

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 199—2023  
代替 HJ/T 199—2005

### 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality—Determination of total nitrogen  
—Gas-phase molecular absorption spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-11-27 发布

2024-06-01 实施

生态环境部 发布

## 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	8
13 废物处置.....	8
14 注意事项.....	9
附录 A（资料性附录） 过硫酸钾的提纯.....	10



## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中总氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中总氮的气相分子吸收光谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准是对《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)的修订。

《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)首次发布于 2005 年，起草单位为上海宝钢工业检测公司宝钢环境监测站。本次为第一次修订，主要修订内容如下：

- 增加了总氮的定义、试样的制备、质量保证和质量控制、废物处置以及注意事项等内容；
- 删除了气液分离装置的描述、无氨水的制备等内容；
- 修改了方法适用范围、规范性引用文件、方法原理、试剂的配制、样品的采集和保存、校准曲线的类型和建立、结果计算与表示；
- 完善了干扰和消除、光源类型、载气类型、试样的制备；
- 细化了仪器参考条件。

自本标准实施之日起，《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199—2005)废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江西省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖南省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、四川省生态环境监测总站、江西省宜春生态环境监测中心、广东省汕头生态环境监测中心站、甘肃省酒泉生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2023 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2024 年 6 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：实验中使用的硫酸、盐酸均具有腐蚀性，三氯化钛具有一定的毒性。试剂配制应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。实验过程中产生的一氧化氮具有一定毒性，应注意通风。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中总氮的气相分子吸收光谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中总氮（以 N 计）的测定。

采用高温高压消解，取样量为 20.0 ml 时，方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L；采用在线紫外消解，方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境质量监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**总氮 total nitrogen (TN)**

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

### 3.2

**气相分子吸收光谱法 gas-phase molecular absorption spectrometry**

在规定的分析条件下，将待测成分转变成气态分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

## 4 方法原理

以碱性过硫酸钾为氧化剂，通过高温高压消解或在线紫外消解，将样品中的氮氧化成硝酸盐氮后，再经三氯化钛还原为一氧化氮，用载气将产生的一氧化氮载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与总氮浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

## 5 干扰和消除

5.1 Cr(VI)浓度大于 20 mg/L, Fe<sup>3+</sup>浓度大于 200 mg/L, Cu<sup>2+</sup>浓度大于 1000 mg/L 时,对总氮的测定有负干扰,可通过稀释样品消除。

5.2 Cl<sup>-</sup>浓度不大于 30000 mg/L, Br<sup>-</sup>浓度不大于 1000 mg/L, I<sup>-</sup>浓度不大于 50 mg/L 时,对总氮的测定无干扰;若Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>和I<sup>-</sup>浓度过高,对样品测定产生干扰,可通过稀释样品消除。

5.3 有机物对总氮的测定有负干扰。有机物浓度(以 COD 计)低于 100 mg/L 时,可采用高温高压消解或在线紫外消解;当有机物浓度(以 COD 计)在 100 mg/L~1000 mg/L 时,建议直接采用高温高压消解,或手工稀释至 COD 低于 100 mg/L,再采用在线紫外消解;当有机物浓度(以 COD 计)高于 1000 mg/L 时,应手工稀释至 COD 在 100 mg/L~1000 mg/L,再按前述方法测定。

注:稀释过程中,可通过多个稀释比测定结果的一致性 or 加标回收率确认干扰消除的效果。

## 6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或市售纯水,应满足实验室空白试验要求。

6.1 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): ρ=1.84 g/ml, w∈[95.0%, 98.0%]。

