。

表 3 不同原理的标准方法性能比较

方法类型	气相分子吸收光谱法	离子色谱法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	便携式光谱仪法	连续流动比色法	流动分析法
方法名称	水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法	水质 无机阴离子 (F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻) 的测定 离子色谱法	水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法	《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》分光光度法	《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》分光光度法	《海洋调查规范 第 4 部分 海水化学要素调查》重氮-偶氮法	《海洋监测技术规范 第 1 部分：海水》	《近岸海域环境监测技术规范 第三部分近岸海域水质监测》附录 D. 连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮	《海洋监测技术规范 第 1 部分：海水》流动分析法
标准号	HJ/T 197-2005	HJ 84-2016	GB/T 7493-1987	GB 17378.4-2007	GB/T 57750.5-2006	GB/T 12763.4-2007	HY/T 147.1-2013	HJ 442.3-2020	HY/T 147.1-2013
方法原理	将待测成分反应转化为气体后在波长 213.9 nm 测定	离子交换色谱柱分离待测成分后测定	待测组分与 4-氨基苯磺酰胺和 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐反应生成红色染料后在波长 540 nm 测定	在酸性介质中亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应，其产物再与盐酸萘乙二胺偶合生成红色偶氮染料在波长 543 nm 测定	亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺重氮化，再与盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺发生耦合反应，生成紫红色偶氮染料，在波长 540 nm 定量	在酸性 (pH=2) 条件下，水样中的亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺进行重氮化反应，反应产物与 1-萘替乙二胺二盐酸盐作用，生成深红色偶氮染料，于 543 nm 波长处进行分光光度测定。	在酸性介质中，亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应，其产物再与盐酸萘乙二胺偶合生成红色偶氮染料，用便携式光谱仪进行测定	亚硝酸盐通过与磺胺和 (1-萘基)-乙二胺二盐酸盐发生重氮偶氮反应，生成含氮染料后在波长 540 nm 测定	在酸性介质中亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应，其产物再与盐酸萘乙二胺偶合生成红色偶氮染料后 550 nm 波长测定
适用范围	适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水	适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水	适用于饮用水、地下水、地表水和废水	适用于大洋和近岸海水、河口水中亚硝酸盐氮的测定	适用于生活饮用水及其水源水	适用于海洋调查的海水化学要素调查	适用于河口与入海排污口水体	适用于河口与近岸海水	适用于海水、河口、入海排污口
测定范围	0.003 mg/L~500 mg/L (213.9 nm)	0.016 mg/L (进样量 25 μl, 以亚硝)	0.003 mg/L~0.20 mg/L	检出限为 0.001 mg/L	取样体积为 50 ml 时, 最低检测	0.02 μmol/dm ³ ~4.0 μmol/dm ³	检出限为 5.0 μg/L	检出限为 0.001 mg/L	检出限为 0.35 μg/L

方法类型	气相分子吸收光谱法	离子色谱法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	便携式光谱仪法	连续流动比色法	流动分析法
	波长, 测定上限 10 mg/L, 279.5 nm 波长, 测定上限可达 500 mg/L)	酸根计) 不适用高浓度测定, 否则有可能损坏分离柱			浓度为 0.001 mg/L	测定下限 0.02 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (即 0.28 $\mu\text{g}/\text{L}$) (5 cm 比色皿)			
对特殊水样的要求	有颜色、浑浊度较高的水体都可以直接测定	对于有颜色、浑浊度较高的水体必须预处理; 对高盐度水样, 需串接银柱进行前处理	对于有颜色、浑浊度较高的水体必须预处理。	水体必须经 0.45 微米滤膜抽滤	对于有颜色、浑浊度较高的水体必须预处理; 需调节水样 pH	水体须经 0.45 微米滤膜抽滤	—	水体必须经 0.45 微米滤膜抽滤	—
分析速度	最快 100 s/单个样品测定	15 min~20 min/单个样品	1 h~2 h	1 h~2 h	1 h~2 h	1 h~2 h	1 h~2 h	3 min/单个样品	3 min/单个样品
仪器性价比	经济适用, 维护简单, 性价比高	经济适用, 维护简单, 性价比高	成本低	成本低	成本低	成本低	满足现场测定条件, 性价比较高	经济适用, 维护简单, 性价比高	经济适用, 维护简单, 性价比高

3.3 文献资料研究

3.3.1 气相分子吸收光谱法

气相分子吸收光谱法 (GPMAS) 最早于 1976 年由 Cresser 和 Isaacson^[43]提出, 是基于被测成分所分解成的气体对光的吸收强度与被测成分浓度的关系遵守光吸收定律这一原则来进行定量测定的方法。国外学者早期工作主要是利用现成的原子吸收分光光度计开展的, 仪器灵敏度较低, 此外, 在水质分析方面, 测定过程中分解产生的对光产生吸收的气体密度较低或分解反应速度较慢, 不能产生有效吸收, 仅限于高浓度水平的测定, 方法实用性较差^[44]。该方法在上世纪 80 年代引起了我国学者的关注, 上海宝钢集团环境监测站的臧平安对气相分子吸收光谱法 (GPMAS) 进行了深入的研究, 开发了一系列的方法和专用仪器, 形成了我国具有自主知识产权的分析方法, 提高了方法灵敏度, 使这一分析手段更加成熟^[44-47]。该分析方法于 2004 年纳入“水和废水监测分析方法”第四版的“B”类方法^[6], 2005 年 11 月纳入国家环境保护标准方法。

齐文启等^[78]对气相分子吸收光谱仪光源优化方案进行探讨, 通过使用不同的光源对线性关系、方法检出限、灵敏度、光源位置、热稳定速度、精密度等方面进行了比较, 得出结论说明, 氙灯在性能上可取代空心阴极灯, 关键是单色器的性能以及相关仪器的结构成本问题, 国内外已有相关的仪器研发和成品的推出, 特别是近年来高能量脉冲氙灯的应用极大地提高了相关光能量的强度。

王建^[79]等通过与标准方法对比, 综述十年来气相分子吸收光谱法的新进展, 包括仪器装置、样品前处理、方法优化、新方法开发等方面的研究成果和技术革新。在仪器装置方面, 由蠕动泵进样取代手工取样, 并配备有自动进样器, 蠕动泵配合自动进样器实现了全自动进样分析, 无人值守即可完成多样品测定, 准确度高并解放了实验人员的双手; 在光源及分光系统方面, 由氙灯替代空心阴极灯, 一个灯发出的连续光谱涵盖了测试所需的全部波长范围, 既免除了更换光源的麻烦, 又降低了仪器使用成本。与标准方法相比, 新型仪器实现自动分光、自动调节增益, 大大减少了仪器的运维成本, 简便快捷, 操作简单。因为取样方式的局限性, 标准方法中采用的是分离两段式气液分离器, 如今仪器中采用的是一体式砂芯气液分离器, 纯净载气由分离器底端进入, 经过砂芯分化为细密气泡, 促进了反应液充分混合, 提高了化学反应速率。另外, 新型气液分离器采用双进样口, 避免试剂与样品在管路中交叉污染。新型仪器采用冷凝除水的方式, 有效除去待测气体中的水分。待测气体经由制冷片进入光吸收池, 通过精准控制制冷片温度, 经过制冷片的气态水转化为液态, 这种方式减少了更换干燥剂的烦琐操作, 降低了分析成本且更加稳定可靠。在样品前处理方面, 仪器内置了恒温加热系统, 在进样的同时完成反应液体的加热, 不再需要外置恒温水浴加热器。

代阿芳^[80]等对气相分子吸收光谱法测定地下水中亚硝酸盐氮、氨氮、硝酸盐氮进行了研究, 通过实验结果表明, 测定亚硝酸盐氮时, 氨氮、硝酸盐氮无干扰; 亚硝酸盐氮对测定氨氮和硝酸盐氮产生干扰, 可分别采用分段法和加入 2 滴 10% 氨基磺酸溶液的方法消除干扰。

赵云^[81]采用气相分子吸收光谱法和离子色谱法对地表水中亚硝酸盐氮含量进行了测定和比较, 2 种方法的检测结果在精密度、准确度、加标回收率等方面均无显著性差异, 测定结果具有良好的一致性。

叶敏强等^[82]对气相分子吸收光谱法测定海水中的硝酸盐氮进行了研究, 结果表明方法在

低浓度（0.00 mg/L~0.50 mg/L）和高浓度（0.00 mg/L~2.00 mg/L）范围内均具有良好的线性，线性相关系数 R^2 均 ≥ 0.9997 ，检出限为 0.003 mg/L，准确度和精密度良好。使用气相分子吸收光谱法与国标法（萘乙二胺分光光度法）同时测定 22 份实际海水样品中亚硝酸盐氮，两种方法的测定结果相对偏差为 0.00%~4.90%，对 2 组测定结果进行线性拟合，相关系数 R^2 为 0.9987，说明 2 种方法具有良好的 consistency。

余海霞等^[83]对气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮浓度的不确定度来源进行分析、评估。结果表明，当水样质量浓度为 1.02 mg/L 时，考虑测定过程的标准溶液的配制、曲线拟合、仪器测量重复性等因素对测定结果造成影响，测得亚硝酸盐氮的相对合成标准不确定度为 0.03 mg/L，其中最主要的分量是由亚硝酸盐氮标准溶液引起的测量不确定度。

3.3.2 其他方法

在许多学者的文献研究中，有多种测定亚硝酸盐的方法被提出，包括格里斯试剂法、催化分光光度法、化学发光法、色谱法、电化学法、毛细管电泳法等。

（1）格里斯试剂法

格里斯法的主要原理是：在酸性条件下，亚硝酸盐和磺胺酸反应生成重氮阳离子，之后重氮阳离子和芳香胺 1-萘胺反应生成红紫色水溶性偶氮染料。一个多世纪里，这种方法都扮演着重要的角色，然而 1-萘胺这种试剂为毒性很大的强致癌试剂，并且灵敏度低，极易受其他离子影响。为了避免这些影响，科学家做了很多努力去改进和提高格里斯试剂法^[48-50]。

（2）催化分光光度法

近几年，大量检测亚硝酸盐的催化分光光度法的论文被发表。催化分光光度法是在普通分光光度法上发展起来的具有检测限低、灵敏度高等优点的分光光度法，其原理主要是基于亚硝酸盐的催化反应在一定介质中使用合适的氧化剂对一些指示剂或者有色染料的氧化作用。在多数情况下会使用下列指示剂或有色染料：取代吩噻嗪衍生物、三芳基甲烷碱性染料、三芳基甲烷酸性染料、偶氮染料、醌亚胺染料。反应中所用氧化剂主要包括：溴酸钾，氯酸钾，高锰酸钾和过氧化氢，其中最常用的是溴酸钾。催化分光光度法已经被广泛用于食品、水质和生物样品中的亚硝酸盐检测。然而，这些方法大多耗时长且易受一些离子的影响^[51]。并且这些方法中测定亚硝酸盐的反应需要严格控制反应条件，例如：酸度、温度和试剂剂量。

（3）化学发光法

化学发光法被称为强大的分析技术，具有简单，线性范围广，成本低，安全可靠和排放率可控等众多优点。因为这些优点，在近几年化学发光法被广泛地应用于亚硝酸盐的测定^[52,53]。化学发光法分为气相化学发光法和发光氮化学发光法。据报道，亚硝酸盐氮首先被还原成氮氧化物，被检测后与臭氧反应，由上述反应得到的化学发光强度在一定范围内正比于亚硝酸盐的浓度。这种分析方法第一次是应用于海水分析。化学发光法通常被描述为暗场技术，因为没有光源会降低背景噪声并提高检测限度。所有这些优点使得这种方法已经方便地用于测定食物样品中许多无机和有机化合物。然而，化学发光法的发光强度很容易受环境因素的影响而且稳定性和再现性差。除此之外，利用这种方法检测亚硝酸盐能用的试剂也非常有限。

（4）色谱法

现有的文献表明，大多数的色谱法已经用于亚硝酸盐氮的测定。离子色谱法和高效液相色谱法这 2 种方法应用比较广泛，直接的样品分析也可以通过这 2 种方法实现^[54-56]。但是气

相色谱法需要对目标物种进行化学改性, 以达到一个可测量的实体。气相色谱-质谱联用技术通常被用来在生物样品中确定亚硝酸盐, 因为它具有很强的选择性和敏感性, 特别是在负离子电子捕获模式下。

研究发现, 高效液相色谱法利用紫外吸收可在 210 nm~220 nm 范围内检测出亚硝酸盐。然而, 亚硝酸盐的大多数分析方法都需要一个衍生化过程, 其中亚硝酸盐会转化为能吸收特定波长的光或高荧光的产品^[57], 并且分离效果不如离子色谱法。离子色谱法作为一种新型的液相色谱分析法从上世纪 70 年代中期发展起来后, 不仅用于测定水中亚硝酸盐氮, 还可以根据不同的目的, 同时定量测定多种阴离子的含量。色谱法检测亚硝酸盐氮, 虽然结果准确, 但是测试速度一般, 只有在大批量的样品测试中才能体现其优势, 而且不适用于高氯水体。

(5) 电化学法

电化学法被认为是分析化学中一个重要的部分, 可以用离子选择电极法来测定水中亚硝酸盐含量。通过简单的电位测量, 从而测出溶液中其中一种离子的活度, 因为其电化学设备简单、轻便、易携带而且能够快速连续测量, 所以广受青睐^[58]。但是, 由于其电极极易受其他物质的影响使其灵敏度和精确度降低。

(6) 毛细管电泳法

毛细管电泳法^[59,60]是一种通用的分析阳离子、阴离子和中性化合物的技术。与其他分析技术相比, 它具有一些优势, 例如高分离效率、短时间运行、小注入量、样品量少以及可以对各种阴离子进行同时分析。但是这种方法仍有一些不足, 最主要的缺点是毛细管柱的容量有限。由于毛细管的直径小和光程短, 紫外线检测器的灵敏度很低。一些蛋白质的材料容易被吸附在毛细管壁上, 这将干扰分析信号或损坏实际设备。因此, 许多准备或者分离阶段通常要求移除这些材料。

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

(1) 2001 年, Kazemzadeh A 和 Ensafi A A^[61]将流动注射系统的注入样品分成两流, 其中一流将硝酸盐还原成亚硝酸盐, 以此达到连续测量的目的。

(2) 2003 年, Fukushi K 和 Nakayama Y^[62]等人通过改进背景电解质的方法进一步降低了海水中硝酸盐和亚硝酸盐的检测限。

(3) 2004 年, Yue X F 和 Zhang Z Q^[63]等人采用了一种在样品池中加入还原柱的方法, 使流动注射系统产生一个带有肩部的信号, 这种方法每小时可分析多达 32 个样品, 其相对标准偏差小于 2%。

(4) 2006 年, Zuo Y 和 Wang C^[64]等人建立了一种简便准确的反相离子对高效液相色谱法同时测定大气和湖泊水体中亚硝酸盐和硝酸盐的方法。

(5) 2009 年, Zhang M 和 Yuan D^[65]等人通过建立结合在线固相萃取与波导毛细管池分光光度检测的流动系统, 实现了在纳摩尔水平同时测定海水表面的硝酸盐和亚硝酸盐。

(6) 2010 年, Drolc A 和 Vrtovsek J^[66]设计了在线光谱传感器, 通过建立参考物质的标准曲线, 再进行采样存储的方法实现对来源不同的城市污水的检测。

(7) 2010 年, 夏明^[67]利用吸光度的加和性原理通过实验求出 K 系数, 研究了双波长 K 系数-紫外分光光度法检测水中硝酸盐和亚硝酸盐的可行性, 但这种方法只适用于清洁水样

或经过处理的水样。

(8) 2011年, 冯伟科和熊珺^[68]等人对准备的牛奶样品进行萃取并离心, 上清液经萃取、净化后, 利用阴离子色谱柱分离、检测, 实现了对牛奶及牛奶制品中硝酸盐和亚硝酸盐的同时测定。

(9) 2013年, Yaqoob M 和 Nabi A^[69]等人提出了一种基于格里斯反应和镉柱还原的流动注射分光光度法检测硝酸盐和亚硝酸盐的方法, 这种方法应用于天然水体(雨水、淡水和河口水体)检测结果较理想。

(10) 2013年, Sichao F 和 Min Z^[70]等人采用反相流动注射分析加上一个长程液体波导毛细管对海水中的亚硝酸盐和硝酸盐进行同时测定。

(11) 2014年, Brandao G C 和 Matos G D^[71]等人采用高分辨率连续电光源分子吸收光谱法测定地下水中的亚硝酸盐和硝酸盐。

(12) 2015年, 朱敬萍和胡红美^[72]等人利用 AA3 连续流动注射法, 通过对实验条件进行优化得到了与分光光度法测定结果保持一致的最佳的测定海水中硝酸盐和亚硝酸盐的实验方案。

(13) 2015年, Shariati-Rad M 和 Irandoust M^[73]等人基于在浓硫酸环境下使硝酸盐或亚硝酸盐和 2,4-二甲苯酚反应, 提出利用偏最小二乘法同时测定混合物中硝酸盐和亚硝酸盐的方法。

(14) 2015年, Jorge Luis Oliveira Santos 和 Oldair D Leite^[74]等人利用数字图像在流动分析中的应用检测天然水中亚硝酸盐和硝酸盐。

(15) 2017年, 尹力和叶翠红^[75]等人通过研究短硝化过程中紫外光谱预测反应出水中二者含量的可行性, 利用间隔偏最小二乘法建立了分析硝酸盐和亚硝酸盐的定量分析模型。

以上方法在水中亚硝酸盐氮的检测中都有一定应用, 但或多或少都有前处理繁杂、技术尚未普及或适用范围窄等问题。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规(2020)4号)、《标准编写规则 第4部分: 试验方法标准》(GB/T 20001.4-2015)^[76]及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[77]的要求, 参考国内同行业已使用的较成熟的参考文献, 进行修订。标准修订的基本原则如下:

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

本标准的技术性能指标基本满足《地下水质量标准》(GB 14848-2017)及国家生态环境监测工作中涉及亚硝酸盐指标的监测要求。《地下水质量标准》(GB 14848-2017)的Ⅰ类水限值为 0.01 mg/L, 略低于本标准的定量下限(0.012 mg/L), 如需要地下水Ⅰ类水样的定量分析建议采用《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)(需增大进样量)或《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB 7497-87)(使用 30 mm 比色皿)。

(2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。

采用有证标准物质、实际样品对本标准方法进行验证。选取 6 家以上通过资质认定或实验室认可的实验室进行方法验证, 以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

(3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

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

4.2 标准制修订的技术路线

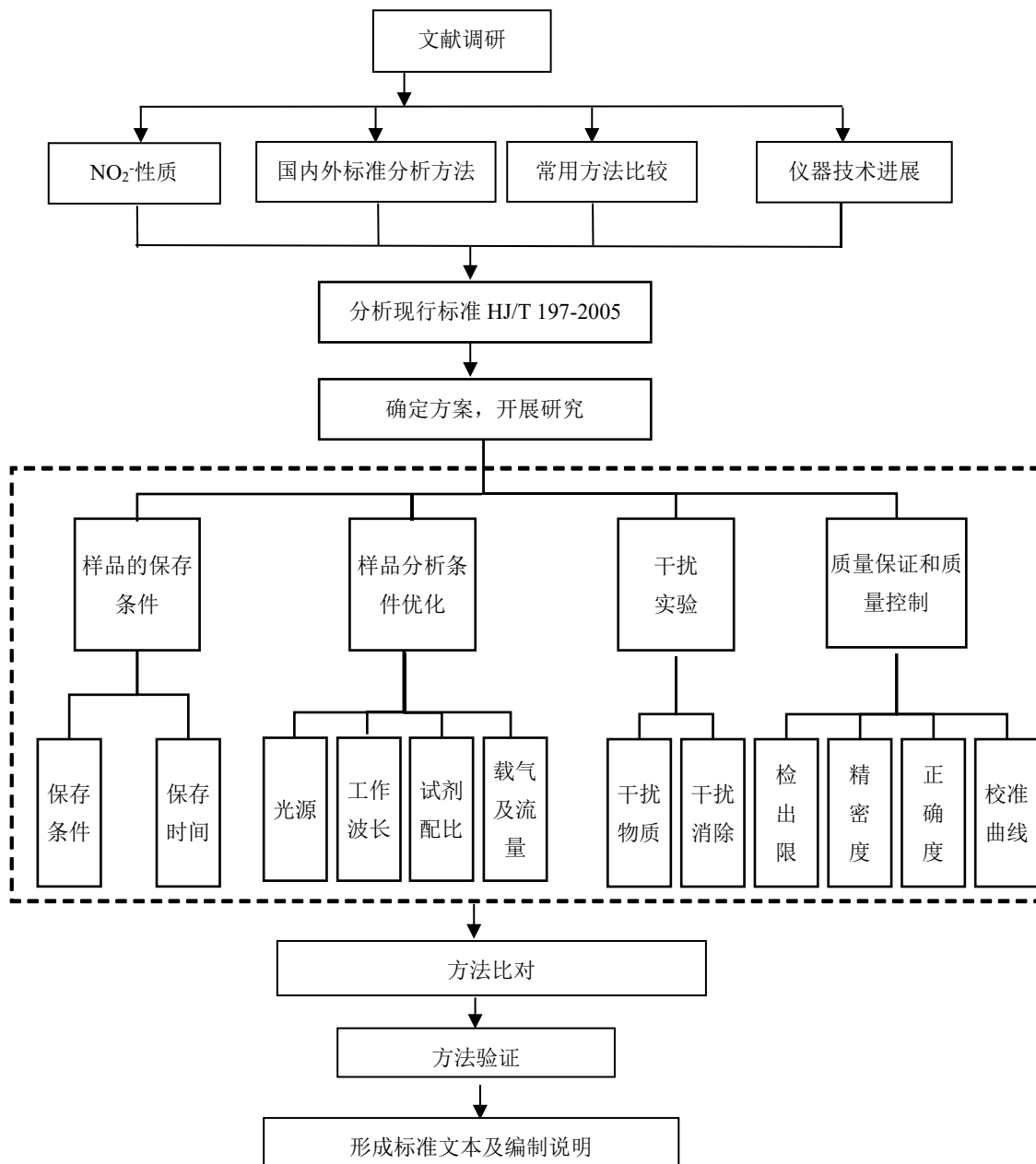


图 3 标准制修订技术路线

本标准的制定工作将依据《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求开展。首先对国内外的分析方法进行调研, 确定本标准需要修订的内容, 然后将通过一系列实验建立完善样品

采集与保存方法、样品分析条件，考察化合物的干扰情况、不同原理方法之间的比对情况，完成特性指标参数优化及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。技术路线见图3。

5 方法研究报告

5.1 增删条款及说明

本次标准修订增删条款及增删内容说明见表4。

表4 标准条款增删及内容说明

内容	类型	原标准	修订后标准	依据
1 适用范围	修订	条款名称为“范围”，包括“生活饮用水”，给出了测定上限。	条款名称为“适用范围”，删除“生活饮用水”，删除测定上限。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，生活饮用水源于地表水或地下水，在生态环境标准中不单列；选择其他波长，可以测定高浓度样品，且目前仪器多具有自动稀释功能，故未规定测定上限。
2 规范性引用文件	新增	无	给出了规范性引用文件。	标准文本中地表水、地下水、海水和污水采集部分引用 GB 17378.3、HJ 91.2 等标准，故增加此条款。
3 术语和定义	修订	给出了“气相分子吸收光谱法”的定义。	无	气相分子吸收光谱目前已比较普及，非必需的定义，故删除。
4 方法原理	修订	条款名称为“原理”，规定是“0.15~0.3 mol/L 柠檬酸介质”。	条款名称为“方法原理”，增加“盐酸”酸性介质内容。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据实验结果及当前市场主流仪器设置修改原理表述。
5 试剂和材料	修订	条款名称为“试剂”，包括除水试剂“无水高氯酸镁”、干扰去除试剂“细颗粒状活性炭”等。	条款名称为“试剂和材料”，删除除水试剂、活性炭，增加载液、载气等内容。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据研究结果及目前主流仪器的仪器配置，规范试剂和材料要求。
6 仪器和设备	修订	条款名称为“仪器、装置及工作条件”，仪器及装置包括气液分离装置、手动进样设备。	条款名称为“仪器和设备”，删除气液分离装置、手动进样设备。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据主流仪器设备情况规范仪器和设备要求。
7 样品	修订	条款名称为“水样的采集与保存”，无样品采集操作的明确规定，无样品保存时间。	条款名称为“样品”，增加样品采集按“HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、GB 17378.3 和 HJ 442.3”相关标准执行，明确样品保存时间。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据实验研究结果，并参考现行其他标准规定样品采集及保存时间。
8 干扰和消除	修订	条款名称为“干扰的消除”，采用“气路干燥管前串接乙酸铅脱脂棉的除硫管”消除硫化物的干扰；采用“加入活性炭搅拌吸附30 min”消除挥发性有机物的干扰。	条款名称为“干扰和消除”，硫化物的干扰“采用在吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管、加入盐酸（pH<2）氮气吹扫 0.5 min 或加入乙酸锌、氢氧化钠絮凝沉淀后离心 3 种方式中任一方式来消除；高浓度挥发性有机物对测定结果产生正干扰，可采用氮气吹扫 0.5 min 后测定。”	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据实验研究结果优化本条款内容。

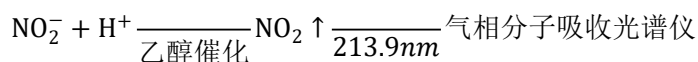
9 分析步骤	修订	条款名称为“步骤”，主要采用手工操作。	条款名称为“分析步骤”，降低曲线最低点浓度，更新仪器参数，采用手工、自动2种绘制曲线方式。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，参考 T/CHES 14-2017，根据研究结果兼顾主流仪器设备，更新仪器参数和优化操作步骤。
10 结果计算与表示	修订	条款名称为“结果的计算”，计算公式为 $\text{亚硝酸盐氮} = \frac{m - m_0}{V}$ ，无结果表示。	条款名称为“结果计算与表示”，计算公式修订为 $\rho = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times D$ ，增加结果表示。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，原标准计算公式未体现计算过程，故修改完善公式，并规范有效数字位数。
11 准确度	修订	条款名称为“精密度和准确度”，精密度和准确度数据概括表述。	条款名称为“准确度”，根据水样类型分别给出精密度和正确度数据。	根据 HJ 168-2020 规定修改条款名称，根据有证标准物质、地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水的验证数据统计计算精密度和正确度。
12 质量保证和质量控制	新增	无	包括空白试验、校准、精密度控制和正确度控制。	根据 HJ 168-2020 规定增加本条款，根据验证数据确定质控指标。
13 注意事项	新增	无	提示“气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。” “实验室环境应清洁，避免挥发性有机化合物对测试的干扰。”	参考 T/CHES 14-2017 补充注意事项。

5.2 方法研究的目标

原标准适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水和中亚硝酸盐氮的测定。“饮用水”的范围比较宽，涉及的亚硝酸盐指标多以 NO_2^- 计，需要折算；本标准的检出限可以满足一般生活饮用水的要求，但不能满足饮用纯净水的标准限值要求。根据生态环境保护领域的监管范围及水质类型分类，确定本标准的适用范围为地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中亚硝酸盐氮的测定。本标准的技术性能指标基本满足《地下水质量标准》（GB 14848-2017）及国家生态环境监测工作中涉及亚硝酸盐指标的监测要求。

5.3 方法原理

酸性介质（柠檬酸或盐酸）中，水样中亚硝酸盐氮在无水乙醇催化作用下，瞬间转化成二氧化氮气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与亚硝酸盐氮浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律：



5.4 干扰和消除

5.4.1 概述

根据水样来源及水样加标回收率低可以判断实际水样可能存在潜在干扰。原标准中“干扰的消除”表述为：“在柠檬酸介质中，某些能与 NO_2^- 发生氧化、还原反应的物质，达一定量时干扰测定。当亚硝酸盐氮浓度为 0.2 mg/L 时，25 mg/L SO_3^{2+} 、10 mg/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、30 mg/L I^- 、20 mg/L SCN^- 、80 mg/L Sn^{2+} 及 100 mg/L MnO_4^- 不影响测定。 S^{2-} 含量高时，在气路干燥管前串接乙酸铅脱脂棉的除硫管给予消除；存在产生吸收的挥发性有机物时，在

适量水样中加入活性炭搅拌吸附, 30 min 后取样测定。” T/CHES 16-2017 中“干扰和消除”表述为: “在盐酸介质中, 能与 NO_2^- 发生氧化、还原反应的物质易干扰测定。 S^{2-} 含量高时, 在吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管给予消除; 存在产生吸收的挥发性有机物时, 在待测水样中加入活性炭搅拌吸附, 30 min 后取样测定。” 《水和废水监测分析方法》(第四版增补版): “在含有 0.2 μg 亚硝酸盐氮的 5 ml 0.2 mol/L 柠檬酸介质中, 分别加入 10 00 μg K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^+ 、 Cd^+ 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} , 500 μg As^{3+} 、 Hg^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 及大量的 NO_3^- , 和分别加入 500 μg MnO_4^- 、 IO_3^- 及 10 μg S^{2-} , 均不干扰测定。水样的颜色及小于 100 的混浊度不影响测定。水样中含挥发性产生吸收的有机物时, 在水样中加入适量细颗粒的活性炭, 搅拌吸附约 30 min, 然后吸取上清液进行测定, 可消除干扰。” 综上, 以上方法提到气相分子吸收光谱法测定亚硝酸盐氮的干扰可分为 2 类: 一类是具有氧化或还原性的物质, 这些干扰物质影响的是体系的氧化还原平衡, 但考虑到氧化还原物质为水样体系中共存物质, 影响的是平衡体系, 不对气相分子吸收反应本身造成干扰, 由于亚硝酸盐非常不稳定, 易发生转化, 因此要求尽快测定, 测定的是当前准平衡体系下的亚硝酸盐的浓度, 此类氧化、还原性物质不作为干扰考虑; 另一类是在反应体系下可生成在测定波长下有气相吸收的物质, 如硫化氢、产生吸收的挥发性有机物(VOCs), 可能会引入测定干扰, 因此标准编制组主要针对 S^{2-} 和 VOCs 的干扰和消除开展研究。干扰的判定标准是参照 HJ 84-2016、T/CHES 16-2017 中对测定值误差的要求, 超过 $\pm 10\%$, 即认为有干扰, 干扰消除的手段应易于操作。

原标准中针对硫化物的干扰, 采用“吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管”, 吸光管为仪器内置, 内部空间难以再放置除硫管, 且重新连接管路, 也容易对气路的气密性造成影响, 不易实现; 如仪器出厂时已在内部连接好除硫管, 应该可以达到良好的除硫效果, 但需注意若分析硫化物, 则须在管路中去掉除硫管。原标准中针对 VOCs 的干扰, “在待测水样中加入活性炭搅拌吸附 30 min”, 标准编制组发现在实际水样中加入活性炭对亚硝酸盐氮浓度也会降低, 且各类活性炭的吸附性能并不统一。根据硫化物的化学性质, 探讨氮吹法或絮凝沉淀离心法去除硫化物干扰; 针对 VOCs 的挥发性, 考虑氮吹法去除干扰。

5.4.2 pH 值对亚硝酸盐氮测定结果的影响

针对 pH 值是否会对亚硝酸盐氮有影响开展实验。首先, 用自动电位滴定仪测定 50 ml 超纯水的 pH 值, 在自动电位滴定仪分别设定 pH 值为 1、2、3、5、7、9、11、12、14, 分别由自动电位滴定仪通过自动加盐酸 (2.0 mol/L 或 5 mol/L) 或氢氧化钠 (0.10 mol/L 或 1.5 mol/L) 溶液, 确定盐酸或氢氧化钠溶液加入量。根据酸、碱加入量配制 pH 值分别为 1、2、3、5、7、9、11、12、14 的含亚硝酸盐氮加标浓度 0.2 mg/L 的空白加标样品, 再由气相分子吸收光谱仪分别测定亚硝酸盐氮浓度, 测定结果见表 5。可见, 在不同的 pH 值下测定加标样品水样, 亚硝酸盐氮的测定结果偏差不大。结果与文献^[92]报道结果一致。说明在无其他物质作用下, 采用气相分子吸收光谱法测定, pH 值对亚硝酸盐氮结果无影响。

表 5 亚硝酸盐氮浓度随 pH 值改变的变化情况

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	pH 值	亚硝酸盐氮测定结果 (mg/L)	回收率 (%)
0.2	1	0.174	87.2
0.2	2	0.185	92.4

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	pH 值	亚硝酸盐氮测定结果 (mg/L)	回收率 (%)
0.2	3	0.185	92.2
0.2	5	0.184	92.0
0.2	7	0.186	93.2
0.2	9	0.180	89.8
0.2	11	0.186	92.8
0.2	12	0.186	93.2
0.2	14	0.182	91.0

5.4.3 S²⁻对亚硝酸盐氮测定结果的影响

分别移取一定体积的 S²⁻贮备液 (100 mg/L)，配制含不同浓度 (0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L) S²⁻的亚硝酸盐氮溶液 (0.2 mg/L)，进行上机测试。结果显示，S²⁻对亚硝酸盐氮的测定产生明显的正干扰，亚硝酸盐氮测定浓度随着 S²⁻浓度的升高而增加 (见图 4)。由于 S²⁻遇酸可生成硫化氢，硫化氢在 213.9 nm 处有较强吸收，干扰亚硝酸盐氮的测定。

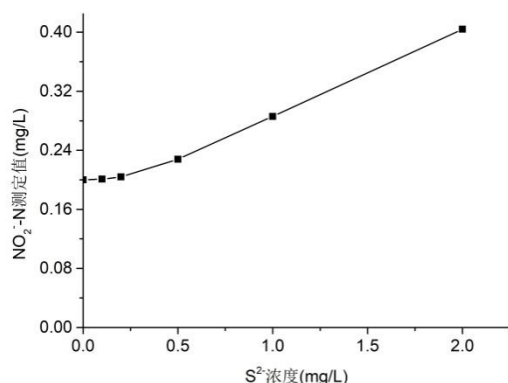


图 4 S²⁻对亚硝酸盐氮测定结果的影响

分别进行 (1) 同一质量浓度的 S²⁻ (2.00 mg/L) 对不同质量浓度的亚硝酸盐氮溶液 (0.000 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.800 mg/L、1.00 mg/L)、(2) 不同质量浓度的 S²⁻ (0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L) 对同一质量浓度亚硝酸盐氮溶液 (0.200 mg/L) 的干扰和消除实验，按照仪器工作条件进行测试。在 S²⁻与亚硝酸盐氮的不同浓度比值下，计算亚硝酸盐氮测定值的相对偏差 (|实测值-加标值|/加标值×100%)，结果见表 6。参照 T/CHES 14-2017^[21]、HJ 84-2016^[36]中对亚硝酸盐氮测定值误差的要求，以±10%为判定标准，当测定结果相对偏差大于 10%时，即说明干扰物质对亚硝酸盐氮的测定结果有影响；当测定结果相对偏差小于等于 10%时，说明干扰物质对亚硝酸盐氮的测定结果无影响。可见 S²⁻与亚硝酸盐氮的浓度比大于 2.5 时，S²⁻对亚硝酸盐氮测定有干扰。

表 6 S²⁻对亚硝酸盐氮测定结果的影响

S ²⁻ 浓度 (mg/L)	亚硝酸盐氮浓度 (mg/L)	S ²⁻ 与亚硝酸盐氮的浓度比	亚硝酸盐氮测定值 (mg/L)	相对偏差 (%)
0.000	0.200	/	0.200	0.0
0.100	0.200	0.5	0.201	0.5
0.200	0.200	1	0.204	2.0
0.500	0.200	2.5	0.228	14
1.00	0.200	5	0.286	43
2.00	0.200	10	0.412	108
2.00	0.800	2.5	0.826	3.2
2.00	0.400	5	0.559	39.8
2.00	0.100	20	0.348	248
2.00	0.050	40	0.313	526

5.4.4 S²⁻干扰消除

5.4.4.1 加酸氮吹法

配制 0.2 mg/L 的亚硝酸盐氮溶液，分 2 组分装在 50 ml 试管中，一组不加酸，一组加 4~5 滴盐酸（5 mol/L），使 pH<2，分别在 0.5 L/min 流速下，考察不同吹扫时间（0 min、0.5 min、1 min、2 min、5 min）亚硝酸盐氮的浓度变化，实验数据见图 5 和表 7。结果显示，在未加酸的情况下，吹扫 5 min，亚硝酸盐氮的浓度没有明显降低；加酸条件下，氮气吹扫 5 min，亚硝酸盐氮浓度降低超过 10%，这可能是由于亚硝酸盐不稳定，发生转化而损失。因此考虑氮气吹扫时间宜控制在 2 min 内。

表 7 亚硝酸盐氮浓度随吹扫时间的变化情况

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	吹扫时间 (min)	亚硝酸盐氮实测浓度 (mg/L)	
		未加酸	加酸
0.2	0	0.182	0.188
0.2	0.5	0.182	0.177
0.2	1	0.188	0.177
0.2	2	0.187	0.184
0.2	5	0.194	0.163

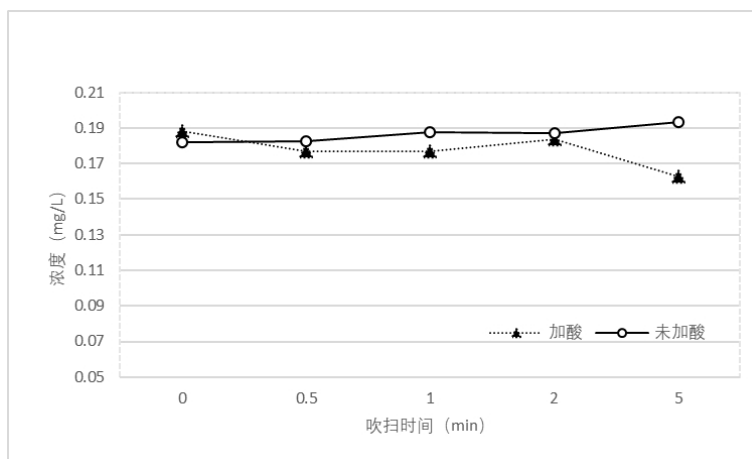


图5 吹扫时间对亚硝酸盐氮测定结果的影响

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)硫化物的一级、二级达标浓度均为 1 mg/L, 具有典型性, 而一般地表水(包括海水)中硫化物含量远低于 1 mg/L。故选取硫化物的浓度为 1 mg/L 开展干扰消除实验。参考标准 HJ 1226-2021^[93]、HJ 503-2009^[94]配制 5 个含有 S²⁻浓度为 1.0 mg/L 的 0.2 mg/L 亚硝酸盐氮水样, 加入盐酸使 pH<2, 准确量取 50 ml 上述水样放入试管中, 用流量为 0.5 L/min 氮气分别吹扫不同时间(0 min、0.5 min、1 min、2 min), 结果显示, 当吹扫 0.5 min 时, 硫化物的影响显著降低, 亚硝酸盐氮浓度的相对偏差小于 10%, 见表 8。适当延长吹扫时间, 硫化物浓度大幅降低, 但随着吹扫时间的延长, 亚硝酸盐氮含量会有所降低。

表 8 加酸氮吹去除硫化物干扰实验结果

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	硫化物加标浓度 (mg/L)	吹扫时间 (min)	气相分子吸收光谱法测定亚硝酸盐氮浓度 (mg/L)	光度法测定硫化物浓度 (mg/L)
0.2	1.0	0	0.245	0.594
0.2	1.0	0.5	0.195	0.211
0.2	1.0	1	0.179	0.093
0.2	1.0	2	0.170	0.011

分别配制高(1.00 mg/L)、低(0.02 mg/L)浓度的亚硝酸盐氮溶液, 加酸(pH<2)后吹扫 0.5 min 采用气相分子吸收法测定亚硝酸盐氮的浓度变化为可接受水平, 见表 9。说明采用加酸吹扫 0.5 min 的方法对高低浓度的亚硝酸盐氮测定无影响。

表 9 高、低浓度亚硝酸盐氮吹扫实验结果

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	气相分子吸收法测定结果 (mg/L)	吹扫时间 (min)	回收率 (%)
0.02	0.018	0.5	88.0
1.00	0.963	0.5	96.3

取约 50 ml 水产品加工水样(废水)和地表水样品(原样均未检出亚硝酸盐氮和硫化物), 分别配制亚硝酸盐氮(0.2 mg/L)加标样品, 亚硝酸盐氮和硫化物(浓度分别为 0.2 mg/L 和 1.0 mg/L)加标样品。采用气相分子吸收光谱法测定, 比较加酸氮吹法对实际水样测定结果

的影响，结果见表 10。结果可见，采用加酸氮吹 0.5 min 的方法基本消除了硫化物的干扰。

表 10 实际水样加标后加酸氮吹去除硫化物干扰效果

样品类别	亚硝酸盐氮测定结果 (mg/L)		
	亚硝酸盐氮 0.2 mg/L 加标	亚硝酸盐氮 0.2 mg/L 和硫化物 1.0 mg/L 加标, 未吹扫	亚硝酸盐氮 0.2 mg/L 和硫化物 1.0 mg/L 加标, 加酸氮吹 30 s
水产品加工废水	0.208	0.271	0.193
地表水	0.194	0.259	0.181

5.4.4.2 絮凝离心分离法

配制 4 个 0.2 mg/L 亚硝酸盐氮水样，分别加入 0.2 ml 乙酸锌 (50 g/L)、0.1 ml 氢氧化钠 (40 g/L)，摇匀后离心 (转速 10000 r/min)，离心时间分别为 1 min、2 min、5 min、10 min。其加标回收率偏差均小于 10%，见表 11。可以看出离心时间的结果相差不大。考虑到实际水样的复杂性不同，建议离心 2 min。

表 11 离心时间对亚硝酸盐氮测定结果的影响

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	硫化物加标浓度 (mg/L)	离心时间 (min)	亚硝酸盐氮测定结果 (mg/L)	回收率 (%)
0.2	1.0	1	0.192	95.8
0.2	1.0	2	0.195	97.4
0.2	1.0	5	0.199	99.4
0.2	1.0	10	0.217	108

取约 50 ml 水产品加工水样 (废水) 和地表水样品 (原样均未检出亚硝酸盐氮和硫化物)，分别配制亚硝酸盐氮 (0.2 mg/L) 加标样品，亚硝酸盐氮和硫化物 (浓度分别为 0.2 mg/L 和 1.0 mg/L) 加标样品，各加入 0.2 ml 乙酸锌 (50 g/L)、0.1 ml 氢氧化钠 (40 g/L)，所有样品均加入 0.5 ml 盐酸 (2 mol/L)。采用气相分子吸收法测定，比较絮凝离心的方法对实际水样测定结果的影响，见表 12。结果可见，采用絮凝离心的方法基本消除了硫化物的干扰。

表 12 实际水样加标后絮凝离心去除硫化物干扰效果

样品类别	亚硝酸盐氮测定结果 (mg/L)		
	亚硝酸盐氮 0.2 mg/L 加标	亚硝酸盐氮 0.2 mg/L 和硫化物 1.0 mg/L 加标, 未絮凝离心	亚硝酸盐氮 0.2 mg/L 和硫化物 1.0 mg/L 加标, 絮凝离心 2 min
水产品加工废水	0.208	0.271	0.193
地表水	0.194	0.259	0.187

5.4.5 VOCs 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

分别移取一定体积的 VOCs 贮备液 (57 种, 1000 mg/L)，配制含不同浓度 (0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L) VOCs 的亚硝酸盐氮溶液 (0.2 mg/L)，进行上机测试。结果显示，VOCs 对亚硝酸盐氮的测定产生明显的正干扰，亚硝酸盐氮浓度随着 VOCs 浓度的升高而增加 (见图 6)。这可能是由于测试过程中的 VOCs 气体在测定波长下

产生吸收。

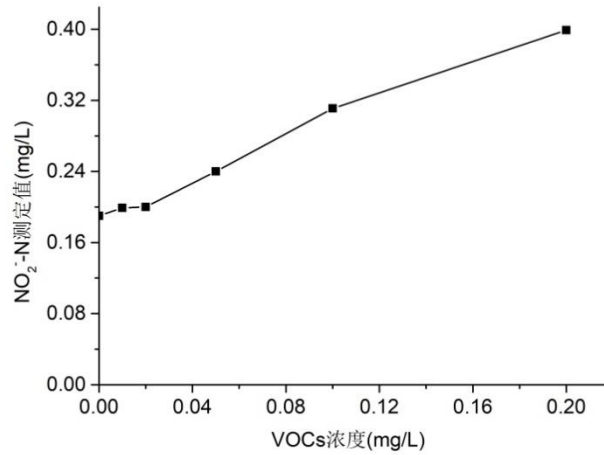


图 6 VOCs 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

分别进行（1）同一质量浓度的 VOCs（0.20 mg/L）对不同质量浓度的亚硝酸盐氮溶液（0.000 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.800 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L）、（2）不同质量浓度的 VOCs（0.00 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L）对同一质量浓度亚硝酸盐氮溶液（0.200 mg/L）的干扰和消除实验，按照仪器工作条件进行测试。在 VOCs 与亚硝酸盐氮的不同浓度比值下，计算亚硝酸盐氮测定值的相对偏差（|实测值-加标值|/加标值×100%），结果见表 13。同样以±10%为判定标准，可见 VOCs 与亚硝酸盐氮的浓度比大于 0.1 时，VOCs 对亚硝酸盐氮测定有干扰。

表 13 VOCs 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

VOCs 浓度 (mg/L)	亚硝酸盐氮浓度 (mg/L)	VOCs 与亚硝酸盐氮的浓度比	亚硝酸盐氮测定值 (mg/L)	相对偏差 (%)
0.000	0.200	/	0.190	-5.0
0.010	0.200	0.05	0.199	-0.5
0.020	0.200	0.1	0.200	0.0
0.050	0.200	0.25	0.240	20
0.100	0.200	0.5	0.311	55.5
0.200	0.200	1	0.437	118
0.200	0.050	4	0.337	574
0.200	0.100	2	0.357	257
0.200	0.400	0.5	0.680	70
0.200	0.800	0.25	1.11	39
0.200	1.00	0.2	1.23	23
0.200	2.00	0.1	2.20	10

5.4.6 VOCs 干扰消除

配制 5 个含有 VOCs (0.1 mg/L)、亚硝酸盐氮 (0.2 mg/L) 水样, 取 50 ml 放入试管中, 用流量为 0.5 L/min 氮气分别吹扫不同时间 (0 min、0.5 min、1 min、2 min), 结果显示, VOCs 浓度随着吹扫时间的延长而逐渐降低; 当吹扫 0.5 min 时, 亚硝酸盐氮的相对偏差小于 10%。见图 7 和表 14。

表 14 不同吹扫时间去除 VOCs 干扰效果的实验结果

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	VOCs 加标浓度 (mg/L)	吹扫时间 (min)	亚硝酸盐氮测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
0.2	0.1	0	0.311	55.5
		0.5	0.217	8.5
		1	0.209	4.5
		2	0.194	-3.0

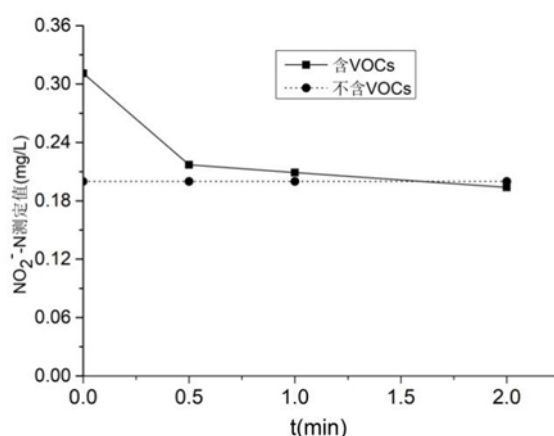


图 7 不同吹扫时间下 VOCs 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

取某石油炼化废水水样, VOCs 成分及含量见表 14, 改变随吹扫时间, VOCs 组分浓度变化见表 15、图 8, 可见氮吹 0.5 min 后 VOCs 组分的浓度显著降低。向原废水水样中加入亚硝酸盐氮, 加标浓度为 0.2 mg/L, 分别采用气相分子吸收光谱法和分光光度法 (GB 7493-87) 测定吹扫 0.5 min 后亚硝酸盐氮的浓度, 结果见表 16, 可见吹扫时间达到 0.5 min 时, VOCs 对亚硝酸盐氮不再干扰。

表 15 石油炼化水样 VOCs 浓度随吹扫时间的变化 (单位: $\mu\text{g/L}$)

序号	目标物	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	氮吹 10 s 回收率 (%)	氮吹 20 s 回收率 (%)	氮吹 30 s 回收率 (%)	氮吹 60 s 回收率 (%)
1	苯	280.9	76.15	65.82	51.64	43.74
2	甲苯	1064.3	78.70	69.05	53.37	45.82
3	乙苯	460.1	80.83	71.60	55.20	48.71
4	间,对-二甲苯	1308.9	42.55	37.50	29.50	26.13
5	邻-二甲苯	906.1	79.05	69.76	55.11	46.37
6	苯乙烯	29.5	82.20	71.97	56.80	47.75
7	异丙苯	41.4	79.86	70.25	53.17	47.13
8	正丙苯	79.3	74.44	65.24	50.26	44.68
9	2-氯甲苯	94.5	81.44	72.40	56.20	60.08

序号	目标物	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	氮吹 10 s 回收率 (%)	氮吹 20 s 回收率 (%)	氮吹 30 s 回收率 (%)	氮吹 60 s 回收率 (%)
10	4-氯甲苯	13.3	81.42	73.57	57.18	51.64
11	1,3,5-三甲基苯	121.6	81.10	73.28	56.61	50.68
12	1,2,4-三甲基苯	738.6	82.31	73.56	58.77	51.60
13	仲丁基苯	9.5	76.59	72.71	56.24	53.58
14	4-异丙基甲苯	15.8	58.74	54.36	44.12	40.37
15	萘	315.7	89.58	85.42	84.09	73.46

表 16 石油炼化水样中亚硝酸盐氮加标浓度随吹扫时间的变化

亚硝酸盐氮加标浓度 (mg/L)	吹扫时间 (min)	气相分子吸收光谱法测定结果 (mg/L)	光度法测定结果 (mg/L)
0.2	0	0.250	0.183
0.2	0.5	0.175	0.171

综上,本方法测定亚硝酸盐氮主要的干扰因素为硫化物及在测定波长下有吸收的挥发性有机物。在本标准实验条件下,当硫化物与亚硝酸盐氮的浓度比大于 2.5 时,硫化物对亚硝酸盐氮测定有正干扰,在测定波长下有吸收的挥发性有机物达到一定浓度时产生正干扰;硫化物可通过加酸氮气吹扫(如氮气流量为 0.5 L/min,吹扫 0.5 min~2 min)或加固定剂离心去除,挥发性有机物可通过氮气吹扫去除。

5.5 试剂和材料

5.5.1 酸介质

原标准中使用柠檬酸,2017 年发布的团标 T/CHES14-2017 规定的是盐酸。根据反应原理,方法中所使用的酸溶液是为反应提供一个酸环境,乙醇是催化剂。根据原标准编制说明, NO_2^- 在 HCl、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、柠檬酸及酒石酸等酸性介质中均可被催化剂加速分解,生成 NO_2 气体,在同一酸度下测得的吸光度比较一致,无机酸比有机酸测定灵敏度略高,但柠檬酸抗干扰性强,实验数据详见表 17。目前主流仪器已改为蠕动泵载液形式进样,使用盐酸可兼顾硝酸盐氮、氨氮、总氮、硫化物等其他目标物的气相分子吸收光谱法测定,统一配制试剂。因此,本标准使用柠檬酸或盐酸均可。

表 17 原标准的编制说明中不同酸性介质的吸光度比较数据

介质浓度 (mol/L)	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	柠檬酸*
0.5	0.286	0.287	0.273	0.259
1.0	0.303	0.287	0.279	0.262
2.0	0.304	0.306	0.288	0.274
3.0	0.306	0.307	0.289	0.273
4.0	0.307	0.307	0.289	0.274
5.0	0.206	0.306	0.291	0.272

* 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L~0.3 mol/L。

5.5.2 亚硝酸盐氮标准物质

(1) 亚硝酸钠 (NaNO_2)：易潮解，优级纯，使用前需烘干恒重，参考国内外相关标准中规定（表 18），本标准表述“应预先 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 4 h，并置于硅胶干燥器中冷却至室温”。

(2) 亚硝酸盐氮标准贮备液： $\rho(\text{N})=1000\text{ mg/L}$ 。可由亚硝酸钠试剂配制，亦可购买市售有证标准物质。参考 EPA 300、ASTM D3867、ASTM D4327、HJ 84 等规定（表 18），可于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存，保存 30 d 以上。

(3) 亚硝酸盐氮标准中间液： $\rho(\text{N})=40.0\text{ mg/L}$ 。使用亚硝酸氮标准贮备液配制。参考 ISO 6777、ISO 13395、ASTM D3867 等规定（表 18），标准中间液临用现配。

(4) 亚硝酸盐氮标准使用液： $\rho(\text{N})=2.00\text{ mg/L}$ 。使用亚硝酸氮标准中间液配制。参考 ISO 6777、ISO 13395、ASTM D3867 等规定（表 18），标准使用液临用现配。