6.2 盐酸(HCl): ρ=1.18 g/ml, w∈[36.0%, 38.0%]。

6.3 无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH): ρ=0.79 g/ml。

6.4 三氯化钛(TiCl<sub>3</sub>)溶液: w∈[15%, 20%]。

6.5 氢氧化钠(NaOH)。

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

6.7 四硼酸钠(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)。

6.8 甘氨酸(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH)。

6.9 硝酸钾(KNO<sub>3</sub>): 基准试剂或优级纯。

在 105 °C~110 °C 下烘干 2 h, 在硅胶干燥器中冷却至室温。

6.10 盐酸溶液 I。

用盐酸(6.2)和水按 1:3 的体积比混合。

6.11 盐酸溶液 II。

用盐酸(6.2)和水按 1:9 的体积比混合。

6.12 硫酸溶液: c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)≈0.5 mol/L。

量取 2.8 ml 的硫酸(6.1)缓慢注入 100 ml 水中,冷却。

6.13 氢氧化钠溶液: ρ(NaOH)=20 g/L。

称取 2.0 g 氢氧化钠(6.5)溶于少量水中,稀释至 100 ml,于聚乙烯瓶中密闭保存。

6.14 碱性过硫酸钾溶液。

称取 40.0 g 过硫酸钾(6.6)溶于 600 ml 水中(可置于 50 °C 水浴中加热至全部溶解);另称取 15.0 g 氢氧化钠(6.5)溶于 300 ml 水中,待氢氧化钠溶液冷却至室温后,混合 2 种溶液用水定容至 1000 ml,存放于聚乙烯瓶中,可保存 7 d。

6.15 消解液。

称取 2.5 g 氢氧化钠(6.5)、15 g 过硫酸钾(6.6)、5 g 四硼酸钠(6.7),分别用少量水溶解后冷却,混合 3 种溶液,再用水稀释至 500 ml。4 °C 以下冷藏避光保存,可保存 7 d。也可按仪器说明书要求配制,消解液保存条件参考仪器说明书。

#### 6.16 还原液。

量取 225 ml 盐酸溶液 I (6.10) 与 225 ml 三氯化钛溶液 (6.4) 混合, 再加入 50 ml 无水乙醇 (6.3), 混匀。4 °C 以下冷藏避光保存, 可保存 15 d。也可按仪器说明书要求配制, 还原液保存条件参考仪器说明书。

#### 6.17 甘氨酸标准贮备液: $\rho(\text{N})=1000 \text{ mg/L}$ 。

称取甘氨酸 (6.8) 5.3619 g (精确至 0.1 mg), 溶于适量水, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 4 °C 以下冷藏避光保存, 可保存 3 个月。也可购买市售有证标准溶液。

#### 6.18 甘氨酸标准中间液: $\rho(\text{N})=100 \text{ mg/L}$ 。

移取甘氨酸标准贮备液 (6.17) 25.00 ml 于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 4 °C 以下冷藏避光保存, 可保存 3 个月。

#### 6.19 甘氨酸标准使用液: $\rho(\text{N})=4.00 \text{ mg/L}$ 。

移取甘氨酸标准中间液 (6.18) 10.00 ml 于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

#### 6.20 硝酸盐氮标准贮备液: $\rho(\text{N})=1000 \text{ mg/L}$ 。

称取硝酸钾 (6.9) 7.2165 g (精确至 0.1 mg), 溶于适量水, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 在 0 °C~10 °C 避光保存, 可保存 6 个月。也可购买市售有证标准溶液。

#### 6.21 硝酸盐氮标准中间液: $\rho(\text{N})=100 \text{ mg/L}$ 。

移取硝酸盐氮标准贮备液 (6.20) 25.00 ml 于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 在 0 °C~10 °C 避光保存, 可保存 6 个月。

#### 6.22 硝酸盐氮标准使用液 I: $\rho(\text{N})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取硝酸盐氮标准中间液 (6.21) 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

#### 6.23 硝酸盐氮标准使用液 II: $\rho(\text{N})=4.00 \text{ mg/L}$ 。

移取硝酸盐氮标准中间液 (6.21) 10.00 ml 于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

6.24 载气: 氮气 (纯度  $\geq 99.9\%$ ) 或空气。使用无油空气泵或空气发生器制备空气作为载气来源时, 气体出口需连接带变色硅胶的净化器, 以去除空气中水分的干扰。

## 7 仪器和设备

7.1 采样瓶: 具塞 (盖) 的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶, 容积不小于 250 ml。

7.2 气相分子吸收光谱仪: 配备氘灯或镉 (Cd) 空心阴极灯, 具备均质吹扫功能, 内置气-液分离装置, 可选配在线紫外消解器。

7.3 高压蒸汽灭菌器: 最高工作压力不低于 0.11 MPa, 最高工作温度不低于 120 °C。

7.4 比色管: 磨口具塞, 玻璃材质, 应耐高温高压, 50 ml。

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 样品的采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。将采集好的样品贮存在采样瓶 (7.1) 中, 用硫酸 (6.1) 调节 pH 值至 1~2, 常温下可保存 7 d, -20 °C 以下冷冻, 可保存 30 d。冷冻保存时样品不宜过满, 避免冻裂。