表 18 不同方法标准中规定的标准溶液的保存要求

标准名称及标准号	亚硝酸盐固体处理要求	标准贮备液保存要求	标准使用液保存要求
Water quality - Determination of nitrite - Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777-1984)	$105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至少 2 h	100 mg/L, 棕色玻璃瓶, $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$, 至少 1 个月	1 mg/L, 临用现配, 用完丢弃
Water quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 13395-1996)	$150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘	100 mg/L, $4\text{ }^\circ\text{C}$, 具塞玻璃瓶中稳定存放至少 2 周以上	20 mg/L, 1 mg/L, 临用现配
Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1-2007)	$150\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 烘, 1 h 以上	10 mg/L 与其他离子混合液, $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存, 1 周	当日现配
Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography (EPA 300.0-1993)	$150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘, 30 min	1000 mg/L 与其他离子混合液, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存 1 个月以上	当日现配
Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography (ASTM D4327-11)	保干器中恒重 24 h	1 mg/ml 灭菌瓶 ($170\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 1 h 灭菌), 冷藏保存一个月, 也可使用市售有证标准溶液	临用现配
Standard Test Methods for Nitrite-Nitrate in Water (ASTM D3867-2016)	保干器中恒重 24 h	1 mg/ml 灭菌瓶, 冷藏保存, 也可使用市售有证标准溶液	0.01 mg/ml, 临用现配, 亚硝酸钾易氧化, 用新鲜的试剂制备
《水质 无机阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)	保干器中恒重 24 h	1000 mg/L, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存 1 个月, 也可购买市售有证标准物质	/
水质 亚硝酸盐氮的测	$105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 4 h	1000 mg/L, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存 6	/

标准名称及标准号	亚硝酸盐固体处理要求	标准贮备液保存要求	标准使用液保存要求
气相分子吸收光谱法 (T/CHES 14-2017)		个月, 也可使用市售有证标准溶液	
《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005)	105 °C~110 °C烘干 4 h	/	/

5.5.3 载流液

可采取以下2种配制方式：原标准中使用的反应试剂是每2.5 ml水样使用2.5 ml 0.3 mol/L 柠檬酸和0.5 ml乙醇。目前主流仪器已改为蠕动泵载流液形式进样，使用盐酸或柠檬酸，分别针对原标准和目前主流厂家推荐的试剂配比进行比对实验。根据原标准中酸/醇比例关系（1.5 M柠檬酸:1），准确称取47.25 g柠檬酸，溶于350 ml水中，并加入150 ml乙醇，配制成与原标准酸/醇比例一致的载流液，并与主流仪器厂家推荐试剂配比的载流液进行比较，发现不同公司的推荐配比的结果也比较一致，见表19。

表 19 不同载流液比较的测定结果

试剂	原标准	安杰公司推荐的试剂配比	北裕公司推荐的试剂配比
酸	0.3 mol/L 柠檬酸, 2.5 ml	3 mol/L 盐酸 (1+3) 400 ml	0.5 mol/L 柠檬酸 (载流液共 500 ml)
乙醇	0.5 ml	80 ml	30% (载流液共 500 ml)
酸/醇比	1.5 M 柠檬酸:1	15 M 盐酸:1	1.67 M 柠檬酸:1
校准曲线	$y=0.184192x-0.001015$, $r=0.99908$	$y=0.189746x-0.000557$, $r=0.9996$	$y=0.189161x-0.000031$, $r=0.9999$
质控样 200643 (0.260±0.014) mg/L	0.273 mg/L	0.274 mg/L	0.263 mg/L

据此，分别针对柠檬酸和盐酸，相应推荐以下2种载流液配制方式：

柠檬酸-乙醇：称取53 g柠檬酸加350 ml实验用水溶解，加入150 ml无水乙醇，于500 ml试剂瓶中混匀。

盐酸-乙醇：于500 ml试剂瓶中，加入盐酸溶液（1+3）400 ml，混匀后加入80 ml无水乙醇，密塞充分混合并放气3~4次。

载流液为酸、醇体系，性质稳定，根据标准编制组、验证单位及仪器厂家的实践经验，载流液可以较长时间保存，如出现空白不符合要求，则需考虑重新配制载流液，故未给出载流液的保存时限要求。

5.5.4 载气

原标准规定使用空气作载气，团标T/CHES 14-2017规定可使用氮气或空气。标准编制组考察了空气和氮气2种载气对亚硝酸盐氮测定的影响。配制标准系列溶液浓度分别为0 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L，分别以空气或氮气为载气建立校准曲线，并分析浓度为0.260 mg/L亚硝酸盐氮有证标准物质。实验结果见表20，结果表明，2种载气条件下校准曲线均可以得到很好的线性，测定有证标准物质使用氮气或空气作为载气差别不大，均能满足实验需求。据此，本标准规定的载气为氮气（纯度≥99.9%）或空气。

同时，为避免实验室环境空气中挥发性有机物和水的干扰，规定由空气发生器制备载气时，出口需连接空气净化器。

表 20 不同载气比较的测定结果

载气	空气	氮气
校准曲线方程	$y=0.15842x-0.00240$	$y=0.14718x+0.00107$
相关系数	$r = 0.9996$	$r = 0.9999$
质控样 200643 (0.260 mg/L±0.014 mg/L)	0.272 mg/L	0.265 mg/L

5.6 仪器和设备

5.6.1 气相分子吸收光谱仪

气相分子吸收光谱法是我国独立研发、具有自主知识产权的新技术。现行标准（HJ/T 197-2005）发布实施以来，仪器技术已有了较大改进，目前更新后的仪器光源多已升级，原标准中气液分离装置随仪器更新现均已置于仪器内部。对目前市场上主流仪器的型号及配置进行调研，结果见表 21。目前仪器厂家的亚硝酸盐氮测定原理均相同，市场上近 5 年的商品化仪器均标配自动进样器，满足自动化监测的需要，提高工作效率，推荐配制自动进样器。

原标准中规定使用的光源是锌空心阴极灯，团标 T/CHES 14-2017 规定氘灯为光源。目前主流仪器配有氘灯或空心阴极灯 2 种情况（表 21）。氘灯和空心阴极灯均是光学类仪器常用稳定光源。氘灯是连续光源，在 190 nm~350 nm 范围内波长连续可调，通过滤光片或单色器可以选择目标物的最佳吸收波长来测量，比空心阴极灯的光能量强，精密度高，适用性广，测量不同目标物时减少了换灯的程序，拓展测量其他项目，不用更新光源，但相对成本较高；空心阴极灯为锐线光源，适用于特定波长下的目标物测定，不同目标物可能因改变波长需切换不同光源，但仪器成本较低。

分别选择 2 种光源的不同型号的仪器，均在 213.9 nm 波长条件下，其他参数相同，进行有证标准物质、实际样品（3 种地表水、2 种近岸海水及 3 种工业废水样品）的测定。测定结果见表 22。根据结果可见，2 种光源的测定结果具有较好的一致性，均可选择使用。

表 21 目前主要在售仪器型号及配置

厂家	仪器型号	光源	载气	是否配自动进样器	自动进样方式	是否配自动吹扫	吸光管前是否内装乙酸铅脱脂棉除硫管	是否在售
安杰	AJ-2100	空心阴极灯	空气	否	蠕动泵	否	是	否
	AJ-2200	空心阴极灯	空气	否	蠕动泵	否	是	否
	AJ-2500	空心阴极灯	空气	是	蠕动泵	否	否	否
	AJ-3000	氘灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	否	是
	AJ-3610	空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	否	是
	AJ-3700	氘灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	否	是
	AJ-3760	氘灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	否	是
北裕	376	空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	可以配置，非标配	否
	370	氘灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	可以配置，非标配	否
	390	氘灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	可以配置，非标配	是

厂家	仪器型号	光源	载气	是否配自动进样器	自动进样方式	是否配自动吹扫	吸光管前是否内装乙酸铅脱脂棉除硫管	是否在售
	450	氘灯	空气/氮气	是	注射泵	是	可以配置, 非标配	是
森谱	SP3610	空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是	是
	SP3660	氘灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是	是
	SP3680	氘灯和空心阴极灯	空气/氮气	是	蠕动泵	是	是	是

表 22 光源比较测定结果

光源		氘灯	锌空心阴极灯	相对偏差 (%)
校准曲线		$y = 0.1708x - 0.0005$, $r = 0.9999$	$y = 0.1525x - 0.0005$, $r = 0.9999$	—
测定结果 (mg/L)	空白	ND	ND	—
	质控样 200643 (0.260±0.014)	0.258	0.259	均合格
	地表水 1	0.138	0.131	2.3
	地表水 2	0.064	0.062	1.7
	地表水 3	0.146	0.139	2.6
	入海河流 1	0.018	0.019	-0.8
	入海河流 2	0.019	0.017	5.4
	工业废水 1	0.184	0.178	1.7
	工业废水 2	0.248	0.240	1.7
	工业废水 3	0.193	0.185	2.0
注：—表示不涉及。				

5.6.2 一般实验室常用仪器和设备

包括分析天平、符合国家标准的 A 级玻璃量器等。

原标准中“气液分离装置”外置、手工进样的气相分子吸收光谱仪已被替代,“钢铁量瓶、微量可调移液器、可调定量加液器”不需使用,因此本次标准修订删除原标准气液分离装置、钢铁量瓶、微量可调移液器、可调定量加液器等内容。

5.7 样品

5.7.1 样品采集

样品采集按照现行相关技术规范中的规定执行。地下水、地表水、污水和海水的样品采集分别参照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)^[88]、《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)^[89]、《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)^[90]、《海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3-2007)^[91]和《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020)^[41]中亚硝酸盐氮的相关规定执行。

5.7.2 样品保存

国际标准化组织(ISO)、美国环境保护局(EPA)、美国材料与试验协会(ASTM)等国外机构或组织制定的涉及亚硝酸盐氮的标准中,针对样品保存的规定汇总见表 23。国

内《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)^[7]、《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)^[88]等相关监测技术规范及方法标准均涉及亚硝酸盐氮的样品保存相关规定,见表 24。基本上所有标准都规定采用硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集,要求尽快测定;涉海相关标准均要求 2 h~3 h 内现场测定,否则水样应冷冻保存,7 d 内测定;非涉海标准均要求低温避光保存,24 h 测定,最多保存 2 d(《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)除外),个别标准提到加氯化汞、三氯甲烷等有毒试剂作为保存剂,但保存时间并没有显著加长;由于添加保存剂的毒性,污染环境、危害人体健康,在相关标准中均不提倡使用。较新制定的方法标准 HJ 84-2016、T/CHES 14-2017,规定样品可保存 2 d,但在编制说明中均未提供相关的实验数据或依据,疑似参考 EPA 300.0-1993。

标准编制组基于现行标准中对亚硝酸盐氮的保存规定,选用地表水、地下水、生活污水及 2 种行业工业废水(化工、食品加工)进行是否加酸的保存实验比较,并开展海水是否添加三氯甲烷的保存实验。根据图 8 结果可见,所采水样可以保存一段时间,样品加酸达不到保存效果,反而可能造成水样氮平衡体系的破坏,生成的亚硝酸不稳定,导致亚硝酸盐氮的结果偏低;三氯甲烷有挥发性,加入三氯甲烷可能对测定造成正干扰。其后标准编制组采集到重庆某榨菜厂污水处理入口水样,发现该水样不稳定,采用分光光度法(GB 7493-87)测定水样亚硝酸盐氮浓度、加标水样浓度 24 h 后均发生较大改变。考虑到实际水样的复杂性,实验用样品难以覆盖到各种类型样品,且与其他方法标准衔接,并结合国内外方法标准的保存时间规定,确定保存时间仍为 24 h。

表 23 国际相关标准中亚硝酸盐氮样品保存相关规定汇总一览表

标准名称与标准号	采样容器	保存方法	保存时间	备注
Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777-1984)	G	2 °C~5 °C	24 h	
Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 13395-1996)	G/P	低温(0 °C~4 °C)	24 h	参考 ISO 5667-3
Water quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples (ISO 5667-3-2018)	G/P	最好现场分析	1 d	参考 ISO 13395-1996
Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1-2007)	G/P	低温(0 °C~4 °C)避光保存	24 h	参考 ISO 5667-3
Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography (EPA 300.0-1993)	G/P	4 °C 冷藏	48 h	无
Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography (ASTM D4327-11)	/	4 °C 冷藏	采样后尽快分析	参考 D1066 和 D3370
Standard Test Methods for Nitrite-Nitrate in Water (ASTM D3867-2016)	/	即使采用无菌瓶,采样后尽快分析,4 °C 冷藏	24 h	采样操作参考 D 3370
		4 °C 冷藏,2 ml 氯仿/升水样(不鼓励使用,氯仿有毒,是疑似致癌物。)	超过 24 h	不鼓励通常使用的硫酸(不一定抑制氧化)或汞化合物(污染环境)

表 24 国内各类标准中亚硝酸盐氮样品保存相关规定汇总一览表

标准类别	标准名称与标准号	采样容器	保存方法	保存时间
控制标准	地下水质量标准 (GB/T 14848-2017)	G/P	原样	10 d
			硫酸, pH≤2, 4 °C 冷藏	24 h
技术规范	地下水环境监测技术规范 (HJ 164-2020 代替 HJ/T 164-2004)	G/P	低温 (0 °C~4 °C) 避光保存	24 h
	地表水环境质量监测技术规范 (HJ 91.2-2022)	G/P	低温 (0 °C~4 °C) 避光保存	24 h
	污水监测技术规范 (HJ 91.1-2019 部分代替 HJ/T 91-2002)	G/P	低温 (0 °C~5 °C) 避光保存	24 h
	水质采样 样品的保存和管理技术规定 (HJ 493-2009)	G/P	1 °C~5 °C 冷藏避光保存	24 h
	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测 (HJ 442.3-2020)	G/P	现场测定	3 h
			冷冻	7 d
	海洋监测规范 第 3 部分: 样品采集、贮存与运输 (GB 17378.3-2007)	G/P		3 h
冷冻至-20 °C			7 d	
海洋调查规范 第 4 部分 海水化学要素调查 (GB/T 12763.4-2007)	G/P	未经三氯甲烷固定和冷藏的水样	2 h	
		加入占水样体积千分之二的三氯甲烷, 盖好瓶塞, 剧烈振摇 1 min, 放在冰箱或冰桶内于 4 °C~6 °C 低温保存	24 h	
分析方法标准	水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法 (GB 7493-87)	G/P		24 h
			40 mg 氯化汞/升水, 2 °C~5 °C 保存	1 d~2 d
	水质 无机阴离子 (F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻) 的测定 离子色谱法 (HJ 84-2016 代替 HJ/T 84-2001)	G/P	4 °C 以下冷藏、避光保存	2 d
	水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法 (HJ/T 197-2005)	G/P	立即测定, 否则应在约 4 °C 保存, 并尽快测定	—
	生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存 (GB/T 5750.2-2006)	G/P	冷藏 (0 °C~4 °C) 避光保存	尽快测定
水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法 (T/CHES 14-2017)	G/P	尽快测定	24 h	
		4 °C 下保存	不得超过 2 d	

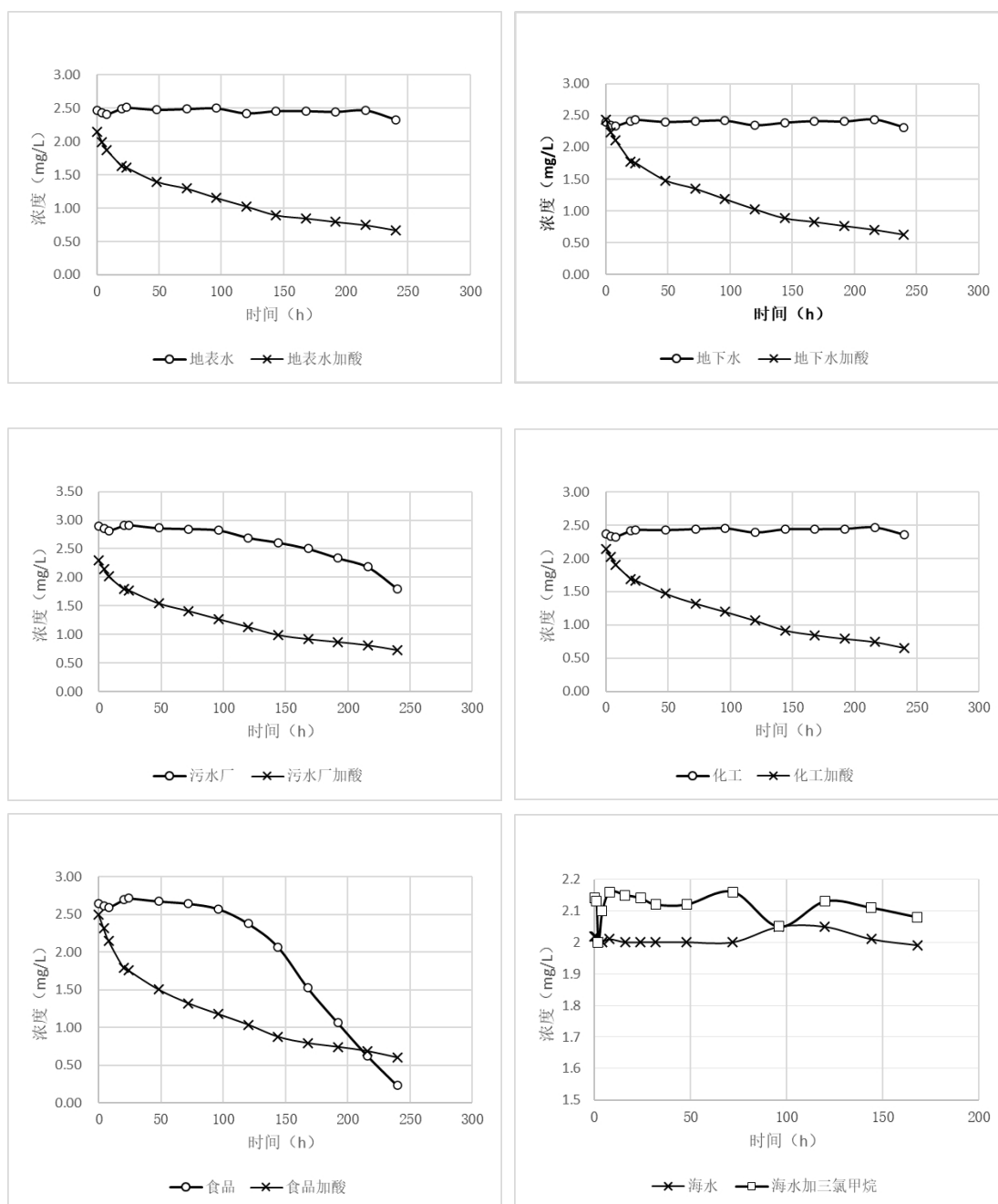


图 8 各类样品保存实验效果图

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器参考条件的优化

5.8.1.1 吸收波长的选择

原标准中的仪器使用吸收波长为 213.9 nm，团标 T/CHES 14-2017 规定的吸收波长条件为 214.7 nm。选择氙灯为光源的气相分子吸收光谱仪，分别在 213.9 nm 和 214.7 nm 处进行有证标准物质和实际样品（3 种地表水、2 种近岸海水及 3 种工业废水样品）的测定，结果见表 25。根据结果来看，结果无显著性差别，为同时满足锐线光源和连续光源仪器的测定条件，推荐波长不做修订，仍采用原标准 213.9 nm。

表 25 波长比较测定结果

波长		214.7 nm	213.9 nm	相对偏差 (%)
校准曲线		$y=0.1754x-0.0006,$ $r=0.9999$	$y=0.1708x-0.0005,$ $r=0.9999$	—
测定结果 (mg/L)	空白	ND	ND	—
	质控样 200643 (0.260± 0.014)	0.260	0.258	均合格
	地表水 1	0.138	0.138	0.3
	地表水 2	0.064	0.064	-0.1
	地表水 3	0.147	0.146	0.3
	入海河流 1	0.019	0.018	1.3
	入海河流 2	0.020	0.019	2.0
	工业废水 1	0.187	0.184	0.6
	工业废水 2	0.250	0.248	0.5
工业废水 3	0.197	0.193	1.1	

5.8.1.2 载气流量的选择

分别在 0.05 L/min、0.1 L/min、0.15 L/min、0.2 L/min、0.3 L/min、0.4 L/min、0.5 L/min 的载气流量条件下，测试 2 mg/L 亚硝酸盐氮在 213.9 nm 波长下标准溶液的吸光度，不同载气流量下的吸光度随测定时间的峰型变化见图 9，载气流量对吸光度值的影响见图 10。

由图可见，载气流量越小，吸光度越高。因为载气流量越小，对待测气体的稀释作用越不明显，所以待测气体浓度高，吸光度高。但是，载气流量小，吸光度达到平台所需的时间变长。比较 0.05 L/min 和 0.1 L/min 流量的峰型可以看出，0.05 L/min 流量时吸光度达到峰值需要 85 s，0.1 L/min 流量下仅需要 35 s。载气流量小，可以提高仪器灵敏度，不过相应的测量耗时和耗液量（包括样品和试剂）都会增加。综合考虑灵敏度和测定时间的因素，选取了 0.1 L/min 的流量作为使用流量。

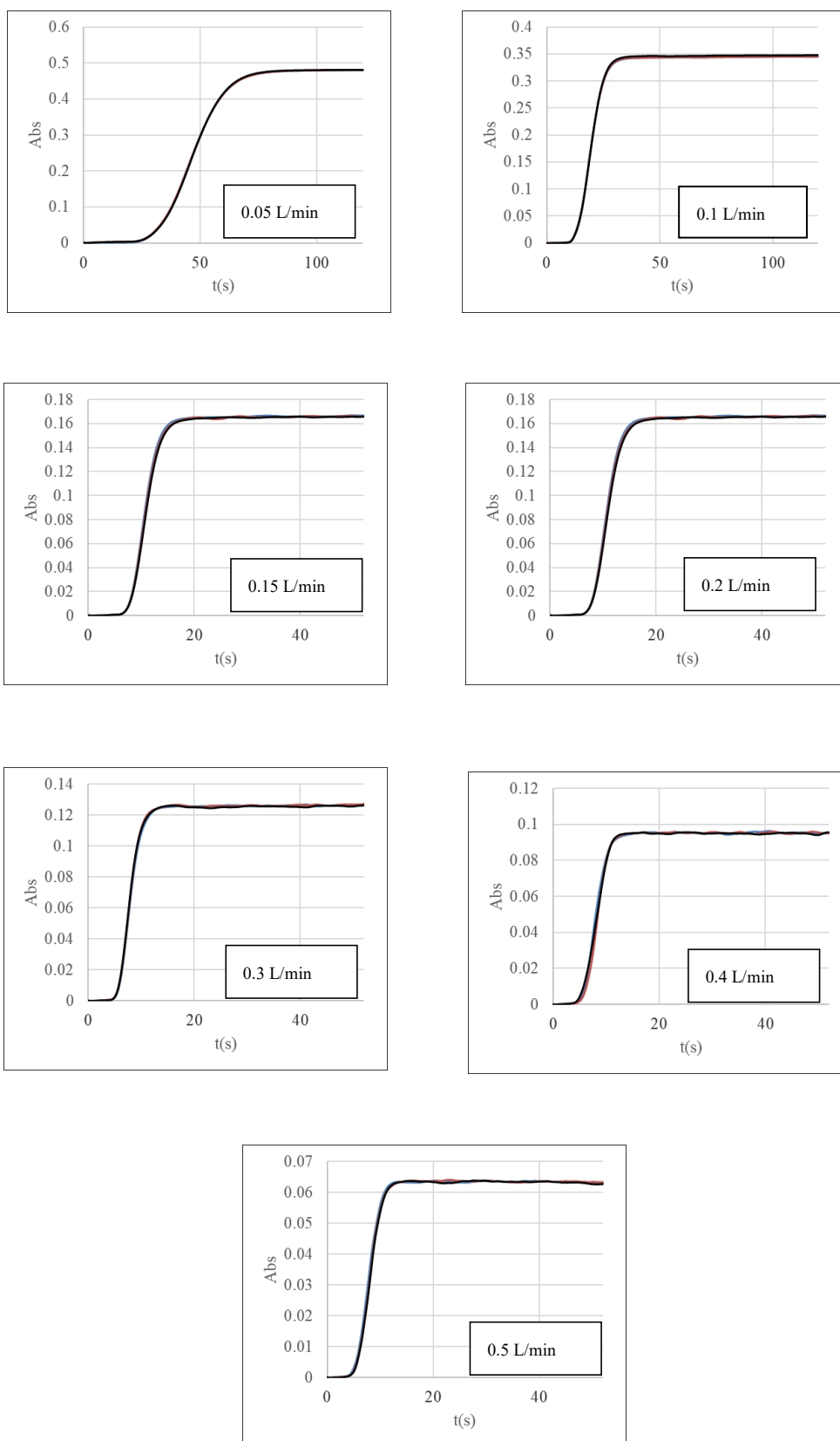


图9 不同载气流量的气相分子吸收光谱谱图

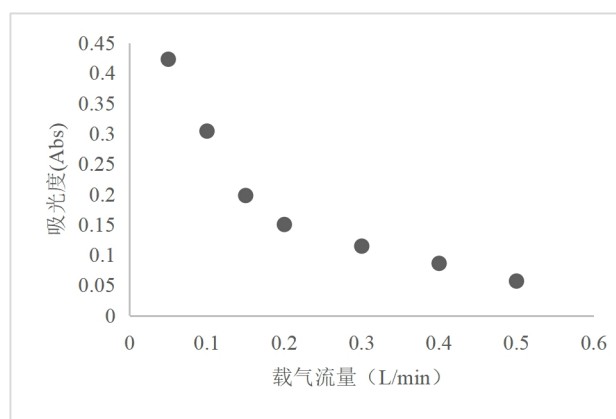


图 10 载气流量对测定结果的影响

5.8.1.3 仪器参考条件

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

- (1) 光源: 氘灯或锌空心阴极灯。
- (2) 工作波长: 213.9 nm。
- (3) 定量方式: 峰高或峰面积。
- (4) 载气: 空气或氮气。
- (5) 载气流量: 0.1 L/min。

5.8.2 校准曲线绘制

目前主流仪器均已配置自动进样器,具备自动稀释功能模块,因此校准曲线绘制可采用自动和手工 2 种方式。分别采取 2 种方式绘制低浓度校准曲线。

(1) 自动稀释法绘制校准曲线

将 2.00 mg/L 的亚硝酸盐氮标准使用液 50 ml,置于自动进样器的进样盘上,按 0.000 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的顺序设置系列标准使用液,启动测试。由仪器自动吸取亚硝酸盐氮标准使用液和实验用水,自动稀释为设置的各标准浓度溶液,进行测定。以吸光度为纵坐标,相对应的亚硝酸盐氮浓度为横坐标,绘制校准曲线。校准曲线方程为: $y = 0.1428x + 0.00034$, $r = 0.9999$ 。

(2) 手工稀释法绘制校准曲线

分别移取适量 2.00 mg/L 的亚硝酸盐氮标准使用液,稀释配制浓度为 0.000 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的校准溶液,并按顺序置于自动进样器的进样盘上,启动测试。由仪器分别自动吸取亚硝酸盐氮各校准溶液,进行测定。以吸光度为纵坐标,相对应的亚硝酸盐氮浓度为横坐标,绘制校准曲线。校准曲线方程为 $y = 0.1434x + 0.0006$, $r = 0.9999$ 。

2 种方式均可以满足测定要求。自动稀释配制简单,但稀释倍数固定(目前主流仪器的最大准确稀释倍数一般为 20 或 40),考虑本方法的检出限水平,建议校准曲线稀释配制浓度为 0.000 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、2.00 mg/L 的标准系列溶液,曲线第一点浓度接近定量下限,实际工作中可根据仪器灵敏度或样品的浓度范围配制其他浓度水平的标准系列。

5.8.3 方法性能指标确认

5.8.3.1 检出限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，重复分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S 。用公式： $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ （重复分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{6,0.99}=3.14$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数， S 为 n 次平行测定的标准偏差。测定下限为 4 倍检出限。

对实验室实验用水不定期进行多次测定，均无亚硝酸盐氮检出，故采用空白加标法确定检出限。向空白实验用水中加标，配制浓度为 0.010 mg/L 的亚硝酸盐氮空白加标溶液，分别以盐酸-乙醇体系、柠檬酸-乙醇体系重复分析 7 次，分别计算得检出限和定量下限见表 26。2 种方式得到的检出限均为 0.002 mg/L，满足“样品浓度在计算出的法检出限 3~5 倍”测定要求。初步确定本标准的检出限为 0.002 mg/L。

表 26 方法检出限

测定次数	测定结果 (mg/L)	
	盐酸-乙醇体系	柠檬酸-乙醇体系
1	0.0125	0.0102
2	0.0114	0.0107
3	0.0125	0.0107
4	0.0119	0.0107
5	0.0114	0.0102
6	0.0119	0.0113
7	0.0119	0.0102
标准偏差 (mg/L)	0.0005	0.0004
检出限 (mg/L)	0.002	0.002

5.8.3.2 线性范围

分别配制浓度为 0.000 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.50 mg/L、10.00 mg/L、15.0 mg/L、20.0 mg/L 的亚硝酸盐氮标准溶液，在 213.9 nm 波长、0.1 L/min 流量条件下，由低浓度到高浓度依次进样分析，吸光度随亚硝酸盐氮浓度变化趋势见图 11。以亚硝酸盐氮浓度为横坐标，相对应的吸光度为纵坐标，在 0 mg/L~7.50 mg/L 范围内，曲线方程为： $y = 0.1303x + 0.0082$ ， $r = 0.99989$ ；在 0 mg/L~10.0 mg/L 范围内，曲线方程为： $y = 0.1238x + 0.0191$ ， $r = 0.9986$ 。根据相关系数要求，确定在 213.9 nm 波长下，线性范围为 0 mg/L~7.50 mg/L。

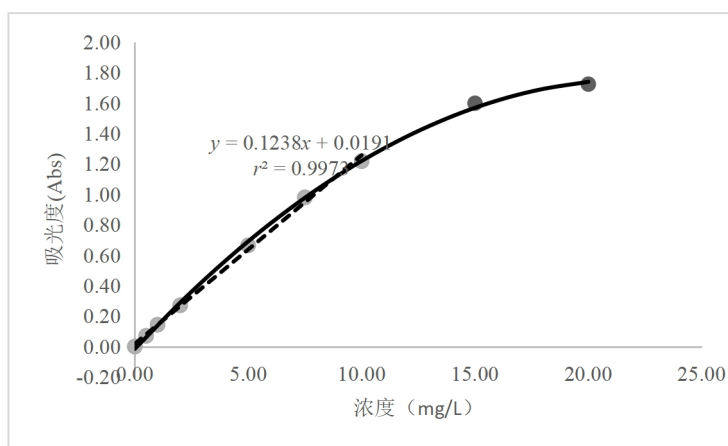


图 11 吸光度与亚硝酸盐氮浓度的响应关系图

根据前期调研环境水体中亚硝酸盐氮的浓度，标准文本中给出绘制校准曲线的参考浓度为 0.000 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、2.00 mg/L 的标准系列溶液。

5.8.3.3 精密度

分别取地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水水样进行测定，分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差，结果见表 27。

表 27 实验室内方法精密度

测定次数	监测结果 (mg/L)				
	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
1	0.258	0.084	0.299	0.010	0.030
2	0.263	0.084	0.300	0.012	0.032
3	0.263	0.086	0.298	0.011	0.031
4	0.264	0.086	0.301	0.011	0.033
5	0.264	0.084	0.300	0.011	0.029
6	0.264	0.086	0.301	0.008	0.030
平均值	0.263	0.085	0.300	0.011	0.031
标准偏差 (μg/L)	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
相对标准偏差 (%)	0.89	1.3	0.39	13	4.8

注：不同类型的实际样品来源：1、地表水-某污水处理厂北侧；2、水库水-某水库；3、生活污水-某城市污水处理厂总排口；4、工业废水-某炼油厂总排口；5、海水。

5.8.3.4 正确度

分别取地表水、地下水、海水和工业废水进行样品加标测定，加标浓度为样品含量的 0.5~3 倍，平行测定 6 次，计算加标回收率，测定结果见表 28。

表 28 方法正确度（实际水样加标）

样品编号	地表水		地下水		工业废水		海水	
实际样品	1	0.260	1	ND	1	0.010	1	0.034

样品编号	地表水		地下水		工业废水		海水	
测定值 (mg/L)	2	0.260	2	ND	2	0.010	2	0.034
	3	0.260	3	ND	3	0.011	3	0.032
	4	0.260	4	ND	4	0.010	4	0.034
	5	0.260	5	ND	5	0.010	5	0.033
	6	0.259	6	ND	6	0.009	6	0.032
	平均值	0.260	平均值	ND	平均值	0.010	平均值	0.033
实际水样取样 体积 (ml)	249		240		249		245	
加标浓度 (µg/ml)	100.0		2.00		2.00		2.00	
加标体积 (ml)	1.00		10.00		1.00		5.00	
加标量 (µg)	100.0		20.0		2.00		10.0	
加标后测定值 (mg/L)	1	0.670	1	0.084	1	0.019	1	0.071
	2	0.672	2	0.084	2	0.018	2	0.072
	3	0.669	3	0.086	3	0.018	3	0.071
	4	0.670	4	0.086	4	0.018	4	0.073
	5	0.669	5	0.084	5	0.018	5	0.072
	6	0.669	6	0.086	6	0.018	6	0.070
	平均值	0.670	平均值	0.085	平均值	0.018	平均值	0.072
加标回收率 (%)	103		106		100		99	

5.9 结果计算

样品中亚硝酸盐氮（以 N 计）的测定采用校准曲线法进行定量，按照公式（1）计算：

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

式中： ρ ——样品中亚硝酸盐氮（以 N 计）的质量浓度，mg/L；

A ——样品的吸光度；

A_0 ——实验室空白样品的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率，L/mg；

D ——样品的稀释倍数。

根据修约要求，规定“当测定结果 <1.00 mg/L 时，测定结果小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果 ≥ 1.00 mg/L 时，保留 3 位有效数字”。

5.10 质量保证和质量控制

5.10.1 实验室空白试验

每批样品应至少做 1 个实验室空白，标准编制组参考 7 个验证单位的实验室空白吸光度（详见《方法验证报告》表 1-11），并综合考虑各地仪器的实际情况，将实验室空白吸光度定为 <0.0300 。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

5.10.2 校准曲线

根据 7 个实验室验证的数据统计显示（详见《方法验证报告》表 1-10），校准曲线相关系数一般为 0.9999，最差为 0.9990，中间点浓度测定偏差为-4.0%~5.0%。参考 T/CHES 14-2017^[21]的质控指标，本标准规定：校准曲线应不少于 5 个浓度点（不包括零浓度点），可根据样品的实际情况适当调整标准系列。校准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。每批样品（少于 20 个）应至少测定 1 个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应重新制作校准曲线。

5.10.3 精密度控制

平行样中被测目标物的相对偏差根据 7 个验证实验室所有样品的统计结果确定。

根据平行样标准偏差计算公式（6），分别计算 7 个验证实验室的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水平行样品中在每一浓度水平下亚硝酸盐氮的最大标准相对偏差，详见表 29。参考《水和废水监测分析方法》（第四版 增补版）^[6]给出的离子色谱法和光度法测定亚硝酸盐氮的详细的精密度指标（表 30）及 T/CHES 14-2017^[21]的精密度指标及浓度区间分类，所有验证数据中，当样品亚硝酸盐氮含量 $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ （0.08 mg/L~0.46 mg/L）时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 5.3\%$ ；当样品亚硝酸盐氮含量为 $> 0.5 \text{ mg/L}$ （0.61 mg/L~3.1 mg/L）时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 2.3\%$ 。综合考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，本标准规定：每批样品（少于 20 个）至少测定 10%的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，当样品含量 $\leq 1.0 \text{ mg/L}$ 时，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ ；当样品含量为 $> 1.0 \text{ mg/L}$ 时，平行样测定结果的相对偏差（ d ）应 $\leq 5\%$ 。

$$d = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中： d ——平行样测定结果的相对偏差；

x_1 、 x_2 ——分别为 2 个平行样的测定结果，mg/L。

表 29 平行样中亚硝酸盐氮的最大相对偏差数据汇总表

水样类型	样品浓度水平 (mg/L)	平行样最大相对偏差 (%)						
		1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台
地表水	0.17	0.32	0.28	0.84	1.6	0.31	1.3	0.31
	0.27	0.59	0.71	2.0	0.35	0.18	0.76	0.58
	0.36	1.7	0.54	0.91	1.3	3.9	0.55	0.83
	0.46	0.44	0.32	1.0	0.62	0.34	2.1	0.33
地下水	0.08	0.61	1.7	1.8	0.62	1.7	1.3	0.63
	0.13	0.38	1.1	3.0	0.78	0.36	2.4	0.39
	0.18	0.27	0.81	1.6	0.85	2.4	2.0	0.28
	0.28	0.52	0.52	0.88	2.9	1.5	2.0	0.36
海水	0.21	0.25	0.90	1.6	0.95	0.68	1.4	0.25
	0.31	0.34	1.1	1.0	0.64	0.62	0.49	0.17
	0.41	0.62	0.60	1.1	1.1	0.70	0.25	0.25
	0.61	0.49	0.87	0.93	0.74	0.32	0.41	0.58
生活污水	0.10	0.58	1.6	3.2	0.50	0.44	0.50	1.8
	0.15	0.75	1.1	4.3	0.67	1.8	1.0	0.31

水样类型	样品浓度水平 (mg/L)	平行样最大相对偏差 (%)						
		1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台
	0.20	0.54	0.79	1.2	0.75	0.69	1.2	0.47
	0.30	0.88	0.52	1.6	5.3	3.0	1.8	0.16
工业废水 1	1.1	0.44	0.44	2.3	0.44	0.47	0.44	0.88
	1.6	0.31	0.31	2.2	0.62	0.34	0.91	0.31
	2.1	0.47	0.47	1.7	1.23	0.48	0.69	0.47
	3.1	0.94	0.49	0.65	0.96	0.58	1.2	1.6
工业废水 2	0.11	0.47	1.4	2.4	0.70	3.4	1.9	0.47
	0.16	0.32	0.97	1.3	0.51	0.65	0.0	0.64
	0.21	0.49	0.97	0.98	0.41	1.9	1.7	0.73
	0.31	0.96	0.82	0.66	0.88	0.48	1.7	0.98

表 30 《水和废水监测分析方法》（第四版 增补版）给出的离子色谱法和光度法测定亚硝酸盐氮的质控指标

样品含量范围 (mg/L)	精密度 (%)		准确度 (%)			适用的监测分析方法
	室内	室间	加标回收率	室内相对误差	室间相对误差	
<0.05	≤20	≤25	85~115	≤±15	≤±20	N-(1-萘基)-乙二胺光度法
0.05~0.2	≤15	≤20	85~105	≤±5	≤±10	离子色谱法, N-(1-萘基)-乙二胺光度法
>0.2	≤10	≤15	95~105	≤±5	≤±10	离子色谱法

5.10.4 正确度控制

基体加标回收率范围根据 7 个验证实验室所有样品的统计结果确定。验证报告表 2-5 中统计的 7 个验证实验室地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水样品亚硝酸盐氮基体加标回收率最终值范围为 83.7%~118%。

考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，本标准规定：每批样品（少于 20 个）至少测定 1 个有证标准物质或基体加标回收样品，有证标准物质的测定值应在允许的范围内，加标回收率应控制在 80%~120%之间。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 与原标准方法比对

与原标准《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005) 进行地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水样品的比对。原标准中使用的仪器是气液分离装置外置，目前这种仪器已经淘汰。故本次方法比对实验采用气液分离装置内置的气相分子吸收光谱仪，空心阴极灯作为光源，采用原标准的试剂配比。由广西壮族自治区海洋环境监测中心站采集当地的地表水、地下水、生活污水、2 种不同来源工业废水（水产加工、炼钢工

业)，对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品。对于亚硝酸盐氮检出浓度较低或未检出的水样（地表水），根据生态环境质量标准和校准曲线选择合适的加标浓度来进行比对监测，加标浓度约在 0.20 mg/L~1.5 mg/L 之间。

6.1.2 与其他现行标准比对

与国内现行有效的标准方法进行比对：由湖南省生态环境监测中心采集当地的地表水、地下水、生活污水、2 种不同来源工业废水（电镀行业，冶炼行业），对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品，与《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》（GB 7493-87）、《水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》（HJ 84-2016）进行 4 类水样的比对；由广西壮族自治区海洋环境监测中心采集至少 7 个浓度水平接近的海水样品，与《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）（分光光度法原理）、《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020 附录 D）（流动分析法原理）进行海水样品的比对。

6.1.3 方法比对试验数据汇总统计

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

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

b) 获得配对差值的算术平均值 *d*，及配对差值的标准差 *S_d*。

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

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

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 与原标准比对结果

与原标准的方法比对结果见表 31。

表 31 新方法与原标准配对测定记录表与原标准比对数据结果

水样类型	样本数量 <i>n</i>	新方法测定值 <i>A</i> (mg/L)	比对方法测定值 <i>B</i> (mg/L)	配对差值 (<i>d=A-B</i>) (mg/L)	检验统计量 (<i>t</i>)	$t_{(n-1,0.95)}$ (<i>n=7</i>)
地下水	1	0.470	0.471	-0.001	0.834	2.447
	2	0.750	0.726	0.024		
	3	0.954	0.958	-0.004		
	4	1.05	1.05	0.000		
	5	1.24	1.25	-0.010		
	6	1.35	1.35	0.000		

水样类型	样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)	检验统计量 (t)	$t_{(n-1,0.95)}$ ($n=7$)
	7	1.44	1.43	0.010		
海水	1	0.458	0.472	-0.014	1.509	2.447
	2	0.768	0.747	0.021		
	3	0.964	0.959	0.005		
	4	1.09	1.06	0.030		
	5	1.27	1.26	0.010		
	6	1.39	1.36	0.030		
	7	1.47	1.49	-0.020		
地表水	1	0.544	0.550	-0.006	1.567	2.447
	2	0.841	0.845	-0.004		
	3	1.02	1.02	0.000		
	4	1.13	1.11	0.020		
	5	1.23	1.22	0.010		
	6	1.42	1.42	0.000		
	7	1.51	1.50	0.010		
生活污水	1	0.547	0.554	-0.007	1.121	2.447
	2	0.848	0.845	0.003		
	3	1.04	1.06	-0.020		
	4	1.25	1.23	0.020		
	5	1.24	1.22	0.020		
	6	1.43	1.43	0.000		
	7	1.54	1.52	0.020		
炼钢工业废水	1	0.712	0.701	0.011	2.144	2.447
	2	0.949	0.935	0.014		
	3	1.08	1.06	0.020		
	4	1.20	1.21	-0.010		
	5	1.42	1.41	0.010		
	6	1.55	1.52	0.030		
	7	1.67	1.68	-0.010		
水产加工工业废水	1	0.208	0.203	0.005	1.845	2.447
	2	0.297	0.297	0.000		
	3	0.404	0.397	0.007		
	4	0.495	0.484	0.011		
	5	0.780	0.782	-0.002		
	6	0.966	0.968	-0.002		
	7	1.35	1.35	0.000		

本标准与原标准配对测定结果的 t 值在0.834~2.144之间，均小于 $t_{6,0.95}=2.447$ ，表明本标准与原标准无显著性差异。

6.2.2 与其他现行标准比对结果

与其他现行标准的方法比对测定结果详见表 32~表 43。

表 32 新方法 with 分光光度法 (GB/T 7493-87) 配对测定记录表 (地表水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.040	0.040	0.000
2	0.039	0.042	-0.003
3	0.042	0.041	0.001
4	0.040	0.041	-0.001
5	0.040	0.041	-0.001
6	0.039	0.042	-0.003
7	0.040	0.043	-0.003
检验统计量 t	2.39		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 33 新方法 with 分光光度法 (GB/T 7493-87) 配对测定记录表 (地下水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.084	0.080	0.004
2	0.079	0.081	-0.002
3	0.083	0.080	0.003
4	0.084	0.081	0.003
5	0.082	0.082	0.000
6	0.075	0.080	-0.005
7	0.082	0.082	0.000
检验统计量 t	0.38		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 34 新方法 with 分光光度法 (GB/T 7493-87) 配对测定记录表 (生活污水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.111	0.109	0.002
2	0.106	0.109	-0.003
3	0.109	0.107	0.002
4	0.113	0.110	0.003
5	0.109	0.108	0.001
6	0.112	0.109	0.003
7	0.113	0.107	0.006
检验统计量 t	1.95		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 35 新方法 with 分光光度法 (GB/T 7493-87) 配对测定记录表 (电镀行业工业废水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.819	0.841	-0.022
2	0.821	0.838	-0.017
3	0.826	0.832	-0.006
4	0.827	0.820	0.007
5	0.817	0.838	-0.021

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$)(mg/L)
6	0.824	0.826	0.002
7	0.826	0.833	-0.007
检验统计量 t	2.39		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 36 新方法 with 分光光度法 (GB/T 7493-87) 配对测定记录表 (冶炼行业工业废水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$)(mg/L)
1	0.520	0.546	-0.026
2	0.535	0.542	-0.007
3	0.531	0.544	-0.013
4	0.534	0.548	-0.014
5	0.544	0.546	-0.002
6	0.544	0.540	0.004
7	0.546	0.544	0.002
检验统计量 t	1.96		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

对于地表水、地下水样品、生活污水和工业废水样品的测定,采用本标准与方法《水质亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB/T 7493-87)对亚硝酸盐氮的测定结果无显著性差异。

表 37 新方法 with 离子色谱法 (HJ 84-2016) 配对测定记录表 (地表水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$)(mg/L)
1	0.0400	0.0407	-0.0007
2	0.0393	0.0389	0.0004
3	0.0416	0.0388	0.0028
4	0.0400	0.0385	0.0015
5	0.0400	0.0401	-0.0001
6	0.0393	0.0404	-0.0011
7	0.0400	0.0395	0.0005
检验统计量 t	0.94		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 38 新方法 with 离子色谱法 (HJ 84-2016) 配对测定记录表 (地下水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.0839	0.0797	0.0042
2	0.0786	0.0738	0.0048
3	0.0831	0.0743	0.0088
4	0.0839	0.0739	0.0100
5	0.0823	0.0796	0.0027
6	0.0753	0.0816	-0.0063
7	0.0821	0.0741	0.0080
检验统计量 t	2.22		

显著性差异检验结论	无显著性差异
-----------	--------

表 39 新方法 with 离子色谱法 (HJ 84-2016) 配对测定记录表 (生活污水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.111	0.0531	0.0579
2	0.106	0.0526	0.0534
3	0.109	0.0531	0.0559
4	0.113	0.0529	0.0601
5	0.109	0.0520	0.0570
6	0.112	0.0541	0.0579
7	0.113	0.0529	0.0601
检验统计量 t	64.39		
显著性差异检验结论	有显著性差异		

表 40 新方法 with 离子色谱法 (HJ 84-2016) 配对测定记录表 (电镀行业工业废水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.819	0.820	-0.001
2	0.821	0.820	0.001
3	0.826	0.819	0.007
4	0.827	0.813	0.014
5	0.817	0.815	0.002
6	0.824	0.822	0.002
7	0.826	0.812	0.014
检验统计量 t	2.25		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 41 新方法 with 离子色谱法 (HJ 84-2016) 配对测定记录表 (冶炼行业工业废水)

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.520	0.542	-0.022
2	0.535	0.538	-0.003
3	0.531	0.542	-0.011
4	0.534	0.530	0.004
5	0.544	0.542	0.002
6	0.544	0.546	-0.002
7	0.546	0.540	0.006
检验统计量 t	0.98		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

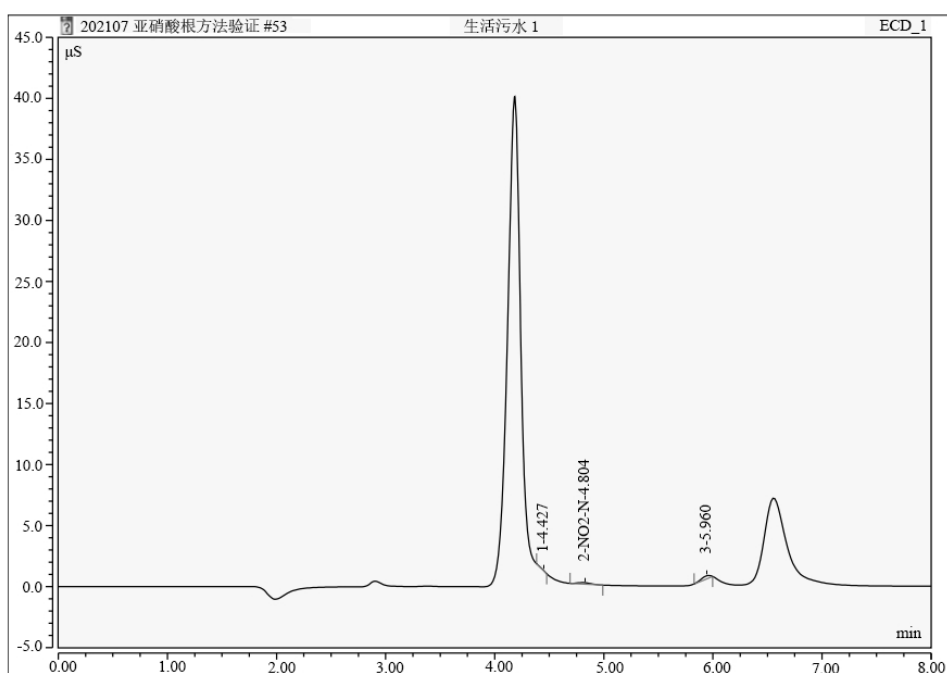


图 12 生活污水测定 NO_2^- 离子色谱图

从谱图（图 12）中可看出，生活污水的在 NO_2^- 离子峰前端有 1 个含量较高的峰（ Cl^- ）对其测定造成干扰。

对于地表水、地下水样品和工业废水样品的测定，采用本标准与方法《水质 无机阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法》（HJ 84-2016）对亚硝酸盐氮的测定结果无显著性差异，对于复杂样品生活污水有显著性差异。

表 42 新方法 with 分光光度法（GB 17378.4-2007）配对测定记录表（海水）

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.052	0.053	0.001
2	0.057	0.055	-0.002
3	0.046	0.046	0.000
4	0.062	0.062	0.000
5	0.047	0.045	-0.002
6	0.043	0.046	0.003
7	0.069	0.071	0.001
8	0.049	0.052	0.003
9	0.054	0.055	0.001
10	0.063	0.062	-0.001
检验统计量 t	0.952		
显著性差异 检验结论	无显著性差异		

表 43 新方法 with 流动分析法（HJ 442.3-2020 附录 D）配对测定记录表（海水）

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
----------	----------------------	----------------------	----------------------------

样本数量 n	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (mg/L)
1	0.052	0.053	0.001
2	0.057	0.054	-0.003
3	0.046	0.045	-0.001
4	0.062	0.061	-0.001
5	0.047	0.045	-0.002
6	0.043	0.043	0.000
7	0.069	0.069	0.000
8	0.049	0.050	0.001
9	0.054	0.053	-0.001
10	0.063	0.061	-0.002
检验统计量 t	-1.956		
显著性差异 检验结论	无显著性差异		

对于海水样品的测定,采用本标准与分光光度法《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)或流动分析法《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020 附录 D)对亚硝酸盐氮的测定结果无显著性差异。

6.2.3 方法比对结论

对于地表水、地下水、生活污水和工业废水样品的测定,采用本标准与方法《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB/T 7493-87)对亚硝酸盐氮的测定结果无显著性差异;对于地表水、地下水和工业废水样品的测定,采用本标准与方法《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)对亚硝酸盐氮的测定结果无显著性差异,对于复杂样品生活污水有显著性差异;对于海水样品的测定,采用本标准与方法《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)对亚硝酸盐氮的测定结果无显著性差异,采用本标准与方法《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020 附录 D)对亚硝酸盐氮的测定结果无显著性差异。

对于水质中亚硝酸盐的测定,本标准方法与《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB/T 7493-87)、《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)(复杂样品如:生活污水除外)、《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)、《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020 附录 D)等效,在生态环境监测工作中可等效使用。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

选择有代表性的7个单位进行方法验证工作,参与方法验证的实验室分别是北京市生态

环境监测中心、河北省生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、山东省烟台生态环境监测中心。所选实验室覆盖全国各地区域（或典型环境条件），能覆盖全国环境监测机构的各类水平，包括市场上主流的品牌、光源的气相分子吸收光谱仪。参与方法验证的实验室及验证人员的基本情况分别见表 44 和表 45。

表 44 参加验证实验室情况

编号	单位名称	验证仪器规格型号	是否具备 CMA 或 CNAS
1	北京市生态环境监测中心	安杰 AJ3700	是
2	河北省生态环境监测中心	北裕 GMA3386	是
3	广东省生态环境监测中心	北裕 GMA3212	是
4	海南省生态环境监测中心	安杰 AJ-3700	是
5	重庆市生态环境监测中心	安杰 AJ-3700	是
6	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	北裕 GMA3376/AU-50	是
7	山东省烟台生态环境监测中心	安杰 AJ-3700	是

表 45 参加验证人员的基本情况

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
马琳	女	55	高级工程师	环境工程	33	北京市生态环境监测中心
王淑娟	女	50	高级工程师	环境工程	26	河北省生态环境监测中心
吴丹	女	36	工程师	环境工程	12	河北省生态环境监测中心
张琤	女	40	高工	应用化学	15	广东省生态环境监测中心
黎文豪	男	32	助工	应用化学	8	广东省生态环境监测中心
雷宇	女	33	工程师	生态学	12	海南省生态环境监测中心
吴思怡	女	29	助理工程师	环境科学	5	海南省生态环境监测中心
郑璇	女	43	正高级工程师	物理化学	12	重庆市生态环境监测中心
王艺	男	24	无	环境工程	2	重庆市生态环境监测中心
杨利利	女	32	工程师	分析化学	4	重庆市生态环境监测中心
陈莹	女	36	工程师	无机化学	8	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
马倩	女	37	工程师	环境工程	15	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
李祥蕾	女	34	工程师	环境科学	8	山东省烟台生态环境监测中心
杨彬彬	女	30	助理工程师	生态学	1	山东省烟台生态环境监测中心
林庆莹	女	30	助理工程师	海洋科学	1	山东省烟台生态环境监测中心