## 8.2 试样的制备

### 8.2.1 pH值的调节

将采集好的样品（8.1）摇匀，取适量样品用氢氧化钠溶液（6.13）调节 pH 值至 5~9。再按 8.2.2.1 或 8.2.2.2 消解。

### 8.2.2 消解

#### 8.2.2.1 高温高压消解

量取 20.0 ml 样品（8.2.1）于比色管（7.4）中，加入 10 ml 碱性过硫酸钾溶液（6.14），塞紧管塞，摇匀，密封。将比色管放入高压蒸汽灭菌器（7.3）中，加热至  $122\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 30 min 后停止加热，待压力指针回零，取出比色管，冷却至  $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，按住管塞将比色管中的液体轻轻颠倒摇动，静置，待比色管冷却至室温，用水定容至标线，待测。

注 1：若测定值超过校准曲线最高点，可减少取样量，并用水稀释至 20 ml。

注 2：若样品消解后有大颗粒的悬浮物，可待比色管冷却至室温后，加入 1 ml~2 ml 盐酸溶液 II（6.11）摇匀，溶解悬浮物，再用水定容至标线。

#### 8.2.2.2 在线紫外消解

样品（8.2.1）和消解液（6.15）分别经蠕动泵，输送至在线紫外消解器混合，在仪器设定的加热温度和紫外光强度下连续消解，消解后的溶液注入气相分子吸收光谱仪（7.2），待测。

注 1：若测定值超过校准曲线最高点，可适当稀释后再消解。

注 2：若样品浑浊，需开启均质吹扫功能。

### 8.3 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考条件

开启仪器预热，按照仪器说明书连接管路和线路。按表 1 中的参考条件设置仪器（或根据仪器运行状况，参考仪器说明书优化）。将还原液（6.16）接入系统，清洗管路 2~3 次，待开机约 20 min 或 1 min 内基线漂移在  $\pm 0.0005$  以内开始测定。

表 1 仪器参考条件

项目	技术指标
光源	氘灯/镉 (Cd) 空心阴极灯
载气	空气/氮气
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min
气源输出压力	0.3 MPa~0.4 MPa
测量方式	峰高/峰面积
工作波长	214.4 nm

## 9.2 校准曲线的建立

### 9.2.1 高温高压消解

分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 硝酸盐氮标准使用液 I (6.22) 于比色管 (7.4) 中, 用水稀释至 20 ml, 按 8.2.2.1 消解。此校准曲线系列质量浓度分别为: 0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L。可根据样品的实际情况在仪器允许的线性范围内适当调整校准曲线系列质量浓度点。按照仪器参考条件 (9.1), 从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准曲线系列的质量浓度为横坐标, 以其对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标, 建立校准曲线。

### 9.2.2 在线紫外消解

分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 硝酸盐氮标准使用液 I (6.22) 于比色管 (7.4) 中, 用水定容至标线。此校准曲线系列质量浓度分别为: 0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L。可根据样品的实际情况在仪器允许的线性范围内适当调整校准曲线系列质量浓度点。如所用仪器具有自动稀释功能, 可将硝酸盐氮标准使用液 II (6.23) 放置于自动进样器进样盘上。按 8.2.2.2 消解, 再按照仪器参考条件 (9.1), 从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准曲线系列的质量浓度为横坐标, 以其对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标, 建立校准曲线。

## 9.3 试样的测定

按照与校准曲线的建立 (9.2) 相同的仪器条件测定试样 (8.2)。

## 9.4 实验室空白试验

按照与试样的测定 (9.3) 相同的步骤测定实验室空白试样 (8.3)。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

#### 10.1.1 高温高压消解

样品中总氮 (以 N 计) 的质量浓度, 按照公式 (1) 计算。

$$\rho = \frac{A - A_0 - a}{b} \times \frac{V_2}{V_1} \times D \quad (1)$$

式中： $\rho$ ——样品中总氮（以 N 计）的质量浓度，mg/L；  
 $A$ ——试样的吸光度；  
 $A_0$ ——实验室空白试样的吸光度；  
 $a$ ——校准曲线的截距；  
 $b$ ——校准曲线的斜率，L/mg；  
 $V_2$ ——试样的定容体积，ml；  
 $V_1$ ——样品的取样体积，ml；  
 $D$ ——样品的稀释倍数。

### 10.1.2 在线紫外消解

样品中总氮（以 N 计）的质量浓度，按照公式（2）计算。

$$\rho = \frac{A - A_0 - a}{b} \times D \quad (2)$$

式中： $\rho$ ——样品中总氮（以 N 计）的质量浓度，mg/L；  
 $A$ ——试样的吸光度；  
 $A_0$ ——实验室空白试样的吸光度；  
 $a$ ——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。