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 方法验证方案

选取 7 个实验室，统一准备验证需要的标准溶液和实际样品（验证样品涵盖标准方法的全部适用范围，包括有证标准物质、地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水），然后与验证单位确定验证时间。标准编制组按类别统一准备验证样品，分发至各个实验室，各验

证实实验室在接到样品 24 h 内进行分析测定，并进行低、中、高浓度加标测定，加标浓度为实际样品浓度 0.5~3 倍。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要验证方法检出限、方法测定下限、方法精密度、方法正确度等。在实验室方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

7.1.2.2 检出限的验证

对实验用水不定期进行多次测定，空白吸光度控制小于 0.03。向空白实验用水中加标，配制浓度为 0.010 mg/L 的亚硝酸盐氮空白加标溶液，分别以盐酸-乙醇体系、柠檬酸-乙醇体系重复分析 7 次，计算均值、标准偏差、检出限及测定下限。空白样品加标浓度满足计算出的方法检出限的 3~5 倍；如若不满足，应按照 HJ 168-2020 的要求，调整样品浓度重新测定，并按照 HJ 168-2020 表 A.1.1 的要求计算。最终方法的检出限为各实验室方法检出限的最大值，以 4 倍方法检出限确定为本方法被测目标物的测定下限。

7.1.2.3 方法精密度的验证

（1）有证标准物质的测定：根据 HJ 168-2020 对有证标准物质的低、中、高验证浓度要求，调研生态环境部标准样品研究所、国家标准物质中心、国家海洋环境监测中心、水利部水环境监测评价研究中心及坛墨质检标准物质中心等第三方标准物质销售机构所能提供的亚硝酸盐氮有证标准物质的浓度规格（表 46），结合线性范围、校准曲线浓度范围，结合线性范围、校准曲线浓度范围，选用 200644（0.0509 mg/L±0.0025 mg/L）、200643（0.260 mg/L±0.014 mg/L）、B21040281（2.27 mg/L±0.11 mg/L）的有证标准物质，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

表 46 亚硝酸盐氮有证标准物质的浓度规格

生产单位	有证标准物质编号	名称	浓度
生态环境部标准样品研究所	GSB 07-3165-2014	亚硝酸盐（以 N 计）	50.9 μg/L
		亚硝酸盐（以 N 计）	66.8 μg/L
		亚硝酸盐（以 N 计）	0.260 mg/L
坛墨质检标准物质中心	BY400042	水质 亚硝酸盐（以 N 计）	2.27 mg/L
		水质 亚硝酸盐（以 N 计）	58.8 μg/L
		水质 亚硝酸盐（以 N 计）	9.78 mg/L
水利部水环境监测评价研究中心	GBW(E)080200	水中亚硝酸盐氮标准样品	0.02 mg/L~0.5 mg/L

（2）实际样品测定：7 个实验室对统一分发的地表水、地下水、生活污水、典型工业废水（炼油厂出口、榨菜厂出口）和海水的实际样品及低、中、高浓度加标测定，验证单位收到样品后要求 24 h 之内测定，样品参考浓度及建议加标浓度见表 47，平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

标准编制组对各验证实验室的方法验证报告中数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

表 47 实际样品参考浓度及建议加标浓度（单位：mg/L）

样品类型	参考浓度	加标量 1 (低)	加标量 2 (中)	加标量 3 (高)
地表水	0.160	0.1	0.2	0.3
地下水	0.083	0.05	0.1	0.2
生活污水	0.111	0.05	0.1	0.2
工业废水 1	0.106	0.05	0.1	0.2
工业废水 2	1.12	0.5	1.0	2.0*
海水	0.192	0.1	0.2	0.4
*加标后水样可采用自动稀释 1 倍后测定。				

7.1.2.4 方法正确度的验证

(1) 有证标准物质的测定：选用 200644 (0.0509 mg/L±0.0025 mg/L)、200643 (0.260 mg/L±0.014 mg/L)、B21040281 (2.27 mg/L±0.11 mg/L) 的有证标准物质，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度或含量样品的相对误差。

(2) 实际样品测定：7 个实验室对统一分发的地表水、地下水、生活污水、典型工业废水（炼油厂出口、榨菜厂出口）和海水的实际样品及低、中、高浓度加标测定，验证单位收到样品后要求 24 h 之内测定，样品参考浓度及建议加标浓度见表 47，平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各浓度样品的加标回收率。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对误差均值和加标回收率最终值。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 主要验证过程

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

《方法验证报告》见附件。

7.2.2 验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。《方法验证报告》详见附件。方法检出限、精密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结论如下：

(1) 方法检出限及测定下限

本标准采用空白加标方法测定的亚硝酸盐氮方法检出限为 0.003 mg/L，测定下限为 0.012 mg/L。

(2) 方法精密度

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）浓度为 0.0509 mg/L±0.0025 mg/L、0.260 mg/L±0.014 mg/L 和 2.27 mg/L±0.11 mg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.00%~2.2%、0.14%~1.8%、0.18%~0.62%；实验室间相对标

准偏差分别为：1.4%、1.7%、1.5%；重复性限分别为：0.002 mg/L、0.006 mg/L、0.028 mg/L；再现性限分别为：0.14 mg/L、0.73 mg/L、6.3 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.171 mg/L，加标样品浓度平均值为 0.270 mg/L、0.364 mg/L、0.465 mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.23%~1.0%、0.15%~1.5%、0.40%~3.1%、0.23%~1.4%；实验室间相对标准偏差分别为：8.2%、4.6%、5.3%、3.8%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.013 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：0.48 mg/L、0.76 mg/L、1.0 mg/L、1.3 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.082 mg/L，加标样品浓度平均值为 0.132 mg/L、0.183 mg/L、0.284 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.46%~1.5%、0.31%~2.3%、0.22%~1.8%、0.29%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为：5.1%、3.8%、3.0%、3.0%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.004 mg/L、0.005 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：0.23 mg/L、0.37 mg/L、0.51 mg/L、0.80 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.208 mg/L，加标样品浓度平均值为 0.308 mg/L、0.409 mg/L、0.609 mg/L 的海水统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.25%~0.95%、0.14%~0.79%、0.16%~0.85%、0.26%~0.71%；实验室间相对标准偏差分别为：5.8%、3.8%、2.6%、2.4%；重复性限分别为：0.004 mg/L、0.004 mg/L、0.006 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：0.58 mg/L、0.86 mg/L、1.1 mg/L、1.7 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.102 mg/L，加标样品浓度平均值为 0.151 mg/L、0.203 mg/L、0.303 mg/L 的生活污水统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.30%~2.2%、0.25%~2.9%、0.35%~0.86%、0.13%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为：9.8%、8.1%、6.4%、5.3%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.004 mg/L、0.016 mg/L；再现性限分别为：0.29 mg/L、0.42 mg/L、0.57 mg/L、0.85 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 1.12 mg/L，加标样品浓度平均值为 1.60 mg/L、2.12 mg/L、3.18 mg/L 的工业废水 1 进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.20%~1.4%、0.26%~1.7%、0.30%~1.4%、0.38%~1.1%；实验室间相对标准偏差分别为：2.1%、3.5%、1.6%、4.1%；重复性限分别为：0.020 mg/L、0.034 mg/L、0.044 mg/L、0.063 mg/L；再现性限分别为：3.1 mg/L、4.5 mg/L、5.9 mg/L、8.9 mg/L。

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.111 mg/L，加标样品浓度平均值为 0.161 mg/L、0.212 mg/L、0.314 mg/L 的工业废水 2 进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：0.44%~1.7%、0.00%~1.1%、0.40%~1.5%、0.34%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为：13%、9.3%、6.1%、4.3%；重复性限分别为：0.19 mg/L、0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.007 mg/L；再现性限分别为：0.36 mg/L、0.45 mg/L、0.59 mg/L、0.88 mg/L。

（3）方法正确度

7 个实验室分别对含亚硝酸盐氮（以 N 计）浓度为 0.0509 mg/L±0.0025 mg/L、0.260

mg/L \pm 0.014 mg/L、2.27 mg/L \pm 0.11 mg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次平行测定，相对误差分别为：1.4%、1.4%、1.3%；相对误差最终值分别为 1.4% \pm 2.6%、1.4% \pm 1.7%、1.3% \pm 1.4%。

7 家实验室分别对亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.171 mg/L，加标浓度为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 93.0%~108%、85.0%~102%、91.3%~106%，加标回收率最终值分别为 99.8% \pm 9.6%、96.6% \pm 12%、98.7% \pm 9.6%。

7 家实验室分别对亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.082 mg/L，加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 96.0%~106%、96.0%~107%、95.5%~107%，加标回收率最终值分别为 101% \pm 7.4%、101% \pm 7.2%、101% \pm 7.4%。

7 家实验室分别对亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.208 mg/L，加标浓度为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L 的海水统一实际样品进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 95.7%~105%、97.5%~105%、98.8%~108%，加标回收率最终值分别为 101% \pm 5.8%、101% \pm 6.2%、102% \pm 8.2%。

7 家实验室分别对亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.102 mg/L，加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的生活污水统一实际样品进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 93.5%~106%、98.0%~106%、95.0%~107%，加标回收率最终值分别为 98.7% \pm 9.2%、101% \pm 6.2%、100% \pm 7.2%。

7 家实验室分别对亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 1.12 mg/L，加标浓度为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的工业废水 1 统一实际样品进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 84.0%~103%、98.0%~105%、97.0%~119%，加标回收率最终值分别为 97.7% \pm 14%、100% \pm 5.2%、103% \pm 15%。

7 家实验室分别对亚硝酸盐氮（以 N 计）平均测定浓度为 0.111 mg/L，加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的工业废水 2 统一实际样品进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 96.6%~104%、98.0%~106%、99.1%~108%，加标回收率最终值分别为 101% \pm 4.8%、102% \pm 6.6%、103% \pm 7.0%。

（4）方法校准曲线

7 个实验室验证校准曲线相关系数范围为 0.9990~0.9999，校准曲线中间点浓度测定相对误差在-4.0%~5.0%之间。

（5）方法空白

7 个实验室验证实验室空白均低于方法检出限。

（6）评估结论

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

8 与开题报告的差异说明

无。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2023年3月24日,生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会(视频会),标准编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍,经质询、讨论,形成以下审查意见:

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整。
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。
- 三、标准定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容完善。

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

1、进一步确认载流液的保存要求;

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

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

10 参考文献

- [1]文冬光,何江涛,孙继朝,等. DZ/T 0290-2015《地下水水质标准》解读[M]. 北京:地质出版社,2016.
- [2]国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社 2002.
- [3]朱兆良,邢光熹. 氮循环-维系地球生命生生不息的一个自然过程. 清华大学出版社,暨南大学出版社. [EB/OL]. [2020-12-15]. <https://max.book118.com/html/2019/0126/7042106006002004.shtm>.
- [4]朱兆良.氮循环:有关农业生产、环境保护与人类健康(修订版)[M]. 清华大学出版社,暨南大学出版社,2010.
- [5]张日钊,李斐然等. 海洋氮循环过程及基于基因组代谢网络模型的预测[J]. 微生物学报. 2020, 60(6): 1130-1147.
- [6]王晓姗,刘杰. 海洋氮循环细菌研究进展[J]. 科学技术与工程2009, 9(17): 5057-5064.
- [7]国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB 14848-2017 [S].北京:中国标准出版社,2017.
- [8]国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2022 [S].北京:中国标准出版社,2022.
- [9]国家环境保护局. 海水水质标准: GB3097-1997[S].北京:中国环境科学出版社,1997.
- [10]国家卫生和计划生育委员会、国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762-2017) [S]. [EB/OL]. [2020-10-30].<http://down.foodmate.net/standard/yulann.php?itemid=50748>.
- [11]国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会. 饮用天然矿泉水: GB 8537-2008 [S]. [EB/OL]. [2020-10-30]. <http://c.gb688.cn/bzgk/gb/showGb?type=online&hcno=8A5AC6D>

9A61E82B8EA2622643A2644D9.

- [12]国家质量技术监督局. 瓶装饮用纯净水: GB 17323-1998[S].[EB/OL]. [2020-10-30]. <http://c.gb688.cn/bzgk/gb/showGb?type=online&hcno=C956E7AE4186BA3480563F1428DC818B>.
- [13]中华人民共和国卫生部、国家标准化管理委员会. 瓶(桶)装饮用纯净水卫生标准: GB 17324-2003[S]. [EB/OL]. [2020-10-30]. <https://www.doc88.com/p-0713226854961.html>.
- [14]中华人民共和国生态环境部办公厅.关于印《2020年国家生态环境监测方案》的通知(环办监测函[2020]69号).
- [15]国家环境保护局. 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法: HJ/T 197-2005[S].北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [16]国家环境保护局.水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法: HJ/T 195-2005[S].北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [17]国家环境保护局.水质 凯氏氮的测定 气相分子吸收光谱法: HJ/T 196-2005[S].北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [18]国家环境保护局.水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法: HJ/T 198-2005[S].北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [19]国家环境保护局.水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法: HJ/T 199-2005[S].北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [20]国家环境保护局.水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法: HJ/T 200-2005[S].北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [21]中国水利学会. 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法: T/CHES 14-2017[S].
- [22]ISO 6777-1984: Water quality: Determination of nitrite; Molecular absorption spectrometric method[S].
- [23]NF T90-013-1993: Water quality-Determination of nitrite-Molecular absorption spectrometric method[S].
- [24]JIS K0400-43-30-2000: Water quality-Determination of nitrite-Molecular absorption spectrometric method[S].
- [25]ISO 7890-3-1988: Water quality-Determination of nitrate-Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid[S].
- [26]JIS K0400-43-60-2000: Water quality-Determination of nitrate-Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid[S].
- [27]ISO 10304-1-2007: Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate[S].
- [28]NF T90-042-1-2009: Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 1: determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate[S].
- [29]JIS K0400-35-40-2000: Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions-Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulfate in waste water[S].

- [30]ISO 13395-1996: Water quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection[S].
- [31]JIS K0170-2-2011: Testing methods for water quality by flow analysis-Part 2: Nitrite nitrogen and nitrate nitrogen[S].
- [32]EPA 300.0-1993: Determination of inorganic anions by ion chromatography[S]. [EB/OL]. [2020-12-24]. <https://www.docin.com/p-520804618.html>.
- [33]美国标准EPA 353.2-1993:Determination of nitrate-nitrite nitrogen by automated colorimetry[S]
- [34]ASTM D4327-11: Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography[S]. [EB/OL]. [2020-12-24]. <https://www.doc88.com/p-5109725864452.html?r=1>.
- [35]EN 26777-1993: Water Quality-Determination of Nitrite-Molecular Absorption Spectrometric Method[S].
- [36]环境保护部. 水质 无机阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法: HJ 84-2016 [S].北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [37]国家环境保护局. 水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法: GB 7493-87[S].北京: 中国环境科学出版社, 1987.
- [38]中华人民共和国卫生部、国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标: GB 5750.5-2006[S].北京: 中国标准出版社, 2006.
- [39]国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会.海洋监测规范 第4部分海水分析: GB 17378.4-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [40]国家海洋局. 海洋监测技术规程 第1部分海水: HY/T 147.1-2013[S].
- [41]环境保护部. 近岸海域环境监测规范: HJ 442-2020[S].北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [42]中华人民共和国住房和城乡建设部.CJ/T 51-2018 城镇污水水质标准检验方法[S].[EB/OL]. [2020-12-24].<https://max.book118.com/html/2018/1209/8042065121001136.shtm>.
- [43]Cresser, M.S, Isaacson, P.J. The analytical potential of gas-phase molecular absorption spectrometry for the determination of anions in solution. *Talanta*[J], 1976, 23(11/12):885-888.
- [44]臧平安.气相分子吸收光谱法简介[J].光谱仪器与分析,1999,1:1-4.
- [45]臧平安.气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根的研究[J]. 分析化学, 1991, 19(12):1363-1366.
- [46]臧平安.气相分子吸收光谱法测定水中硫化物[J]. 宝钢技术, 1997, (4): 33-36.
- [47]臧平安.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J]. 宝钢技术, 1996, (1): 49-52.
- [48]Tsikas D. Analysis of Nitrite and Nitrate in Biological Fluids by Assays Based on the Griess Reaction: Appraisal of the Griess Reaction in the L-arginine/nitric Oxide Area of Research[J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 851(1-2): 51.
- [49] Mesquita RBR, Ferreira MTSOB, Segundo RLA, et al. Development of a Sequential Injection System for the Determination of Nitrite and Nitrate in Waters with Different Salinity: Application to Estuaries in Nw Portugal[J]. *Analytical Methods*, 2009, 1 (3) : 195-202.
- [50] Gapper LW, Fong BY, Otter DE, et al. Determination of Nitrite and Nitrate in Dairy

- Products by Ion Exchange LC with Spectrophotometric Detection[J]. *International Dairy Journal*, 2004, 14(10):881–887.
- [51] Moorcroft M J, Davis J, Compton R G. Detection and Determination of Nitrate and Nitrite: A Review[J]. *Talanta*, 2001, 54(5):785-803.
- [52] Kanda Y, Taira M. Flow-injection Analysis Method for the Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Water Samples Using a Chemiluminescence NO Monitor[J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2003, 19(5): 695-699.
- [53] Li J, Li Q, Lu C, et al. Determination of Nitrite in Tap Waters Based on Fluorosurfactant-capped Gold Nanoparticles-enhanced Chemiluminescence from Carbonate and Peroxy nitrous Acid[J]. *Analyst*, 2011, 136(11): 2379-2384.
- [54] Jedlicková V, Paluch Z, Alusík S. Determination of Nitrate and Nitrite by High-performance Liquid Chromatography in Human Plasma[J]. *Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences*, 2002, 780(1): 193-197.
- [55] Ferreira I, Silva S. Quantification of Residual Nitrite and Nitrate in Ham by Reverse-phase High Performance Liquid Chromatography/diode Array Detector[J]. *Talanta*, 2008, 74(5): 1598-1602.
- [56] Kodamatani H, Yamazaki S, Saito K, et al. Selective Determination Method for Measurement of Nitrite and Nitrate in Water Samples Using High-performance Liquid Chromatography with Postcolumn Photochemical Reaction and Chemiluminescence Detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216 (15): 3163–3167.
- [57] Li H, Meininger C J, Wu G. Rapid Determination of Nitrite by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection[J]. *Journal of Chromatography B Biomedical Sciences & Applications*, 2000, 746(2): 199–207.
- [58] Armijo F, Carmen Goya M, Reina M, et al. Electrocatalytic Oxidation of Nitrite to Nitrate Mediated by Fe (III) Poly-3-aminophenyl Porphyrin Grown on Five Different Electrode Surfaces[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2007, 268(1–2): 148–154.
- [59] Gao L, Barber-Singh J, Kottegoda S, et al. Determination of Nitrate and Nitrite in Rat Brain Perfusates by Capillary Electrophoresis[J]. *Electrophoresis*, 2004, 25(9): 1264–1269.
- [60] Gáspár A, Juhász P, Bágyi K. Application of Capillary Zone Electrophoresis to the Analysis and to a Stability Study of Nitrite and Nitrate in Saliva[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1065(2):327–331.
- [61] Kazemzadeh A, Ensafi AA. Sequential Flow Injection Spectrophotometric Determination of Nitrite and Nitrate in Various Samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 442 (2) : 319–326.
- [62] Fukushi K, Nakayama Y, Tsujimoto J. Highly Sensitive Capillary Zone Electrophoresis with Artificial Seawater as the Background Electrolyte and Transient Isotachopheresis as the On-line Concentration Procedure for Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate

- in Seawater[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1005(1): 197–205.
- [63] Yue X F, Zhang Z Q, Yan H T. Flow Injection Catalytic Spectrophotometric Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate[J]. *Talanta*, 2004, 62(1): 97–101.
- [64] Zuo Y, Wang C, Van T. Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate in Dew, Rain, Snow and Lake Water Samples by Ion-pair High-performance Liquid Chromatography [J]. *Talanta*, 2006, 70(2): 281–285.
- [65] Zhang M, Yuan D, Chen G, et al. Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate at Nanomolar Level in Seawater Using On-line Solid Phase Extraction Hyphenated with Liquid Waveguide Capillary Cell for Spectrophotometric Detection[J]. *Microchimica Acta*, 2009, 165(3-4): 427–435.
- [66] Drolc A, Vrtovec J. Nitrate and Nitrite Nitrogen Determination in Waste Water Using On-line Uv Spectrometric Method[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 4228–4233.
- [67] 夏明, 双波长. k系数-紫外分光光度法同时测定水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J]. *环境研究与监测*, 2011(3): 34-36.
- [68] 冯伟科, 熊珺, 罗佳玲, 等. 离子色谱法同时测定牛奶及其制品中的亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐和硫氰酸盐[J]. *现代食品科技*, 2011, 27(9): 1157-1159.
- [69] Yaqoob M, Nabi A, Worsfold PJ. Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Waters Using Flow Injection with Spectrophotometric Detection[J]. *Journal-Chemical Society of Pakistan*, 2013, 35(2): 533-539.
- [70] Feng S, Zhang M, Huang Y, et al. Simultaneous Determination of Nanomolar Nitrite and Nitrate in Seawater Using Reverse Flow Injection Analysis Coupled with a Long Path Length Liquid Waveguide Capillary Cell[J]. *Talanta*, 2013, 117(22): 456-462.
- [71] Brandao GC, Matos GD, Pereira RN, et al. Development of a Simple Method for the Determination of Nitrite and Nitrate in Groundwater by High-resolution Continuum Source Electrothermal Molecular Absorption Spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 806(806C): 101-106.
- [72] 朱敬萍, 胡红美, 张小军, 等. 连续流动注射法同时测定海水中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. *浙江海洋学院学报 (自然科学版)*, 2015, 34(6): 543–547.
- [73] Shariati-Rad M, Irandoust M, Haghghi M. Introduction of a Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate in Water Samples Using Partial Least Squares[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2015, 12(12): 3837-3842.
- [74] Santos JLO, Leite OD, Vieira ADM, et al. Use of a Digital Image in Flow Analysis: Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Waters [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015, 27(1): 287-288.
- [75] 尹力, 叶翠红, 申慧彦, 等. 紫外光谱结合间隔偏最小二乘法测定短程硝化过程中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的含量[J]. *绿色科技*, 2017(20): 100-104.
- [76] 中国标准研究中心. 《标准编写规则 第4部分: 化学分析方法》 (GB/T 20001.4-2001)

- [S].[EB/OL]. [2020-10-24]. <https://wenku.baidu.com/view/225394aa66ec102de2bd960590c69ec3d5bbdbfe.html>
- [77]环境保护部.环境监测 分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [78]齐文启, 臧平安, 郝俊, 等. 气相分子吸收光谱仪光源优化方案探讨[J].现代科学仪器, 2016(06):53-55.
- [79]王建, 曹民.气相分子吸收光谱法的新进展[J].河南科技, 2015, 5(640):157-158.
- [80]代阿芳, 黄依凡, 范慧, 赵宣委, 王祖林, 气相分子吸收光谱法测定地下水中亚硝酸盐氮、氨氮、硝酸盐氮[J]. 化学分析计量, 2020, 29(1):75-78.
- [81]赵云, 光谱法和色谱法测定水中亚硝酸盐氮对比研究[J], 水利技术监督, 2018, 2: 23-4.
- [82]叶敏强, 季相星, 李秋潼, 曹雷. 气相分子吸收光谱法测定海水中亚硝酸盐氮[J], 环境监控与预警, 2017, 9(2):35-37.
- [83]余海霞, 叶旭红, 郑桂芳, 王黎佳, 气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮浓度不确定度评定[J], 工业安全与环保, 2013, 39(10):20-22.
- [84]国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会. 海洋调查规范 第4部分 海水化学要素调查: GB/T 12763.4-2007[S].
- [85]文冬光, 何江涛, 孙继朝, 等. DZ/T 0290-2015《地下水水质标准》解读[M]. 北京: 地质出版社, 2016.
- [86]上海市质量技术监督局. 生活饮用水水质标准: DB31/T 1091-2018[S].[EB/OL]. [2021-1-13]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/15/53241.html>.
- [87]深圳市市场监督管理局. 生活饮用水水质标准: DB4403/T 60-2020[S].[EB/OL]. [2021-1-13]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/15/76679.html>.
- [88]生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164-2020[S].北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [89]生态环境部. 地表水环境质量监测技术规范: HJ 91.2-2022[S].北京: 中国环境出版集团, 2022.
- [90]生态环境部. 污水监测技术规范: HJ 91.1-2019[S].北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [91]国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会.海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输: GB 17378.3-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [92]常淼, 张建中, 张嘉骅, 师浩凌, 刘梦潇. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮和亚硝酸盐氮[J], 干旱环境监测. 2019, 33(03):102-106+139.
- [93]生态环境部. 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法: HJ 1226-2021[S].北京: 中国环境出版集团, 2021.
- [94]环境保护部. 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法: HJ 503-2009[S].北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [95]ISO 5667-3-2018: Water quality- Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples [S]. [EB/OL]. [2022-08-31]. <https://www.doc88.com/p-2611699930728.html>.

附件

方法验证报告

方法名称：《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》

项目承担单位：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证单位：北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、山东省烟台生态环境监测中心

项目负责人及职称：邢冠华 正高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊8号院乙 电话：010-84943195

报告编写人及职称：邢冠华 正高级工程师

报告日期：2021 年 10 月 15 日

1 原始测试数据

参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《合格评定化学分析方法确认和验证指南》（GB/T 27417-2017）中要求开展《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》的方法验证工作。本方法的7个验证实验室分别为：1-北京市生态环境监测中心、2-河北省生态环境监测中心、3-广东省生态环境监测中心、4-海南省生态环境监测中心、5-重庆市生态环境监测中心、6-黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、7-山东省烟台生态环境监测中心。

1.1 实验室基本情况

参加验证单位人员、验证使用的仪器、试剂及溶剂情况见表 1-1~表 1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位
马琳	女	55	高级工程师	环境工程	33	北京市生态环境监测中心
王淑娟	女	50	高级工程师	环境工程	26	河北省生态环境监测中心
吴丹	女	36	工程师	环境工程	12	河北省生态环境监测中心
张琤	女	40	高工	应用化学	15	广东省生态环境监测中心
黎文豪	男	32	助工	应用化学	8	广东省生态环境监测中心
雷宇	女	33	工程师	生态学	12	海南省生态环境监测中心
吴思怡	女	29	助理工程师	环境科学	5	海南省生态环境监测中心
郑璇	女	43	正高级工程师	物理化学	12	重庆市生态环境监测中心
王艺	男	24	无	环境工程	2	重庆市生态环境监测中心
杨利利	女	32	工程师	分析化学	4	重庆市生态环境监测中心
陈莹	女	36	工程师	无机化学	8	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
马倩	女	37	工程师	环境工程	15	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
李祥蕾	女	34	工程师	环境科学	8	山东省烟台生态环境监测中心
杨彬彬	女	30	助理工程师	生态学	1	山东省烟台生态环境监测中心
林庆莹	女	30	助理工程师	海洋科学	1	山东省烟台生态环境监测中心

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
气相分子吸收光谱仪	安杰 AJ3700	05-05	良好	北京市生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	北裕 GMA3386	10200371A001	良好	河北省生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	北裕 GMA3212	1410001A102	校准	广东省生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	安杰 AJ-3700	16-05	校准	海南省生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	安杰 AJ-3700	06-01	良好	重庆市生态环境监测中心

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
气相分子吸收光谱仪	北裕 GMA3376/AU-50	12200543A001、 12200418A002	良好	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
气相分子吸收光谱仪	安杰 AJ-3700	14-12	良好	山东省烟台生态环境监测中心

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
亚硝酸钠/亚硝酸盐氮标准溶液	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所、22 ml、103315	/	北京市生态环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml、20200921 优级纯	/	北京市生态环境监测中心
柠檬酸	天津虔诚伟业科技发展有限公司、500 g、20201222 优级纯	/	北京市生态环境监测中心
无水乙醇	北京市通广精细化工公司、500 ml、20180413 优级纯	/	北京市生态环境监测中心
亚硝酸钠/亚硝酸盐氮标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心 50 ml、1000 mg/L、GSB04-2840-2011（203043-1）	/	河北省生态环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml、优级纯、20190118	/	河北省生态环境监测中心
柠檬酸	天津市光复精细化工研究所 500 g、分析纯、20191221	/	河北省生态环境监测中心
无水乙醇	天津市光复精细化工研究所 500 ml、优级纯、20191213	/	河北省生态环境监测中心
亚硝酸钠/亚硝酸盐氮标准溶液	生态环境部标准样品研究所，100 mg/L	/	广东省生态环境监测中心
盐酸	西陇，优级纯	/	广东省生态环境监测中心
柠檬酸	国药，分析纯	/	广东省生态环境监测中心
无水乙醇	阿拉丁，分析纯	/	广东省生态环境监测中心
亚硝酸钠/亚硝酸盐氮标准溶液	国家海洋环境监测中心，GBW（E）081698，100 mg/L	/	海南省生态环境监测中心
盐酸	广州化学试剂厂，优级纯，500ml，20170806-1，36%~38%	/	海南省生态环境监测中心
柠檬酸	西陇化工股份有限公司，分析纯，500 g，150310-1，≥99.5%	/	海南省生态环境监测中心
无水乙醇	广东广试试剂科技有限公司，分析纯，500 ml，2021040306，≥99.7%	/	海南省生态环境监测中心
亚硝酸钠/亚硝酸盐氮标准溶液	环境保护部标准样品研究所、20 ml、103314	/	重庆市生态环境监测中心
盐酸	重庆川东化工（集团）有限公司、500 ml、优级纯	/	重庆市生态环境监测中心
柠檬酸	重庆川东化工（集团）有限公司、500 mg、优级纯	/	重庆市生态环境监测中心
无水乙醇	重庆川东化工（集团）有限公司、500 ml、优级纯	/	重庆市生态环境监测中心
亚硝酸钠/亚硝酸盐氮标准溶液	国家标准样品研究所 102123、100 mg/L	/	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
盐酸	天津科密欧 500 ml、优级纯	/	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
柠檬酸	国药 500 g、优级纯	/	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
无水乙醇	天津富宇精细化工 500 ml、 $\geq 99.7\%$	/	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心
亚硝酸钠/亚硝酸盐氮标准溶液	环保部标样研究所；20 ml；103312；100 mg/L，不确定度 2%	/	山东省烟台生态环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司；500 ml，10011018，分析纯	/	山东省烟台生态环境监测中心
柠檬酸	上海安谱实验科技股份有限公司；500 g；O0230045，优级纯	/	山东省烟台生态环境监测中心
无水乙醇	国药集团化学试剂有限公司；500 ml，10009218，分析纯	/	山东省烟台生态环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

7 个实验室均分别采用盐酸-乙醇和柠檬酸-乙醇 2 种体系对《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》中被测目标物检出限进行验证，具体数据结果汇总见表 1-4、表 1-5。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表（盐酸-乙醇体系）

测试日期：2021 年 07 月 22 日~8 月 31 日

实验室号	1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台	
测定结果	1	0.0040	0.0103	0.0106	0.0098	0.0059	0.0079	0.0097
	2	0.0040	0.0103	0.0094	0.0091	0.0072	0.0073	0.0090
	3	0.0040	0.0103	0.0114	0.0098	0.0072	0.0066	0.0093
	4	0.0040	0.0098	0.0098	0.0098	0.0066	0.0073	0.0094
	5	0.0037	0.0112	0.0102	0.0104	0.0072	0.0066	0.0097
	6	0.0045	0.0112	0.0110	0.0098	0.0072	0.0073	0.0086
	7	0.0037	0.0103	0.0098	0.0098	0.0072	0.0073	0.0085
平均值 (mg/L)	0.004	0.010	0.010	0.010	0.007	0.007	0.009	
标准偏差 (mg/L)	0.00027	0.00052	0.00072	0.00038	0.00051	0.00046	0.00047	
相对标准偏差 (%)	6.7	5.2	7.0	3.88	7.3	6.3	5.2	
加标浓度 (mg/L)	0.004	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/L)	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	
测定下限 (mg/L)	0.004	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	0.008	

注：测定结果保留 4 位小数；平均值保留 3 位小数；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。加标浓度保留 3 位小数；检出限保留 1 位有效数字，且只入不舍；测定下限保留 3 位小数。

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表（柠檬酸-乙醇体系）

测试日期：2021 年 07 月 22 日~8 月 31 日

实验室号	1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台
------	------	------	------	------	------	-------	------

实验室号	1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台	
测定结果	1	0.0048	0.0110	0.0113	0.0066	0.0090	0.0082	0.0100
	2	0.0053	0.0113	0.0097	0.0066	0.0085	0.0090	0.0110
	3	0.0053	0.0098	0.0113	0.0060	0.0080	0.0097	0.0110
	4	0.0048	0.0099	0.0101	0.0060	0.0080	0.0104	0.0110
	5	0.0053	0.0099	0.0105	0.0060	0.0074	0.0104	0.0100
	6	0.0048	0.0110	0.0109	0.0060	0.0080	0.0104	0.0110
	7	0.0048	0.0106	0.0117	0.0054	0.0083	0.0104	0.0100
平均值 (mg/L)	0.005	0.010	0.0108	0.006	0.008	0.010	0.010	
标准偏差 (mg/L)	0.00026	0.00063	0.00072	0.00041	0.00050	0.00088	0.00058	
相对标准偏差 (%)	5.2	6.3	6.7	6.83	6.1	9.0	5.8	
加标浓度 (mg/L)	0.005	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/L)	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	
测定下限 (mg/L)	0.004	0.008	0.012	0.008	0.008	0.012	0.008	

注：测定结果保留 4 位小数；平均值保留 3 位小数；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。加标浓度保留 3 位小数；检出限保留 1 位有效数字，且只入不舍；测定下限保留 3 位小数。

1.3 方法精密度测试数据

7 个实验室统一采用低、中、高浓度的有证标准物质和 6 种不同类别实际水样对《水质亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》中被测目标物精密度进行验证，分别对样品进行 6 次重复测定。计算每个浓度级别有证标准物质和实际水样 6 次测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，汇总数值详见表 1-6 和表 1-7。

表 1-6 精密度测试数据（有证标准物质）

测试日期：2021 年 07 月 22 日~8 月 31 日

实验室号	有证标准物质	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1 北京	低	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.00	0.00
	中	0.265	0.264	0.265	0.264	0.265	0.265	0.265	0.00052	0.20
	高	2.29	2.29	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	0.0052	0.23
2 河北	低	0.051	0.052	0.051	0.052	0.052	0.053	0.052	0.00075	1.4
	中	0.260	0.263	0.261	0.262	0.263	0.263	0.262	0.0013	0.50
	高	2.24	2.23	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	0.0041	0.18
3 广东	低	0.050	0.052	0.051	0.052	0.051	0.050	0.051	0.00089	1.7
	中	0.266	0.265	0.258	0.260	0.254	0.265	0.261	0.0048	1.8
	高	2.29	2.28	2.30	2.30	2.30	2.29	2.29	0.0082	0.36
4 海南	低	0.051	0.052	0.052	0.052	0.051	0.052	0.052	0.00052	1.0
	中	0.259	0.258	0.259	0.257	0.256	0.256	0.258	0.0014	0.54

	高	2.24	2.22	2.22	2.22	2.21	2.20	2.22	0.013	0.59
5 重庆	低	0.051	0.051	0.052	0.051	0.052	0.052	0.051	0.00068	1.3
	中	0.265	0.261	0.264	0.266	0.265	0.264	0.264	0.0015	0.58
	高	2.24	2.23	2.24	2.25	2.24	2.22	2.24	0.0086	0.38
6 哈尔滨	低	0.050	0.052	0.049	0.050	0.050	0.049	0.050	0.0011	2.2
	中	0.249	0.251	0.252	0.254	0.253	0.257	0.253	0.0027	1.1
	高	2.26	2.27	2.25	2.29	2.27	2.28	2.27	0.014	0.62
7 烟台	低	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.00	0.00
	中	0.265	0.266	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.00037	0.14
	高	2.22	2.20	2.22	2.21	2.24	2.24	2.22	0.013	0.59
注：测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。										

表 1-7 精密度测试数据（实际样品）

测试日期：2021 年 07 月 22 日~8 月 31 日

实验室号	样品	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	
		1	2	3	4	5	6				
1 北京	地表水	实际含量	0.159	0.158	0.158	0.159	0.158	0.159	0.158	0.00055	0.35
		加标（低）	0.252	0.255	0.255	0.252	0.255	0.253	0.254	0.0015	0.59
		加标（中）	0.354	0.349	0.345	0.353	0.349	0.342	0.349	0.0046	1.3
		加标（高）	0.448	0.452	0.449	0.449	0.451	0.450	0.450	0.0015	0.33
	地下水	实际含量	0.082	0.082	0.082	0.082	0.082	0.083	0.082	0.00041	0.50
		加标（低）	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.133	0.132	0.00041	0.31
		加标（中）	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186	0.187	0.186	0.00041	0.22
		加标（高）	0.288	0.286	0.285	0.287	0.286	0.286	0.286	0.0010	0.36
	海水	实际含量	0.198	0.199	0.199	0.198	0.199	0.199	0.199	0.00052	0.26
		加标（低）	0.297	0.296	0.296	0.297	0.298	0.297	0.297	0.00075	0.25
		加标（中）	0.404	0.404	0.404	0.402	0.407	0.406	0.404	0.0018	0.44
		加标（高）	0.608	0.610	0.604	0.608	0.608	0.604	0.607	0.0024	0.40
	生活污水	实际含量	0.087	0.087	0.086	0.087	0.087	0.087	0.087	0.00041	0.47
		加标（低）	0.134	0.134	0.133	0.132	0.133	0.133	0.133	0.00075	0.57
		加标（中）	0.186	0.185	0.186	0.184	0.185	0.185	0.185	0.00075	0.41
		加标（高）	0.285	0.281	0.283	0.283	0.286	0.285	0.284	0.0018	0.65
	工业废水 1	实际含量	1.12	1.12	1.13	1.13	1.12	1.12	1.12	0.0052	0.46
		加标（低）	1.59	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	0.0041	0.26
		加标（中）	2.12	2.12	2.14	2.13	2.14	2.14	2.13	0.0098	0.46
		加标（高）	3.21	3.19	3.18	3.23	3.20	3.17	3.19	0.022	0.68
工业废水 2	实际含量	0.108	0.108	0.108	0.107	0.107	0.108	0.108	0.00052	0.48	
	加标（低）	0.156	0.156	0.155	0.156	0.156	0.155	0.156	0.00052	0.33	
	加标（中）	0.205	0.207	0.206	0.207	0.207	0.206	0.206	0.00082	0.40	
	加标（高）	0.308	0.314	0.314	0.314	0.310	0.312	0.312	0.0025	0.81	
2 河北	地表水	实际含量	0.182	0.181	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.00041	0.23
		加标（低）	0.283	0.281	0.281	0.279	0.281	0.281	0.281	0.0013	0.45
		加标（中）	0.371	0.372	0.372	0.373	0.369	0.370	0.371	0.0015	0.40

实验室号	样品		测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
3 广东	地下水	加标(高)	0.466	0.467	0.469	0.466	0.467	0.467	0.467	0.0011	0.23
		实际含量	0.085	0.085	0.086	0.086	0.088	0.086	0.086	0.0011	1.3
		加标(低)	0.136	0.136	0.138	0.136	0.139	0.136	0.137	0.0013	0.97
		加标(中)	0.187	0.187	0.187	0.187	0.185	0.184	0.186	0.0013	0.71
		加标(高)	0.290	0.290	0.289	0.292	0.292	0.291	0.291	0.0012	0.42
	海水	实际含量	0.222	0.223	0.220	0.222	0.220	0.224	0.222	0.0016	0.72
		加标(低)	0.319	0.323	0.325	0.324	0.326	0.323	0.323	0.0024	0.75
		加标(中)	0.418	0.420	0.415	0.418	0.420	0.418	0.418	0.0018	0.44
		加标(高)	0.629	0.631	0.628	0.635	0.636	0.625	0.631	0.0042	0.67
	生活污水	实际含量	0.090	0.091	0.093	0.090	0.092	0.090	0.091	0.0013	1.4
		加标(低)	0.140	0.139	0.142	0.140	0.140	0.142	0.140	0.0012	0.87
		加标(中)	0.189	0.190	0.190	0.189	0.190	0.192	0.190	0.0011	0.58
		加标(高)	0.290	0.289	0.290	0.292	0.292	0.292	0.291	0.0013	0.46
	工业废水1	实际含量	1.14	1.14	1.13	1.13	1.14	1.14	1.14	0.0052	0.46
		加标(低)	1.63	1.64	1.64	1.63	1.64	1.63	1.64	0.0055	0.33
		加标(中)	2.12	2.12	2.11	2.13	2.12	2.12	2.12	0.0063	0.30
		加标(高)	3.07	3.08	3.09	3.08	3.07	3.10	3.08	0.012	0.38
	工业废水2	实际含量	0.105	0.104	0.104	0.103	0.103	0.106	0.104	0.0012	1.2
		加标(低)	0.153	0.155	0.154	0.155	0.156	0.155	0.155	0.0010	0.67
		加标(中)	0.209	0.209	0.207	0.206	0.205	0.205	0.207	0.0018	0.89
加标(高)		0.301	0.303	0.306	0.303	0.301	0.306	0.303	0.0023	0.74	
地表水	地表水	实际含量	0.180	0.178	0.180	0.177	0.178	0.180	0.179	0.0013	0.72
		加标(低)	0.275	0.271	0.275	0.266	0.277	0.271	0.272	0.0040	1.46
		加标(中)	0.387	0.381	0.383	0.388	0.384	0.381	0.384	0.0030	0.77
		加标(高)	0.484	0.486	0.476	0.485	0.483	0.480	0.482	0.0037	0.77
	地下水	实际含量	0.085	0.083	0.085	0.084	0.084	0.086	0.085	0.0012	1.3
		加标(低)	0.137	0.133	0.129	0.135	0.137	0.133	0.134	0.0030	2.3
		加标(中)	0.185	0.183	0.182	0.185	0.188	0.185	0.185	0.0021	1.1
		加标(高)	0.283	0.287	0.283	0.287	0.282	0.286	0.285	0.0023	0.79
	海水	实际含量	0.190	0.194	0.196	0.192	0.192	0.192	0.193	0.0018	0.95
		加标(低)	0.297	0.297	0.291	0.296	0.295	0.297	0.295	0.0023	0.79
		加标(中)	0.397	0.393	0.397	0.389	0.395	0.398	0.395	0.0034	0.85
		加标(高)	0.596	0.588	0.586	0.588	0.585	0.585	0.588	0.0041	0.71
生活污水	实际含量	0.111	0.106	0.112	0.108	0.110	0.113	0.110	0.0025	2.2	
	加标(低)	0.166	0.162	0.163	0.169	0.161	0.155	0.163	0.0048	2.9	
	加标(中)	0.219	0.218	0.216	0.217	0.215	0.214	0.217	0.0019	0.86	
	加标(高)	0.316	0.307	0.315	0.306	0.310	0.308	0.310	0.0042	1.4	
工业废水1	实际含量	1.10	1.12	1.07	1.11	1.10	1.10	1.10	0.016	1.4	
	加标(低)	1.59	1.55	1.58	1.53	1.56	1.60	1.57	0.026	1.7	
	加标(中)	2.13	2.07	2.11	2.13	2.06	2.10	2.10	0.030	1.4	
	加标(高)	3.08	3.07	3.04	3.08	3.06	3.07	3.07	0.015	0.49	
工业废	实际含量	0.103	0.104	0.107	0.106	0.106	0.108	0.106	0.18	1.7	
	加标(低)	0.159	0.156	0.155	0.159	0.156	0.158	0.157	0.0017	1.1	
	加标(中)	0.203	0.204	0.204	0.206	0.205	0.207	0.205	0.0015	0.72	

实验 室号	样品		测定结果 (mg/L)						平均 值 (mg/ L)	标准偏 差 mg/L)	相对 标准 偏差 (%)	
			1	2	3	4	5	6				
4 海南	水 2	加标 (高)	0.306	0.305	0.304	0.302	0.302	0.305	0.304	0.0017	0.55	
	地表水	实际含量	0.190	0.194	0.192	0.196	0.192	0.191	0.192	0.0022	1.1	
		加标 (低)	0.289	0.289	0.288	0.290	0.290	0.288	0.289	0.00089	0.31	
		加标 (中)	0.389	0.391	0.387	0.387	0.383	0.381	0.386	0.0037	0.96	
		加标 (高)	0.480	0.483	0.484	0.482	0.486	0.486	0.484	0.0023	0.49	
	地下水	实际含量	0.081	0.081	0.081	0.080	0.081	0.080	0.081	0.00052	0.64	
		加标 (低)	0.129	0.128	0.130	0.129	0.128	0.129	0.129	0.00075	0.58	
		加标 (中)	0.178	0.178	0.177	0.175	0.175	0.177	0.177	0.0014	0.77	
		加标 (高)	0.266	0.270	0.270	0.271	0.273	0.282	0.272	0.0054	2.0	
	海水	实际含量	0.213	0.210	0.212	0.211	0.209	0.209	0.211	0.0016	0.76	
		加标 (低)	0.312	0.310	0.311	0.310	0.309	0.313	0.311	0.0015	0.47	
		加标 (中)	0.408	0.409	0.400	0.405	0.408	0.408	0.406	0.0034	0.83	
		加标 (高)	0.602	0.610	0.610	0.611	0.606	0.611	0.608	0.0036	0.59	
	生活污水	实际含量	0.101	0.101	0.101	0.100	0.100	0.100	0.100	0.00055	0.55	
		加标 (低)	0.149	0.148	0.149	0.149	0.150	0.150	0.149	0.00075	0.50	
		加标 (中)	0.201	0.198	0.198	0.198	0.200	0.199	0.199	0.0013	0.64	
		加标 (高)	0.293	0.297	0.293	0.296	0.297	0.267	0.291	0.012	4.0	
	工业废水 1	实际含量	1.13	1.13	1.13	1.12	1.13	1.13	1.13	0.0041	0.36	
		加标 (低)	1.62	1.62	1.61	1.62	1.62	0.201	0.198	0.006	0.39	
		加标 (中)	2.13	2.08	2.13	2.08	2.10	0.293	0.297	0.023	1.1	
		加标 (高)	3.10	3.12	3.11	3.14	3.11	3.16	3.12	0.023	0.72	
	工业废水 2	实际含量	0.144	0.143	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.00084	0.59	
		加标 (低)	0.196	0.194	0.194	0.194	0.194	0.195	0.195	0.00084	0.43	
		加标 (中)	0.242	0.240	0.240	0.242	0.241	0.240	0.241	0.00098	0.41	
		加标 (高)	0.339	0.339	0.344	0.344	0.341	0.345	0.342	0.0027	0.78	
	5 重庆	地表水	实际含量	0.163	0.162	0.163	0.162	0.162	0.163	0.163	0.00055	0.33
			加标 (低)	0.271	0.271	0.271	0.272	0.271	0.271	0.271	0.00041	0.15
			加标 (中)	0.320	0.320	0.338	0.337	0.346	0.334	0.333	0.010	3.1
			加标 (高)	0.436	0.436	0.437	0.438	0.435	0.438	0.437	0.0012	0.28
		地下水	实际含量	0.087	0.086	0.086	0.086	0.086	0.089	0.087	0.0013	1.5
			加标 (低)	0.141	0.141	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.00052	0.37
			加标 (中)	0.192	0.191	0.193	0.193	0.184	0.191	0.191	0.0034	1.8
加标 (高)			0.301	0.292	0.297	0.301	0.296	0.297	0.297	0.0034	1.1	
海水		实际含量	0.220	0.222	0.222	0.223	0.223	0.222	0.222	0.0012	0.52	
		加标 (低)	0.322	0.325	0.325	0.324	0.324	0.326	0.324	0.0014	0.42	
		加标 (中)	0.425	0.428	0.431	0.426	0.428	0.428	0.428	0.0021	0.48	
		加标 (高)	0.627	0.624	0.623	0.626	0.625	0.627	0.625	0.0016	0.26	
生活污水		实际含量	0.114	0.114	0.113	0.113	0.114	0.114	0.114	0.00062	0.55	
		加标 (低)	0.171	0.168	0.165	0.165	0.166	0.165	0.167	0.0024	1.5	
		加标 (中)	0.219	0.218	0.218	0.217	0.220	0.219	0.219	0.0010	0.48	
		加标 (高)	0.319	0.332	0.330	0.339	0.329	0.328	0.328	0.0065	2.0	
工业废		实际含量	1.08	1.08	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	0.0021	0.20	
		加标 (低)	1.49	1.49	1.49	1.48	1.49	1.49	1.49	0.0041	0.27	
		加标 (中)	2.08	2.08	2.07	2.07	2.07	2.06	2.07	0.0075	0.36	

实验室号	样品		测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
6 哈尔滨	水 1	加标 (高)	3.42	3.44	3.45	3.46	3.45	3.45	3.45	0.014	0.40
		实际含量	0.107	0.105	0.105	0.100	0.103	0.101	0.103	0.0028	2.6
	工业 废水 2	加标 (低)	0.153	0.154	0.154	0.153	0.155	0.155	0.154	0.00089	0.58
		加标 (中)	0.211	0.214	0.206	0.206	0.209	0.210	0.209	0.0031	1.5
		加标 (高)	0.312	0.311	0.310	0.311	0.309	0.310	0.311	0.0010	0.34
		实际含量	0.158	0.160	0.160	0.160	0.159	0.162	0.160	0.0013	0.80
	地表水	加标 (低)	0.261	0.262	0.262	0.262	0.264	0.265	0.263	0.0015	0.57
		加标 (中)	0.362	0.363	0.366	0.363	0.365	0.362	0.363	0.0016	0.45
		加标 (高)	0.468	0.473	0.473	0.479	0.477	0.488	0.476	0.0069	1.4
		实际含量	0.075	0.074	0.076	0.076	0.076	0.074	0.075	0.0011	1.5
	地下水	加标 (低)	0.130	0.128	0.125	0.126	0.124	0.126	0.127	0.0022	1.7
		加标 (中)	0.175	0.173	0.178	0.180	0.177	0.175	0.176	0.0025	1.4
加标 (高)		0.277	0.280	0.287	0.276	0.277	0.277	0.279	0.0041	1.5	
实际含量		0.212	0.210	0.210	0.209	0.208	0.206	0.209	0.0020	0.90	
海水	加标 (低)	0.304	0.306	0.303	0.306	0.306	0.304	0.305	0.0013	0.44	
	加标 (中)	0.406	0.405	0.406	0.406	0.407	0.406	0.406	0.00063	0.16	
	加标 (高)	0.605	0.604	0.605	0.604	0.605	0.609	0.605	0.0019	0.31	
	实际含量	0.101	0.100	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101	0.00030	0.30	
生活污水	加标 (低)	0.146	0.149	0.147	0.146	0.149	0.148	0.148	0.0014	0.93	
	加标 (中)	0.200	0.203	0.198	0.200	0.200	0.200	0.200	0.0016	0.80	
	加标 (高)	0.306	0.309	0.303	0.301	0.299	0.298	0.303	0.0042	1.4	
	实际含量	1.13	1.14	1.13	1.13	1.14	1.13	1.13	0.0019	0.20	
工业 废水 1	加标 (低)	1.64	1.64	1.64	1.64	1.66	1.67	1.65	0.013	0.81	
	加标 (中)	2.17	2.20	2.18	2.18	2.18	2.17	2.18	0.011	0.50	
	加标 (高)	3.23	3.23	3.20	3.24	3.21	3.28	3.23	0.028	0.86	
	实际含量	0.103	0.106	0.106	0.107	0.107	0.105	0.106	0.0015	1.4	
工业 废水 2	加标 (低)	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.00	0.00	
	加标 (中)	0.209	0.211	0.212	0.208	0.213	0.215	0.211	0.0026	1.2	
	加标 (高)	0.319	0.321	0.317	0.319	0.322	0.328	0.321	0.0038	1.2	
	实际含量	0.159	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.00037	0.23	
7 烟台	地表水	加标 (低)	0.259	0.261	0.259	0.259	0.261	0.262	0.260	0.0013	0.51
		加标 (中)	0.358	0.360	0.360	0.358	0.358	0.364	0.360	0.0023	0.65
		加标 (高)	0.459	0.458	0.458	0.458	0.459	0.456	0.458	0.0011	0.24
		实际含量	0.080	0.080	0.079	0.080	0.080	0.080	0.080	0.00037	0.46
	地下水	加标 (低)	0.128	0.128	0.129	0.128	0.128	0.129	0.128	0.00052	0.40
		加标 (中)	0.179	0.179	0.179	0.179	0.179	0.178	0.179	0.00041	0.23
		加标 (高)	0.278	0.278	0.279	0.277	0.277	0.277	0.278	0.00082	0.29
		实际含量	0.196	0.196	0.196	0.197	0.197	0.197	0.197	0.00050	0.25
	海水	加标 (低)	0.302	0.302	0.302	0.302	0.303	0.302	0.302	0.00041	0.14
		加标 (中)	0.404	0.404	0.406	0.406	0.406	0.406	0.405	0.0010	0.25
		加标 (高)	0.597	0.604	0.600	0.601	0.600	0.604	0.601	0.0027	0.45
		实际含量	0.112	0.113	0.113	0.113	0.112	0.109	0.112	0.0014	1.2
生活污水	加标 (低)	0.160	0.160	0.160	0.160	0.161	0.160	0.160	0.00041	0.25	
	加标 (中)	0.213	0.213	0.212	0.213	0.212	0.214	0.213	0.00075	0.35	