## 10.2 结果表示

测定结果 < 1.00 mg/L 时，小数位数的保留与方法检出限一致；测定结果  $\geq 1.00$  mg/L 时，保留 3 位有效数字。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

#### 11.1.1 高温高压消解

6 个实验室分别对总氮浓度为 0.311 mg/L、2.22 mg/L 和 4.40 mg/L 的统一有证标准样品重复测定 6 次；实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~6.5%、1.4%~4.1%和 0.88%~3.3%；实验室间相对标准偏差分别为 4.7%、3.8%和 2.4%；重复性限分别为 0.03 mg/L、0.19 mg/L 和 0.25 mg/L；再现性限分别为 0.05 mg/L、0.30 mg/L 和 0.37 mg/L。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.66 mg/L、5.75 mg/L、9.17 mg/L 和 12.9 mg/L 的地表水、地下水、生活污水和工业废水的统一样品重复测定 6 次；实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~4.3%、0.33%~1.7%、0.63%~2.7%和 1.1%~2.8%；实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、5.5%、6.0%和 6.5%；重复性限分别为 0.12 mg/L、0.20 mg/L、0.48 mg/L 和 0.64 mg/L；再现性限分别为 0.34 mg/L、0.90 mg/L、

1.61 mg/L 和 2.40 mg/L。

6 个实验室分别对总氮测定浓度为 0.10 mg/L~0.27 mg/L 和 1.90 mg/L~15.1 mg/L 的海水和当地典型工业废水的非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.0%~8.4%和 1.0%~7.4%。

#### 11.1.2 在线紫外消解

6 个实验室分别对总氮浓度为 0.311 mg/L、2.22 mg/L 和 4.40 mg/L 的统一有证标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~3.7%、0.71%~2.9%和 0.54%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、2.1%和 2.9%；重复性限分别为 0.02 mg/L、0.12 mg/L 和 0.15 mg/L；再现性限分别为 0.06 mg/L、0.17 mg/L 和 0.38 mg/L。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.61 mg/L、5.55 mg/L、8.98 mg/L 和 13.3 mg/L 的地表水、地下水、生活污水和工业废水的统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.48%~2.7%、0.64%~1.0%、0.53%~2.7%和 0.76%~3.7%；实验室间相对标准偏差分别为 8.3%、3.1%、3.0%和 5.9%；重复性限分别为 0.06 mg/L、0.14 mg/L、0.35 mg/L 和 0.75 mg/L；再现性限分别为 0.38 mg/L、0.49 mg/L、0.81 mg/L 和 2.30 mg/L。

6 个实验室分别对总氮测定浓度为 0.10 mg/L~0.27 mg/L 和 1.72 mg/L~15.7 mg/L 的海水和当地典型工业废水的非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~8.7%和 0.60%~8.7%。

### 11.2 正确度

#### 11.2.1 高温高压消解

6 个实验室分别对总氮浓度为 0.311 mg/L、2.22 mg/L 和 4.40 mg/L 的统一有证标准样品重复测定 6 次：相对误差分别为-5.5%~7.4%、-6.8%~3.6%和-5.0%~2.3%；相对误差最终值分别为-1.5%±9.2%、-0.60%±7.6%和-1.7%±4.8%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.66 mg/L，加标浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 3.50 mg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 95.6%~116%、95.2%~109%和 86.0%~105%；加标回收率最终值分别为 103%±15.0%、101%±9.2%和 95.4%±13.6%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 5.75 mg/L，加标浓度为 3.00 mg/L、6.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 83.7%~105%、86.1%~103%和 86.1%~99.1%；加标回收率最终值分别为 97.4%±16.2%、95.0%±12.2%和 95.5%±9.6%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 9.17 mg/L，加标浓度为 6.00 mg/L、12.0 mg/L 和 24.0 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 81.6%~100%、89.2%~98.3%和 84.1%~100%；加标回收率最终值分别为 94.0%±13.8%、94.6%±7.6%和 94.4%±12.0%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 12.9 mg/L，加标浓度为 8.00 mg/L、16.0 mg/L 和 36.0 mg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 82.0%~107%、82.5%~108%和 89.4%~107%；加标回收率最终值分别为 94.4%±19.0%、98.0%±20.0%和 95.6%±13.2%。