实验室号	样品		测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	水	加标 (高)	0.313	0.313	0.313	0.313	0.313	0.312	0.313	0.00041	0.13
	工业废水 1	实际含量	1.12	1.13	1.13	1.14	1.13	1.13	1.13	0.0058	0.51
		加标 (低)	1.63	1.64	1.63	1.63	1.64	1.64	1.64	0.0055	0.33
		加标 (中)	2.12	2.11	2.11	2.11	2.12	2.13	2.12	0.0082	0.39
		加标 (高)	3.13	3.14	3.14	3.17	3.08	3.18	3.14	0.035	1.1
	工业废水 2	实际含量	0.107	0.107	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	0.00047	0.44
		加标 (低)	0.155	0.157	0.155	0.156	0.155	0.156	0.156	0.00082	0.52
		加标 (中)	0.204	0.206	0.207	0.206	0.206	0.204	0.206	0.0012	0.60
		加标 (高)	0.309	0.310	0.309	0.309	0.308	0.304	0.308	0.0021	0.69
	注：测定结果和平均值小数位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字；标准偏差和相对标准偏差一般保留 2 位有效数字。										

1.4 方法正确度测试数据

7 个实验室统一采用低、中、高浓度有证标准物质（编号分别为：200644、200643 和 B21040281）和 6 种不同类别实际水样加标的方式对《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》中被测目标物正确度进行验证，分别对样品进行 6 次平行测定，分别计算平均值、相对误差和加标回收率，具体汇总数值详见表 1-8 和表 1-9。

表 1-8 有证标准物质测试数据

测试日期：2021 年 07 月 22 日~8 月 31 日

实验室号	有证标准物质	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	有证标准物质浓度 ^a (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1 北京	200644	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.0509±0.0025	0.20
	200643	0.265	0.265	0.265	0.264	0.265	0.265	0.265	0.260±0.014	1.9
	B21040281	2.29	2.29	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.27±0.11	1.3
2 河北	200644	0.051	0.052	0.051	0.052	0.052	0.053	0.052	0.0509±0.0025	2.2
	200643	0.260	0.263	0.261	0.262	0.263	0.263	0.262	0.260±0.014	0.77
	B21040281	2.24	2.23	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.27±0.11	1.3
3 广东	200644	0.050	0.052	0.051	0.052	0.051	0.050	0.051	0.0509±0.0025	0.20
	200643	0.266	0.265	0.258	0.260	0.254	0.265	0.261	0.260±0.014	0.38
	B21040281	2.29	2.28	2.30	2.30	2.30	2.29	2.29	2.27±0.11	0.88
4 海南	200644	0.051	0.052	0.052	0.052	0.051	0.052	0.052	0.0509±0.0025	1.9
	200643	0.259	0.258	0.259	0.257	0.256	0.256	0.258	0.260±0.014	0.78
	B21040281	2.24	2.22	2.22	2.22	2.21	2.20	2.22	2.27±0.11	2.3
5 重庆	200644	0.051	0.051	0.052	0.051	0.052	0.052	0.051	0.0509±0.0025	2.0
	200643	0.265	0.261	0.264	0.266	0.265	0.264	0.264	0.260±0.014	1.5
	B21040281	2.24	2.23	2.24	2.25	2.24	2.22	2.24	2.27±0.11	1.3
6 哈	200644	0.050	0.052	0.049	0.050	0.050	0.049	0.050	0.0509±0.0025	1.8
	200643	0.249	0.251	0.252	0.254	0.253	0.257	0.253	0.260±0.014	2.7

实验室号	有证标准物质	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	有证标准物质浓度 ^a (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
尔滨	B21040281	2.26	2.27	2.25	2.29	2.27	2.28	2.27	2.27±0.11	0.0
7 烟台	200644	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.0509±0.0025	0.0
	200643	0.265	0.266	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.260±0.014	2.0
	B21040281	2.22	2.20	2.22	2.21	2.24	2.24	2.22	2.27±0.11	1.8

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

表 1-9 实际样品加标测试数据

测试日期：2021年07月22日~8月31日

实验室号	实际样品	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1 北京	地表水	0.159	0.158	0.158	0.159	0.158	0.159	0.158	—	—
		0.252	0.255	0.255	0.252	0.255	0.253	0.254	0.100	99.5
		0.354	0.349	0.345	0.353	0.349	0.342	0.349	0.200	96.2
		0.448	0.452	0.449	0.449	0.451	0.450	0.450	0.300	101
	地下水	0.082	0.082	0.082	0.082	0.082	0.082	0.082	—	—
		0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.133	0.132	0.050	102
		0.186	0.186	0.186	0.186	0.186	0.187	0.186	0.100	107
		0.288	0.286	0.285	0.287	0.286	0.286	0.286	0.200	107
	海水	0.198	0.199	0.199	0.198	0.199	0.199	0.199	—	—
		0.297	0.296	0.296	0.297	0.298	0.297	0.297	0.100	101
		0.404	0.404	0.404	0.402	0.407	0.406	0.404	0.200	105
		0.608	0.610	0.604	0.608	0.608	0.604	0.607	0.400	108
	生活污水	0.087	0.087	0.086	0.087	0.087	0.087	0.087	—	—
		0.134	0.134	0.133	0.132	0.133	0.133	0.133	0.050	97.3
		0.186	0.185	0.186	0.184	0.185	0.185	0.185	0.100	99.7
		0.285	0.281	0.283	0.283	0.286	0.285	0.284	0.200	98.5
	工业废水 1	1.12	1.12	1.13	1.13	1.12	1.12	1.12	—	—
		1.59	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	0.50	103
		2.12	2.12	2.14	2.13	2.14	2.14	2.13	1.00	103
		3.21	3.19	3.18	3.23	3.20	3.17	3.19	2.00	108
	工业废水 2	0.108	0.108	0.108	0.107	0.107	0.108	0.108	—	—
		0.156	0.156	0.155	0.156	0.156	0.155	0.156	0.050	100
		0.205	0.207	0.206	0.207	0.207	0.206	0.206	0.100	100
		0.308	0.314	0.314	0.314	0.310	0.312	0.312	0.200	106
2 河北	地表水	0.182	0.181	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	—	—
		0.283	0.281	0.281	0.279	0.281	0.281	0.281	0.100	99.0
		0.371	0.372	0.372	0.373	0.369	0.370	0.371	0.200	94.5
		0.466	0.467	0.469	0.466	0.467	0.467	0.467	0.300	95.0
	地下水	0.085	0.085	0.086	0.086	0.088	0.086	0.086	—	—
		0.136	0.136	0.138	0.136	0.139	0.136	0.137	0.050	102

实验 室号	实际 样品	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加 标 量 (mg/L)	加 标 回 收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
		0.187	0.187	0.187	0.187	0.185	0.184	0.186	0.100	100
		0.290	0.290	0.289	0.292	0.292	0.291	0.291	0.200	102
	海水	0.222	0.223	0.220	0.222	0.220	0.224	0.222	—	—
		0.319	0.323	0.325	0.324	0.326	0.323	0.323	0.100	101
		0.418	0.420	0.415	0.418	0.420	0.418	0.418	0.200	98.0
		0.629	0.631	0.628	0.635	0.636	0.625	0.631	0.400	102
	生活 污水	0.090	0.091	0.093	0.090	0.092	0.090	0.091	—	—
		0.140	0.139	0.142	0.140	0.140	0.142	0.140	0.050	98.0
		0.189	0.190	0.190	0.189	0.190	0.192	0.190	0.100	99.0
		0.290	0.289	0.290	0.292	0.292	0.292	0.291	0.200	100
	工业 废水 1	1.14	1.14	1.13	1.13	1.14	1.14	1.14	—	—
		1.63	1.64	1.64	1.63	1.64	1.63	1.64	0.500	100
		2.12	2.12	2.11	2.13	2.12	2.12	2.12	1.00	98.0
		3.07	3.08	3.09	3.08	3.07	3.10	3.08	2.00	97.0
	工业 废水 2	0.105	0.104	0.104	0.103	0.103	0.106	0.104	—	—
		0.153	0.155	0.154	0.155	0.156	0.155	0.155	0.050	102
0.209		0.209	0.207	0.206	0.205	0.205	0.207	0.100	103	
0.301		0.303	0.306	0.303	0.301	0.306	0.303	0.200	100	
3 广 东	地表 水	0.180	0.178	0.180	0.177	0.178	0.180	0.179	—	—
		0.275	0.271	0.275	0.266	0.277	0.271	0.272	0.100	93.6
		0.387	0.381	0.383	0.388	0.384	0.381	0.384	0.200	102
		0.484	0.486	0.476	0.485	0.483	0.480	0.482	0.300	101
	地下 水	0.085	0.083	0.085	0.084	0.084	0.086	0.085	—	—
		0.137	0.133	0.129	0.135	0.137	0.133	0.134	0.050	98.9
		0.185	0.183	0.182	0.185	0.188	0.185	0.185	0.100	100
		0.283	0.287	0.283	0.287	0.282	0.286	0.285	0.200	100
	海水	0.190	0.194	0.196	0.192	0.192	0.192	0.193	—	—
		0.297	0.297	0.291	0.296	0.295	0.297	0.295	0.100	103
		0.397	0.393	0.397	0.389	0.395	0.398	0.395	0.200	101
		0.596	0.588	0.586	0.588	0.585	0.585	0.588	0.400	98.8
	生活 污水	0.111	0.106	0.112	0.108	0.110	0.113	0.110	—	—
		0.166	0.162	0.163	0.169	0.161	0.155	0.163	0.050	104
		0.219	0.218	0.216	0.217	0.215	0.214	0.217	0.100	106
		0.316	0.307	0.315	0.306	0.310	0.308	0.310	0.200	100
	工业 废水 1	1.10	1.12	1.07	1.11	1.10	1.10	1.10	—	—
		1.59	1.55	1.58	1.53	1.56	1.60	1.57	0.500	93.8
		2.13	2.07	2.11	2.13	2.06	2.10	2.10	1.00	100
		3.08	3.07	3.04	3.08	3.06	3.07	3.07	2.00	98.4
	工业 废水 2	0.103	0.104	0.107	0.106	0.106	0.108	0.106	—	—
		0.159	0.156	0.155	0.159	0.156	0.158	0.157	0.050	102
		0.203	0.204	0.204	0.206	0.205	0.207	0.205	0.100	99.1
		0.306	0.305	0.304	0.302	0.302	0.305	0.304	0.200	99.1
4 海 南	地表 水	0.190	0.194	0.192	0.196	0.192	0.191	0.193	—	—
		0.289	0.289	0.288	0.290	0.290	0.288	0.289	0.100	96.0
		0.389	0.391	0.387	0.387	0.383	0.381	0.386	0.200	96.5

实验 室号	实际 样品	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加 标 量 (mg/L)	加 标 回 收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
		0.480	0.483	0.484	0.482	0.486	0.486	0.484	0.300	97.0
	地下水	0.081	0.081	0.081	0.080	0.081	0.080	0.081	—	—
		0.129	0.128	0.130	0.129	0.128	0.129	0.129	0.05	96.0
		0.178	0.178	0.177	0.175	0.175	0.177	0.177	0.10	96.0
		0.266	0.270	0.270	0.271	0.273	0.282	0.272	0.20	95.5
	海水	0.213	0.210	0.212	0.211	0.209	0.209	0.211	—	—
		0.312	0.310	0.311	0.310	0.309	0.313	0.311	0.100	100
		0.408	0.409	0.400	0.405	0.408	0.408	0.406	0.200	97.5
		0.602	0.610	0.610	0.611	0.606	0.611	0.608	0.400	99.3
	生活 污水	0.101	0.101	0.101	0.100	0.100	0.100	0.101	—	—
		0.149	0.148	0.149	0.149	0.150	0.150	0.149	0.050	96.0
		0.201	0.198	0.198	0.198	0.200	0.199	0.199	0.100	98.0
		0.293	0.297	0.293	0.296	0.297	0.267	0.291	0.200	95.0
	工业 废水 1	1.13	1.13	1.13	1.12	1.13	1.13	1.13	—	—
		1.62	1.62	1.61	1.62	1.62	1.63	1.62	0.500	98.0
		2.13	2.08	2.13	2.08	2.10	2.11	2.11	1.00	98.0
		3.10	3.12	3.11	3.14	3.11	3.16	3.12	2.00	99.5
	工业 废水 2	0.144	0.143	0.142	0.142	0.142	0.142	0.143	—	—
		0.196	0.194	0.194	0.194	0.194	0.195	0.195	0.050	104
		0.242	0.240	0.240	0.242	0.241	0.240	0.241	0.100	98.0
0.339		0.339	0.344	0.344	0.341	0.345	0.342	0.200	99.5	
5 重 庆	地表 水	0.163	0.162	0.163	0.162	0.162	0.163	0.163	—	—
		0.271	0.271	0.271	0.272	0.271	0.271	0.271	0.100	108
		0.320	0.320	0.338	0.337	0.346	0.334	0.333	0.200	85.0
		0.436	0.436	0.437	0.438	0.435	0.438	0.437	0.300	91.3
	地下水	0.087	0.086	0.086	0.086	0.086	0.089	0.087	—	—
		0.141	0.141	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.050	106
		0.192	0.191	0.193	0.193	0.184	0.191	0.191	0.100	104
		0.301	0.292	0.297	0.301	0.296	0.297	0.297	0.200	104
	海水	0.220	0.222	0.222	0.223	0.223	0.222	0.222	—	—
		0.322	0.325	0.325	0.324	0.324	0.326	0.324	0.100	102
		0.425	0.428	0.431	0.426	0.428	0.428	0.428	0.200	103
		0.627	0.624	0.623	0.626	0.625	0.627	0.625	0.400	108
	生活 污水	0.114	0.114	0.113	0.113	0.114	0.114	0.114	—	—
		0.171	0.168	0.165	0.165	0.166	0.165	0.167	0.050	106
		0.219	0.218	0.218	0.217	0.220	0.219	0.219	0.100	105
		0.319	0.332	0.330	0.339	0.329	0.328	0.328	0.200	107
	工业 废水 1	1.08	1.08	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	—	—
		1.49	1.49	1.49	1.48	1.49	1.49	1.49	0.50	84.0
		2.08	2.08	2.07	2.07	2.07	2.06	2.07	1.00	100
		3.42	3.44	3.45	3.46	3.45	3.45	3.45	2.00	119
工业 废水 2	0.107	0.105	0.105	0.100	0.102	0.101	0.103	—	—	
	0.153	0.154	0.154	0.153	0.155	0.155	0.154	0.050	102	
	0.211	0.214	0.206	0.206	0.209	0.210	0.209	0.100	106	
	0.312	0.311	0.310	0.311	0.309	0.310	0.311	0.200	104	

实验 室号	实际 样品	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加 标 量 (mg/L)	加 标 回 收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
6 哈 尔 滨	地表 水	0.158	0.160	0.160	0.160	0.159	0.162	0.160	—	—
		0.261	0.262	0.262	0.262	0.264	0.265	0.263	0.100	103
		0.362	0.363	0.366	0.363	0.365	0.362	0.363	0.200	102
		0.468	0.473	0.473	0.479	0.477	0.488	0.476	0.300	106
	地下 水	0.075	0.074	0.076	0.076	0.076	0.074	0.075	—	—
		0.130	0.128	0.125	0.126	0.124	0.126	0.127	0.050	103
		0.175	0.173	0.178	0.180	0.177	0.175	0.176	0.100	100
		0.277	0.280	0.287	0.276	0.277	0.277	0.279	0.200	102
	海 水	0.212	0.210	0.210	0.209	0.208	0.206	0.209	—	—
		0.304	0.306	0.303	0.306	0.306	0.304	0.305	0.100	95.7
		0.406	0.405	0.406	0.406	0.407	0.406	0.406	0.200	98.5
		0.605	0.604	0.605	0.604	0.605	0.609	0.605	0.400	99.0
	生 活 污 水	0.101	0.100	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101	—	—
		0.146	0.149	0.147	0.146	0.149	0.148	0.148	0.050	93.5
		0.200	0.203	0.198	0.200	0.200	0.200	0.200	0.100	99.3
		0.306	0.309	0.303	0.301	0.299	0.298	0.303	0.200	101
	工 业 废 水 1	1.13	1.14	1.13	1.13	1.14	1.13	1.13	—	—
		1.64	1.64	1.64	1.64	1.66	1.67	1.65	0.500	103
		2.17	2.20	2.18	2.18	2.18	2.17	2.18	1.00	105
		3.23	3.23	3.20	3.24	3.21	3.28	3.23	2.00	105
工 业 废 水 2	0.103	0.106	0.106	0.107	0.107	0.105	0.106	—	—	
	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.050	96.6	
	0.209	0.211	0.212	0.208	0.213	0.215	0.211	0.100	106	
	0.319	0.321	0.317	0.319	0.322	0.328	0.321	0.200	108	
7 烟 台	地表 水	0.159	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	—	—
		0.259	0.261	0.259	0.259	0.261	0.262	0.260	0.100	100
		0.358	0.360	0.360	0.358	0.358	0.364	0.360	0.200	100
		0.459	0.458	0.458	0.458	0.459	0.456	0.458	0.300	99.3
	地下 水	0.080	0.080	0.079	0.080	0.080	0.080	0.080	—	—
		0.128	0.128	0.129	0.128	0.128	0.129	0.128	0.050	96.0
		0.179	0.179	0.179	0.179	0.179	0.178	0.179	0.100	99.0
		0.278	0.278	0.279	0.277	0.277	0.277	0.278	0.200	99.0
	海 水	0.196	0.196	0.196	0.197	0.197	0.197	0.197	—	—
		0.302	0.302	0.302	0.302	0.303	0.302	0.302	0.100	105
		0.404	0.404	0.406	0.406	0.406	0.406	0.405	0.200	104
		0.597	0.604	0.600	0.601	0.600	0.604	0.601	0.400	101
	生 活 污 水	0.112	0.113	0.113	0.113	0.112	0.109	0.112	—	—
		0.160	0.160	0.160	0.160	0.161	0.160	0.160	0.050	96.0
		0.213	0.213	0.212	0.213	0.212	0.214	0.213	0.100	101
		0.313	0.313	0.313	0.313	0.313	0.312	0.313	0.200	100
	工 业 废 水 1	1.12	1.13	1.13	1.14	1.13	1.13	1.13	—	—
		1.63	1.64	1.63	1.63	1.64	1.64	1.64	0.500	102
		2.12	2.11	2.11	2.11	2.12	2.13	2.12	1.00	99.0
		3.13	3.14	3.14	3.17	3.08	3.18	3.14	2.00	100
工 业	0.107	0.107	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	—	—	

实验室号	实际样品	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	废水 2	0.155	0.157	0.155	0.156	0.155	0.156	0.156	0.050	100
		0.204	0.206	0.207	0.206	0.206	0.204	0.206	0.100	100
		0.309	0.310	0.309	0.309	0.308	0.304	0.308	0.200	101

1.5 校准曲线数据汇总表

表 1-10 校准曲线控制指标数据

测试日期：2021年07月26日~08月27日

实验室号	测试时间	测试体系	曲线浓度点 (mg/L)						校准曲线斜率	校准曲线截距	校准曲线相关系数	中间点浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
			0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00						
1 北京	2021.07.27	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.219776	-0.000270	0.9999	0.100	0.103	2.6
	2021.07.28	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.206572	-0.000205	0.9999	0.100	0.1023	2.2
	2021.07.29	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.201581	-0.000230	0.9999	0.050	0.052	3.4
	2021.07.29	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.209709	-0.000183	0.9999	0.050	0.050	0.4
	2021.08.05	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.205786	-0.000287	0.9999	0.100	0.100	0.3
													0.100	-0.2
	2021.08.06	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.199103	-0.000137	0.9999	0.100	0.100	-0.1
	2021.08.16	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.199628	-0.000337	0.9999	0.100	0.101	0.6
	2021.08.17	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.196478	0.000123	0.9999	0.100	0.100	0.3
	2021.08.17	柠檬酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.200674	0.0001163	0.9999	0.100	0.100	0.0
2021.08.20	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.196069	-0.000467	0.9999	0.100	0.102	2.1	
												0.103	3.1	
												0.500	0.502	0.38
2021.08.23	柠檬酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.050	0.100	0.500	2.00	0.188605	0.000000	0.9999	0.050	0.052	4.0	
												0.100	0.102	2.1
2 河北	2021.07.30	柠檬酸-乙醇体系	0.100	0.200	0.400	0.800	1.00	2.00	0.144	-0.00002	0.9999	0.400	0.400	0.0
												0.400	0.410	2.5
												0.400	0.410	2.5
												0.400	0.410	2.5
	2021.07.30	盐酸-乙醇体系	0.100	0.200	0.400	0.800	1.00	2.00	0.139	-0.00033	0.9999	0.400	0.400	0.0
											0.400	0.410	2.5	

实验室号	测试时间	测试体系	曲线浓度点 (mg/L)						校准曲线斜率	校准曲线截距	校准曲线相关系数	中间点浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
	2021.08.05	柠檬酸-乙醇体系	0.100	0.200	0.400	0.800	1.00	2.00	0.145	0.00040	0.9999	0.400	0.390	2.5
												0.400	0.400	0.0
												0.400	0.400	0.0
												0.400	0.390	2.5
	2021.08.20	柠檬酸-乙醇体系	0.100	0.200	0.400	0.800	1.00	2.00	0.145	-0.00060	0.9999	0.400	0.410	2.5
												0.400	0.400	0.0
												0.400	0.400	0.0
												0.400	0.410	2.5
3 广东	2021.08.03	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00	0.25264	0.00259	0.9996	0.400	0.410	2.5
	2021.08.07	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00	0.25770	0.00523	0.9995	0.400	0.408	2.0
	2021.08.15	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00	0.24703	0.00320	0.9996	0.400	0.411	2.8
	2021.08.15	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.050	0.080	0.100	0.200	0.25994	-0.00148	0.9990	0.080	0.077	-3.8
	2021.08.19	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00	0.24433	0.00310	0.9999	0.400	0.419	4.8
	2021.08.18	柠檬酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00	0.24102	0.00157	0.9996	0.400	0.406	1.5
	2021.08.02	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00	0.24412	0.00111	0.9999	0.400	0.406	1.5
	2021.08.15	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00	0.24703	0.00320	0.9996	0.400	0.411	2.8
4 海南	2021.07.29	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.198	-0.000467	0.9999	0.500	0.508	1.6
	2021.07.30	柠檬酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.203	-0.00111	0.9999	0.500	0.518	3.6
	2021.07.30	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.196	-0.000100	0.9999	0.500	0.511	2.2
	2021.08.19	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.188	-0.000329	0.9999	0.500	0.513	2.6
5 重庆	2021.07.29	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.180684	-0.001400	0.9999	1.00	1.00	0.0
	2021.08.06	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.165043	-0.002225	0.9999	1.00	1.03	3.0
	2021.08.06	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.188162	-0.000424	0.9999	—	—	—
	2021.08.23	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.130022	-0.00180	0.9998	—	—	—
	2021.07.22	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.159507	-0.000048	0.9999	—	—	—
	2021.08.31	柠檬酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	0.167230	-0.00911	0.9999	—	—	—

实验室号	测试时间	测试体系	曲线浓度点 (mg/L)						校准曲线斜率	校准曲线截距	校准曲线相关系数	中间点浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
			0.000	0.050	0.100	0.200	0.500	2.00						
6 哈尔滨	2021.07.29	盐酸-乙醇体系	0.000	0.050	0.100	0.200	0.500	2.00	0.13890	0.00069	0.9999	0.200	0.207	3.5
	2021.08.05	盐酸-乙醇体系	0.000	0.050	0.100	0.200	0.500	2.00	0.13629	0.00116	0.9999	0.200	0.204	2.2
	2021.08.21	盐酸-乙醇体系	0.000	0.050	0.100	0.200	0.500	2.00	0.13828	-0.00107	0.9999	—	—	—
7 烟台	2021.08.27	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.198	0.000034	0.9999	0.100	0.096	-4.0
	2021.07.27	盐酸-乙醇体系	0.000	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.193	-0.000069	0.9999	0.200	0.198	-1.0
	2021.07.23	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.040	0.100	0.200	0.400	0.195	-0.00023	0.9999	0.100	0.104	4.0
	2021.07.23	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.040	0.100	0.200	0.400	0.203	-0.000284	0.9999	0.200	0.199	-0.5
	2021.07.29	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.040	0.100	0.200	0.400	0.200	-0.000079	0.9999	0.200	0.194	-3.0
	2021.07.29	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.040	0.100	0.200	0.400	0.197	-0.000364	0.9999	0.200	0.198	-1.0
	2021.08.04	盐酸-乙醇体系	0.000	0.100	0.200	0.500	1.000	2.000	0.192	-0.00169	0.9999	0.500	0.491	-1.8
	2021.08.06	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.040	0.100	0.200	0.400	0.194	-0.000115	0.9999	0.200	0.203	1.5
	2021.08.04	盐酸-乙醇体系	0.000	0.025	0.050	0.125	0.250	0.500	0.196	-0.000278	0.9999	0.250	0.253	1.2
	2021.08.16	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.040	0.100	0.200	0.400	0.188	-0.000313	0.9999	0.100	0.105	5.0
	2021.08.20	盐酸-乙醇体系	0.000	0.020	0.040	0.100	0.200	0.400	0.189	-0.000253	0.9999	0.100	0.105	5.0

1.6 实验室空白数据汇总表

表 1-11 实验室空白控制指标数据

测试日期：2021年07月22日~8月31日

实验室号	测定时间	样品空白吸光度值
1 北京	2021.07.27	0.0007
	2021.07.28	0.0005
	2021.07.29	0.0003
	2021.07.29	0.0011
	2021.08.05	0.0006
	2021.08.06	0.0011
	2021.08.16	0.0007
	2021.08.17	0.0005
	2021.08.17	0.0007
	2021.08.20	0.0003
	2021.08.23	0.0007
2 河北	2021.07.30	0.0014
	2021.07.30	0.0005
	2021.08.05	0.0012
	2021.08.15	0.0012
	2021.08.20	0.0014
3 广东	2021.08.03	0.0006
	2021.08.07	0.0018
	2021.08.15	0.0002
	2021.08.15	0.0032
	2021.08.18	0.0030
4 海南	2021.07.29	0.0005
		0.0005
		0.0010
		0.0007
	2021.07.30	0.0006
		0.0006
		0.0018
		0.0017
	2021.08.19	0.0015
		0.0014
		0.0016
0.0022		
5 重庆	2021.07.29	0.0003
	2021.08.06	0.0215
	2021.08.06	0.0003
	2021.08.23	0.0004
	2021.07.22	0.0109
	2021.08.31	0.0006
6 哈尔滨	2021.07.26	0.0025

实验室号	测定时间	样品空白吸光度值
	2021.07.26	0.0025
	2021.07.29	0.0008
	2021.08.05	0.0005
	2021.08.17	0.0005
	2021.08.21	0.0054
7 烟台	8.27	0.0007
	7.27	0.0002
	7.23	0.0004
	7.23	0.0003
	7.29	0.0003
	7.29	0.0005
	8.4	0.0004
	8.4	0.0004
	8.6	0.0002
	8.4	0.0004
	8.16	0.0004
	8.20	0.0002

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	亚硝酸盐氮（盐酸-乙醇体系）				亚硝酸盐氮（柠檬酸-乙醇体系）			
	加标样品测定平均值(mg/L)	检出限(mg/L)	加标样品测定平均值与检出限的比值	测定下限(mg/L)	加标样品测定平均值(mg/L)	检出限(mg/L)	加标样品测定平均值与检出限的比值	测定下限(mg/L)
1 北京	0.004	0.001	4	0.008	0.005	0.001	5	0.004
2 河北	0.010	0.002	5	0.008	0.010	0.002	5	0.008
3 广东	0.010	0.003	3.3	0.012	0.011	0.003	3.7	0.012
4 海南	0.010	0.002	5	0.008	0.006	0.002	3	0.008
5 重庆	0.007	0.002	3.5	0.008	0.008	0.002	4	0.008
6 哈尔滨	0.007	0.002	3.5	0.008	0.010	0.003	3.3	0.012
7 烟台	0.009	0.002	4.5	0.008	0.010	0.002	5	0.008

结论：7 个实验室对《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》中被测目标物检出限验证结果显示，盐酸-乙醇体系下该方法检出限范围为 0.001 mg/L~0.003 mg/L，测定下限范围为 0.004 mg/L~0.012 mg/L，柠檬酸-乙醇体系下该方法检出限范围为 0.001 mg/L~0.003 mg/L，测定下限为 0.004 mg/L~0.012 mg/L。根据 HJ 168-2020 附录 A.1.1 中对于计算出来的检出限值合理性判断要求如下：样品浓度值应为估计方法检出限值 3~5 倍，针对单一组分的分析方法，对于样品浓度不在计算出的方法检出限 3~5 倍，应调整样品浓度重新

进行测定。7个实验室检出限测定结果均符合 HJ 168-2020 的要求。根据 HJ 168 中 6.2.1 检出限验证规定“各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”取 7 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，本方法的检出限为 0.003 mg/L，测定下限为 0.012 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 方法精密度数据汇总表（有证标准物质）

实验室号	200644			200643			B21040281		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1 北京	0.051	0.00	0.00	0.265	0.00052	0.20	2.30	0.0052	0.23
2 河北	0.052	0.00075	1.4	0.262	0.0013	0.50	2.24	0.0041	0.18
3 广东	0.051	0.00089	1.7	0.261	0.0048	1.8	2.29	0.0082	0.36
4 海南	0.052	0.00052	1.0	0.258	0.0014	0.54	2.22	0.013	0.59
5 重庆	0.051	0.00068	1.3	0.264	0.0015	0.58	2.24	0.0086	0.38
6 哈尔滨	0.050	0.0011	2.2	0.253	0.0027	1.1	2.27	0.014	0.62
7 烟台	0.051	0.00	0.00	0.265	0.00037	0.14	2.22	0.013	0.59
平均值 (mg/L)	0.051			0.261			2.25		
标准偏差 (mg/L)	0.00069			0.0044			0.033		
相对标准偏差 (%)	1.4			1.7			1.5		
重复性限 (mg/L)	0.002			0.006			0.028		
再现性限 (mg/L)	0.14			0.73			6.3		

表 2-3 方法精密度数据汇总表（实际样品）

实际样品		实验室号							平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
		1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台					
地表水	\bar{x}_i (mg/L)	0.158	0.182	0.179	0.193	0.163	0.160	0.160	0.171	0.014	8.2	0.003	0.48
	S_i (mg/L)	0.000555	0.00041	0.00013	0.00020	0.00055	0.00013	0.00037					
	RSD _i (%)	0.35	0.23	0.72	1.0	0.33	0.80	0.23					
地表水加标	\bar{x}_i (mg/L)	0.254	0.281	0.273	0.289	0.271	0.263	0.260	0.270	0.012	4.6	0.005	0.76
	S_i (mg/L)	0.0015	0.00013	0.00040	0.00089	0.00041	0.00015	0.00013					

实际样品		实验室号							平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)	重 复 性 限 (mg/L)	再 现 性 限 (mg/L)
		1 北 京	2 河 北	3 广 东	4 海 南	5 重 庆	6 哈 尔 滨	7 烟 台					
(低)	RSD _i (%)	0.59	0.45	1.46	0.31	0.15	0.57	0.51					
地表水加标 (中)	\bar{x}_i (mg/L)	0.349	0.371	0.384	0.386	0.333	0.364	0.360	0.364	0.019	5.3	0.013	1.0
	S _i (mg/L)	0.0046	0.0015	0.0030	0.0037	0.010	0.0016	0.0023					
	RSD _i (%)	1.3	0.40	0.77	0.96	3.1	0.45	0.65					
地表水加标 (高)	\bar{x}_i (mg/L)	0.450	0.467	0.482	0.484	0.437	0.476	0.458	0.465	0.018	3.8	0.009	1.3
	S _i (mg/L)	0.0015	0.0011	0.0037	0.0023	0.0012	0.0069	0.0011					
	RSD _i (%)	0.33	0.23	0.77	0.49	0.28	1.4	0.24					
地下水	\bar{x}_i (mg/L)	0.082	0.086	0.085	0.081	0.087	0.075	0.080	0.082	0.0042	5.1	0.003	0.23
	S _i (mg/L)	0.00041	0.0011	0.0012	0.00049	0.0013	0.0011	0.00037					
	RSD _i (%)	0.50	1.3	1.3	0.60	1.5	1.5	0.46					
地下水加标 (低)	\bar{x}_i (mg/L)	0.132	0.137	0.134	0.129	0.140	0.127	0.128	0.132	0.0050	3.8	0.004	0.37
	S _i (mg/L)	0.00041	0.0013	0.0030	0.00075	0.00052	0.0022	0.00052					
	RSD _i (%)	0.31	0.97	2.3	0.58	0.37	1.7	0.40					
地下水加标 (中)	\bar{x}_i (mg/L)	0.186	0.186	0.185	0.177	0.191	0.176	0.179	0.183	0.0055	3.0	0.005	0.51
	S _i (mg/L)	0.00041	0.0013	0.0021	0.0014	0.0034	0.0025	0.00041					
	RSD _i (%)	0.22	0.71	1.1	0.77	1.8	1.4	0.23					
地下水加标 (高)	\bar{x}_i (mg/L)	0.286	0.291	0.285	0.272	0.297	0.279	0.278	0.284	0.0085	3.0	0.009	0.80
	S _i (mg/L)	0.0010	0.0012	0.0023	0.0054	0.0034	0.0041	0.00082					
	RSD _i (%)	0.36	0.42	0.79	2.0	1.1	1.5	0.29					
海	\bar{x}_i (mg/L)	0.199	0.222	0.193	0.211	0.222	0.209	0.197	0.208	0.012	5.8	0.004	0.58

实际样品	实验室号							平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)	重 复 性 限 (mg/L)	再 现 性 限 (mg/L)	
	1 北 京	2 河 北	3 广 东	4 海 南	5 重 庆	6 哈 尔 滨	7 烟 台						
水	\bar{x}_i (mg/L)												
	S_i (mg/L)	0.000 52	0.00 16	0.00 18	0.00 15	0.00 12	0.00 20	0.00 050					
	RSD _i (%)	0.26	0.72	0.95	0.71	0.52	0.90	0.25					
海水 加标	\bar{x}_i (mg/L)	0.297	0.32 3	0.29 6	0.31 1	0.32 4	0.30 5	0.30 2	0.30 8	0.01 2	3.8	0.00 4	0.86
	S_i (mg/L)	0.000 75	0.00 24	0.00 23	0.00 15	0.00 14	0.00 13	0.00 041					
	RSD _i (%)	0.25	0.75	0.79	0.47	0.42	0.44	0.14					
(低)	\bar{x}_i (mg/L)	0.405	0.41 8	0.39 5	0.40 6	0.42 8	0.40 6	0.40 5	0.40 9	0.01 1	2.6	0.00 6	1.1
	S_i (mg/L)	0.001 8	0.00 18	0.00 34	0.00 34	0.00 21	0.00 063	0.00 10					
	RSD _i (%)	0.44	0.44	0.85	0.83	0.48	0.16	0.25					
海水 加标 (中)	\bar{x}_i (mg/L)	0.607	0.63 1	0.58 8	0.60 8	0.62 5	0.60 5	0.60 1	0.60 9	0.01 4	2.4	0.00 9	1.7
	S_i (mg/L)	0.002 4	0.00 42	0.00 41	0.00 36	0.00 16	0.00 19	0.00 27					
	RSD _i (%)	0.40	0.67	0.71	0.59	0.26	0.31	0.45					
海水 加标 (高)	\bar{x}_i (mg/L)	0.087	0.09 1	0.11 0	0.10 1	0.11 4	0.10 1	0.11 2	0.10 2	0.01 0	9.8	0.00 3	0.29
	S_i (mg/L)	0.000 41	0.00 13	0.00 25	0.00 053	0.00 062	0.00 030	0.00 14					
	RSD _i (%)	0.47	1.4	2.2	0.53	0.55	0.30	1.2					
生活 污水	\bar{x}_i (mg/L)	0.133	0.14 1	0.16 3	0.14 9	0.16 7	0.14 8	0.16 0	0.15 1	0.01 2	8.1	0.00 6	0.42
	S_i (mg/L)	0.000 75	0.00 12	0.00 48	0.00 075	0.00 24	0.00 14	0.00 041					
	RSD _i (%)	0.57	0.87	2.9	0.50	1.5	0.93	0.25					
生活 污水 (低)	\bar{x}_i (mg/L)	0.185	0.19 0	0.21 7	0.19 9	0.21 9	0.20 0	0.21 3	0.20 3	0.01 3	6.4	0.00 4	0.57
	S_i (mg/L)	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					

实际样品		实验室号							平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)	重 复 性 限 (mg/L)	再 现 性 限 (mg/L)
		1 北 京	2 河 北	3 广 东	4 海 南	5 重 庆	6 哈 尔 滨	7 烟 台					
加 标 (中)	(mg/L)	75	11	19	13	10	16	075					
	RSD _i (%)	0.41	0.58	0.86	0.64	0.48	0.80	0.35					
生 活 污 水 加 标 (高)	\bar{x}_i (mg/L)	0.284	0.29 1	0.31 0	0.29 1	0.33 0	0.30 3	0.31 3	0.30 3	0.01 6	5.3	0.01 6	0.85
	S _i (mg/L)	0.001 8	0.00 13	0.00 42	0.01 2	0.00 65	0.00 42	0.00 041					
	RSD _i (%)	0.65	0.46	1.4	4.0	2.0	1.4	0.13					
工 业 废 水 1	\bar{x}_i (mg/L)	1.12	1.14	1.10	1.13	1.07	1.13	1.13	1.12	0.02 4	2.1	0.02 0	3.1
	S _i (mg/L)	0.005 2	0.00 52	0.01 6	0.00 38	0.00 21	0.00 19	0.00 58					
	RSD _i (%)	0.46	0.46	1.4	0.34	0.20	0.20	0.51					
工 业 废 水 1 加 标 (低)	\bar{x}_i (mg/L)	1.60	1.64	1.57	1.62	1.49	1.65	1.64	1.60	0.05 6	3.5	0.03 4	4.5
	S _i (mg/L)	0.004 1	0.00 55	0.02 6	0.00 60	0.00 41	0.01 3	0.00 55					
	RSD _i (%)	0.26	0.33	1.7	0.39	0.27	0.81	0.33					
工 业 废 水 1 加 标 (中)	\bar{x}_i (mg/L)	2.13	2.12	2.10	2.11	2.07	2.18	2.12	2.12	0.03 3	1.6	0.04 4	5.9
	S _i (mg/L)	0.009 8	0.00 63	0.03 0	0.02 3	0.00 75	0.01 1	0.00 82					
	RSD _i (%)	0.46	0.30	1.4	1.11	0.36	0.50	0.39					
工 业 废 水 1 (高)	\bar{x}_i (mg/L)	3.20	3.08	3.07	3.12	3.45	3.23	3.14	3.18	0.13	4.1	0.06 3	8.9
	S _i (mg/L)	0.022	0.01 2	0.01 5	0.02 3	0.01 4	0.02 8	0.03 5					
	RSD _i (%)	0.68	0.38	0.49	0.72	0.40	0.86	1.1					
工 业 废 水 2	\bar{x}_i (mg/L)	0.108	0.10 4	0.10 6	0.14 3	0.10 3	0.10 6	0.10 6	0.11 1	0.01 4	13	0.19	0.36
	S _i (mg/L)	0.000 52	0.00 12	0.18	0.00 079	0.00 28	0.00 15	0.00 047					
	RSD _i	0.48	1.2	1.7	0.55	2.6	1.4	0.44					

实际样品	实验室号	实验室号							平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)	重 复 性 限 (mg/L)	再 现 性 限 (mg/L)
		1 北 京	2 河 北	3 广 东	4 海 南	5 重 庆	6 哈 尔 滨	7 烟 台					
	(%)												
工业 废 水 2 加 标 (低)	\bar{x}_i (mg/L)	0.156	0.15 5	0.15 7	0.19 5	0.15 4	0.15 4	0.15 6	0.16 1	0.01 5	9.3	0.00 3	0.45
	S_i (mg/L)	0.000 52	0.00 10	0.00 17	0.00 084	0.00 089	0.00	0.00 082					
	RSD _i (%)	0.33	0.67	1.1	0.43	0.58	0.00	0.52					
工业 废 水 2 加 标 (中)	\bar{x}_i (mg/L)	0.206	0.20 7	0.20 5	0.24 1	0.20 9	0.21 1	0.20 6	0.21 2	0.01 3	6.1	0.00 5	0.59
	S_i (mg/L)	0.000 82	0.00 18	0.00 15	0.00 098	0.00 31	0.00 26	0.00 12					
	RSD _i (%)	0.40	0.89	0.72	0.41	1.5	1.2	0.60					
工业 废 水 2 (高)	\bar{x}_i (mg/L)	0.312	0.30 3	0.30 4	0.34 2	0.31 1	0.32 1	0.30 8	0.31 4	0.01 4	4.3	0.00 7	0.88
	S_i (mg/L)	0.002 5	0.00 23	0.00 17	0.00 27	0.00 10	0.00 38	0.00 21					
	RSD _i (%)	0.81	0.74	0.55	0.78	0.34	1.2	0.69					

结论：7 个实验室对《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》中被测目标物精密度验证显示，低、中、高浓度有证标准物质测试的实验室内标准偏差分别为 0.00 mg/L~0.0011 mg/L、0.00037 mg/L~0.0048 mg/L 和 0.0041 mg/L~0.014 mg/L，相对标准偏差分别为 0.00%~2.2%、0.14%~1.8%和 0.18%~0.62%；实验室间标准偏差分别为 0.00069 mg/L、0.0044 mg/L 和 0.033 mg/L，相对标准偏差分别为 1.4%、1.7%和 1.5%，重复性限分别为 0.002 mg/L、0.006 mg/L 和 0.028 mg/L，再现性限分别为 0.14 mg/L、0.73 mg/L 和 6.3 mg/L。

7 个实验室分别对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水 1 和工业废水 2 等 6 个统一实际样品及低、中、高浓度加标样品进行了 6 次重复测定。结果显示，6 个样品实验室内相对标准偏差分别为 0.26%~4.4%、0.23%~4.1%、0.42%~8.8%、0.18%~4.8%、0.57%~2.2%、0.0%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为 1.1%、4.9%、6.5%、1.2%、4.9%、3.1%；重复性限分别为 0.15 mg/L、0.11 mg/L、0.10 mg/L、0.24 mg/L、0.20 mg/L、1.4 mg/L；再现性限分别为 0.15 mg/L、0.16 mg/L、0.23 mg/L、0.27 mg/L、0.76 mg/L、2.3 mg/L。6 类加标样品实验室内相对标准偏差分别为 0.15%~3.1%、0.22%~2.3%、0.14%~0.95%、0.13%~4.0%、0.20%~1.7%、0.00%~2.6%；实验室间相对标准偏差分别为 3.8%~8.2%、3.0%~5.1%、2.4%~5.8%、5.3%~9.8%、1.6%~4.1%、4.3%~13%；重复性限范围分别为 0.003 mg/L~0.013 mg/L、0.003 mg/L~0.009 mg/L、0.004 mg/L~0.009 mg/L、0.003 mg/L~0.016 mg/L、

0.020 mg/L~0.063 mg/L、0.003 mg/L~0.019 mg/L；再现性限范围分别为 0.48 mg/L~1.3 mg/L、0.23 mg/L~0.80 mg/L、0.58 mg/L~1.7 mg/L、0.29 mg/L~0.85 mg/L、3.1 mg/L~8.9 mg/L、0.36 mg/L~0.88 mg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

表 2-4 有证标准物质测试数据汇总表

实验室号	200644		200643		B21040281	
	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)
1 北京	0.051	0.20	0.265	1.9	2.30	1.3
2 河北	0.052	2.2	0.262	0.77	2.24	1.3
3 广东	0.051	0.20	0.261	0.38	2.29	0.88
4 海南	0.052	1.9	0.258	0.78	2.22	2.3
5 重庆	0.051	2.0	0.264	1.5	2.24	1.3
6 哈尔滨	0.050	3.5	0.253	2.8	2.27	0.029
7 烟台	0.051	0.0	0.265	2.0	2.22	1.8
\overline{RE} (%)	1.4		1.4		1.3	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	1.3		0.85		0.71	

结论：通过对 7 个实验室《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》中被测目标物有证标准物质测试数据进行汇总，结果显示有证标准物质（编号：200644）测试的相对误差范围为 0.0%~3.5%，7 个实验室的相对误差均值为 1.4%，相对误差的标准偏差为 1.3%；有证标准物质（编号：200643）测试的相对误差范围为 0.38%~2.8%，7 个实验室的相对误差均值为 1.4%，相对误差的标准偏差为 0.85%；有证标准物质（编号：B21040281）测试的相对误差范围为 0.029%~2.3%，7 个实验室的相对误差均值为 1.3%，相对误差的标准偏差为 0.71%。

表 2-5 实际样品加标测试数据汇总表

实际样品	加标浓度 μ (mg/L)	实验室号							\bar{P} (%)	S_P (%)
		1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台		
地表水 P_i (%)	0.100 (低)	99.5	99.0	93.0	96.0	108	103	100	99.8	4.8
	0.200 (中)	96.2	94.5	102	96.5	85.0	102	100	96.6	5.9
	0.300 (高)	101	95.0	101	97.0	91.3	106	99.3	98.7	4.8
地下水 P_i (%)	0.050 (低)	102	102	98.9	96.0	106	103	96.0	101	3.7
	0.100 (中)	107	100	100	96.0	104	100	99.0	101	3.6
	0.200 (高)	107	102	100	95.5	104	102	99.0	101	3.7
海水 P_i (%)	0.100 (低)	101	101	103	100	102	95.7	105	101	2.9
	0.200 (中)	105	98.0	101	97.5	103	98.5	104	101	3.1
	0.400 (高)	108	102	98.8	99.3	108	99.0	101	102	4.1
生活污水 P_i (%)	0.050 (低)	97.3	98.0	104	96.0	106	93.5	96.0	98.7	4.6
	0.100 (中)	99.7	99.0	106	98.0	105	99.3	101	101	3.1
	0.200 (高)	98.5	100	100	95.0	107	101	100	100	3.6
工业废水 1 P_i (%)	0.500 (低)	103	100	93.8	98.0	84.0	103	102	97.7	6.9
	1.00 (中)	103	98.0	100	98.0	100	105	99.0	100	2.6

实际样品	加标浓度 μ (mg/L)	实验室号							\bar{P} (%)	S_P (%)
		1 北京	2 河北	3 广东	4 海南	5 重庆	6 哈尔滨	7 烟台		
	2.00 (高)	108	97.0	98.4	99.5	119	105	100	103	7.7
工业废水 2 P_i (%)	0.050 (低)	100	102	102	104	102	96.6	100	101	2.4
	0.100 (中)	100	103	99.1	98.0	106	106	100	102	3.3
	0.200 (高)	106	100	99.1	99.5	104	108	101	103	3.5

结论：7个实验室对《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》中被测目标物实际样品加标测定结果显示，浓度为0.171 mg/L的地表水低、中、高浓度加标样品加标回收率分别为93.0%~108%、85.0%~102%和91.3%~106%，加标回收率最终值分别为99.8%±9.6%、96.6%±12%和98.7%±9.6%；浓度为0.082mg/L的地下水低、中、高浓度加标样品加标回收率分别为96.0%~106%、96.0%~107%和95.5%~107%，加标回收率最终值分别为101%±7.4%、101%±7.2%和101%±7.4%；浓度为0.208 mg/L的海水低、中、高浓度加标样品加标回收率分别为95.7%~105%、97.5%~105%和98.8%~108%，加标回收率最终值分别为101%±5.8%、101%±6.2%和102%±8.2%；浓度为0.102 mg/L的生活污水低、中、高浓度加标样品加标回收率分别为93.5%~106%、98.0%~106%和95.0%~107%，加标回收率最终值分别为98.7%±9.2%、101%±6.2%和100%±7.2%；浓度分别为1.12 mg/L和0.111 mg/L的工业废水低、中、高浓度加标样品加标回收率分别为84.0%~103%、98.0%~105%、97.0%~119%和96.6%~104%、98.0%~106%、99.1%~108%，加标回收率最终值分别为97.7%±14%、100%±5.2%、103%±15%和101%±4.8%、102%±6.6%、103%±7.0%。

表 2-6 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定相对误差 (%)
1 北京	0.9999	-0.2~4.0
2 河北	0.9999	0.0~2.5
3 广东	0.9990~0.9999	-3.8~4.8
4 海南	0.9999	1.6~3.6
5 重庆	0.9998~0.9999	0.0~3.0
6 哈尔滨	0.9999	2.2~3.5
7 烟台	0.9999	-4.0~5.0

结论：7个实验室验证校准曲线相关系数范围为0.9990~0.9999，校准曲线中间点浓度测定相对误差在-4.0%~5.0%之间。

3 方法验证结论

(1) 方法检出限及测定下限

取测定结果的最大值，作为本标准的方法检出限。当样品在盐酸或柠檬酸的酸性介质中、无水乙醇催化下测定时，检出限为0.003 mg/L，测定下限为0.012 mg/L。

(2) 方法精密度

7个实验室分别对低、中、高浓度有证标准物质和6个类别实际水样样品进行6次平行

测定。有证标准物质实验室内标准偏差范围为 0.00 mg/L~0.014 mg/L, 相对标准偏差范围为 0.00%~2.2%, 实验室间标准偏差范围为 0.00069 mg/L~0.0044 mg/L, 相对标准偏差范围为 1.4%~1.7%, 重复性限范围为 0.002 mg/L~0.028 mg/L, 再现性限范围为 0.14 mg/L~6.3 mg/L。

实际水样样品测定的实验室内标准偏差范围地表水为 0.00037 mg/L~0.0020 mg/L、地下水为 0.00037 mg/L~0.0013 mg/L、海水为 0.00050 mg/L~0.0020 mg/L、生活污水为 0.00030 mg/L~0.0025 mg/L、工业废水 1 为 0.0019 mg/L~0.016 mg/L、工业废水 2 为 0.00047 mg/L~0.18 mg/L, 相对标准偏差范围地表水为 0.23%~1.0%、地下水为 0.46%~1.3%、海水为 0.25%~0.95%、生活污水为 0.30%~2.2%、工业废水 1 为 0.20%~1.4%、工业废水 2 为 0.44%~2.6%; 实验室间标准偏差地表水为 0.014 mg/L、地下水为 0.0042 mg/L、海水为 0.012 mg/L、生活污水为 0.010 mg/L、工业废水 1 为 0.024 mg/L、工业废水 2 为 0.014 mg/L, 相对标准偏差地表水为 8.2%、地下水为 5.1%、海水为 5.8%、生活污水为 9.8%、工业废水 1 为 2.1%、工业废水 2 为 13%。

(3) 方法正确度

7 个实验室分别对低、中、高浓度有证标准物质和 6 个类别实际水样低、中、高浓度加标样品进行 6 次平行测定。有证标准物质测试的相对误差范围为 0.0%~3.5%, 相对误差均值范围为 1.3%~1.4%, 相对误差的标准偏差范围为 0.71%~1.3%; 相对误差最终值分别为 1.4%±2.6%、1.4%±1.7%、1.3%±1.4%。7 个实验室分别对亚硝酸盐氮(以 N 计)平均测定浓度为 0.171 mg/L, 加标浓度为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L 的地表水统一实际样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率分别为 93.0%~108%、85.0%~102%和 91.3%~106%, 加标回收率最终值分别为 99.8%±9.6%、96.6%±12%和 98.7%±9.6%。7 个实验室分别对亚硝酸盐氮(以 N 计)平均测定浓度为 0.082 mg/L, 加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的地下水统一实际样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率分别为 96.0%~106%、96.0%~107%和 95.5%~107%, 加标回收率最终值分别为 101%±7.4%、101%±7.2%和 101%±7.4%。7 个实验室分别对亚硝酸盐氮(以 N 计)平均测定浓度为 0.208 mg/L, 加标浓度为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L 的海水统一实际样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率分别为 95.7%~105%、97.5%~105%和 98.8%~108%, 加标回收率最终值分别为 101%±5.8%、101%±6.2%和 102%±8.2%。7 个实验室分别对亚硝酸盐氮(以 N 计)平均测定浓度为 0.102 mg/L, 加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的生活污水统一实际样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率分别为 93.5%~106%、98.0%~106%和 95.0%~107%, 加标回收率最终值分别为 98.7%±9.2%、101%±6.2%和 100%±7.2%。7 个实验室分别对亚硝酸盐氮(以 N 计)平均测定浓度为 1.12 mg/L, 加标浓度为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的工业废水 1 统一实际样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率分别为 84.0%~103%、98.0%~105%、97.0%~119%, 加标回收率最终值分别为 97.7%±14%、100%±5.2%、103%±15%。7 个实验室分别对亚硝酸盐氮(以 N 计)平均测定浓度为 0.111 mg/L, 加标浓度为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的工业废水 2 统一实际样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率分别为 96.6%~104%、98.0%~106%、99.1%~108%, 加标回收率最终值分别为 101%±4.8%、102%±6.6%、103%±7.0%。

(4) 方法校准曲线

7个实验室验证校准曲线相关系数范围为0.9990~0.9999,校准曲线中间点浓度测定相对误差在-4.0%~5.0%之间。

(6) 方法空白

7个实验室验证实验室空白均低于方法检出限。