6 个实验室分别对总氮测定浓度为 0.10 mg/L~0.27 mg/L，加标浓度为 0.20 mg/L、0.40 mg/L 的海水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 88.1%~103%、92.2%~104%。

6 个实验室分别对总氮测定浓度为 1.90 mg/L~15.1 mg/L，加标浓度为 1.0 mg/L~36.0 mg/L 的当地典型工业废水样品重复测定 6 次：加标回收率为 82.5%~118%。

#### 11.2.2 在线紫外消解

6 个实验室分别对总氮浓度为 0.311 mg/L、2.22 mg/L 和 4.40 mg/L 的统一有证标准样品重复测定 6 次：相对误差分别为-9.6%~9.3%、0.90%~5.0%和-2.7%~4.5%；相对误差最终值分别为 1.6%±13.4%、

1.8%±4.2%和 1.3%±5.8%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 1.61 mg/L，加标浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 3.50 mg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 85.0%~106%、87.8%~120%和 89.7%~107%；加标回收率最终值分别为 96.2%±10.4%、101%±13.8%和 101%±3.8%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 5.55 mg/L，加标浓度为 3.00 mg/L、6.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 85.9%~104%、87.8%~102%和 89.4%~107%；加标回收率最终值分别为 96.7%±15.0%、97.9%±10.4%和 97.8%±12.4%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 8.98 mg/L，加标浓度为 6.00 mg/L、12.0 mg/L 和 24.0 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 85.2%~115%、83.8%~108%和 89.5%~110%；加标回收率最终值分别为 97.2%±21.4%、96.5%±15.8%和 99.8%±16.6%。

6 个实验室分别对总氮平均测定浓度为 13.3 mg/L，加标浓度为 8.00 mg/L、16.0 mg/L 和 36.0 mg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 81.2%~103%、91.9%~102%和 86.1%~113%；加标回收率最终值分别为 92.0%±19.4%、98.0%±7.6%和 98.2%±20.0%。

6 个实验室分别对总氮测定浓度为 0.10 mg/L~0.27 mg/L，加标浓度为 0.20 mg/L、0.40 mg/L 的海水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 93.5%~104%、94.3%~109%。

6 个实验室分别对总氮测定浓度为 1.72 mg/L~15.7 mg/L，加标浓度为 1.00 mg/L~36.0 mg/L 的当地典型工业废水样品重复测定 6 次：加标回收率为 82.0%~115%。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个实验室空白，其吸光度应低于 0.040。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.2 校准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），校准曲线相关系数应 $\geq 0.999$ 。每 20 个或每批次样品（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，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立校准曲线。

12.3 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样。测定结果 $\leq 1.00$  mg/L 时，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内；测定结果 $> 1.00$  mg/L 时，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

12.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个有证标准样品或基体加标，有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内，基体加标回收率应在 70%~130%之间。

12.5 每 3 个月测定 1 次在线紫外消解效率  $R$ ， $R$  应大于 90%。

设置仪器参考条件（9.1），建立校准曲线（9.2.2），分别测定甘氨酸标准使用液（6.19）和硝酸盐氮标准使用液 II（6.23）。在线紫外消解效率按公式（3）计算。

$$R = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $R$ ——在线紫外消解效率，%；

$\rho_1$ ——甘氨酸标准使用液（6.19）的测定结果（以 N 计），mg/L；

$\rho_2$ ——硝酸盐氮标准使用液 II（6.23）的测定结果（以 N 计），mg/L。

## 13 废物处置

实验过程中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

#### 14 注意事项

- 14.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应保持清洁、干燥。
- 14.2 实验所用的玻璃器皿应用盐酸溶液Ⅱ（6.11）或硫酸溶液（6.12）浸泡，用自来水冲洗后再用实验用水冲洗数次；高压蒸汽灭菌器（7.3）应每周清洗。
- 14.3 若实验室空白不合格，可对过硫酸钾提纯，提纯方法参见附录 A，必要时可多次重复提纯。



附录 A  
(资料性附录)  
过硫酸钾的提纯

量取约 800 ml 水于 1000 ml 烧杯中，50 °C 水浴加热，逐渐加入过硫酸钾 (6.6)，用玻璃棒不断搅拌，直至不能溶解。将饱和过硫酸钾溶液置于 4 °C 以下冷藏，重结晶后抽滤，将抽滤后得到的过硫酸钾固体放入烘箱中于 50 °C 烘干，在干燥器中恢复至室温，于洁净的试剂瓶中保存。

