

# A Retrospective Review on the Proficiency Testing (PT) for the Detection of Ammoniac Nitrogen in Water

Xu Xia, Yong Cui

Nantong Branch Office, Hydrology and Water Resources Reconnaissance Bureau of Jiangsu, Nantong Jiangsu  
Email: 762592145@qq.com

Received: Aug. 13<sup>th</sup>, 2017; accepted: Aug. 25<sup>th</sup>, 2017; published: Sep. 5<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

The detection of ammoniac nitrogen is the measurement of certification projects must be implemented by the water environment monitoring laboratory. After participated the "2016 proficiency testing (PT) for the detection of ammoniac nitrogen in water for the environmental monitoring laboratory in water conservancy system" assessment activities, the Nessler reagent spectrophotometric method was used to detect and submit data to verify the results for the satisfaction. In order to improve the proficiency and quality management level of the laboratory, this paper retrospectively reviews the process and results of the proficiency testing (PT). The results show that the innovation is based on the pre-determination of the concentration, highlighting the priority of prevention, emphasizing the whole process of quality assessment of data assessment concept is an important guarantee for the success of this assessment, as a basis for the development of a reasonable assessment program and assessment process and assessment. The results of the standard curve, precision, accuracy and other self-assessment can effectively reduce the measurement error, which ensures that the assessment activities to obtain satisfactory results.

## Keywords

Detection of Ammoniac Nitrogen, Proficiency Testing, Quality Control

---

# 水中氨氮检测能力验证考核活动回顾性评价

夏 栩, 崔 勇

江苏省水文水资源勘测局南通分局, 江苏 南通  
Email: 762592145@qq.com

收稿日期: 2017年8月13日; 录用日期: 2017年8月25日; 发布日期: 2017年9月5日

作者简介: 夏栩(1982-), 女, 工程师, 主要从事水质监测、水土保持监测、排污口论证及水资源规划等。

## 摘要

参加了“2016年水利系统水质监测机构水中氨氮检测能力验证”考核活动,采用纳氏试剂分光光度法进行检测并提交数据,验证结果为满意。为进一步提高实验室检测能力及质量管理水平,对此次考核活动检测过程及结果进行回顾性评价。结果表明,创新性提出以浓度预判为基础、突出预防优先、强调数据评估的全过程质量控制理念是此次考核成功的重要保障,以此为基础制定合理的考核方案并对考核过程及考核结果进行标准曲线、精密度、准确度等自我评估,可有效减少测定误差、确保考核活动获得满意结果。

## 关键词

氨氮检测, 能力验证考核, 质量控制

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

水中氨氮是指以游离氨( $\text{NH}_3$ )和离子氨( $\text{NH}_4^+$ )形式存在的氮,广泛存在于各类工农业废水及生活污水中。氨氮进入水体后可导致黑臭及富营养现象[1],故水中氨氮检测是判断水体受污染程度的重要手段,也是水环境监测实验室计量认证体系中必须开展的常规项目。

水中氨氮检测,国内外常用方法有纳氏试剂分光光度法、水杨酸分光光度法、蒸馏-中和滴定法、气相分子吸收法、流动注射及连续流动光谱法[2]。其中纳氏试剂分光光度法具有操作便捷、灵敏度高优点,应用最为普遍,但该方法易受实验室检测条件干扰,对检测过程质量控制要求较高。目前全省水利系统各实验室对于该法的质量控制,多以标准曲线周期(季度)校准法为基础,选择性采用平行样控制精密度、标准样控制准确度的单一手段,对检测过程、质控措施、检测结果缺乏必要的评估手段,还存在标准曲线、标准样品与部分特殊样品浓度不匹配问题,使检测结果可信度受到一定影响。参与能力验证考核活动则有助于实验室及时发现并纠正检测过程中存在的问题,尤其对于未知浓度的特殊样品,更能直观的暴露常规质量控制措施存在的“失控”环节。为此江苏省水环境监测中心南通分中心,报名参加了水利部水文局组织的“2016年水利系统水质监测机构水中氨氮检测能力验证”考核活动(实验室代码 113),创新性提出以浓度预判为基础、突出预防优先、强调数据评估的全过程质量控制理念,其成功经验可供水利、环保、疾控等部门检测实验室在能力验证、日常检测活动中借鉴参考。

## 2. 基本方法

### 2.1. 检测原理

氨氮与纳氏试剂(碘化汞和碘化钾的强碱溶液)反应生成淡红棕色络合物,该络合物在波长 420 nm 处的吸光度值与水中氨氮浓度成正比[3]。

### 2.2. 检测方法

依据《水质氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ535-2009),采用标准曲线校准法进行定量检测。

### 2.3. 检测流程

在8个50 mL比色管中加入一定体积的氨氮标准使用液(5.0 mg/L),加水至标线;加入1.0 mL酒石酸钾钠(500 g/L),混匀;加入1.0 mL纳氏试剂,混匀。放置10 min后,在波长420 nm处,用光程20 mm比色皿,以水为参比测量吸光度值。以空白校正的吸光度值为纵坐标,对应的氨氮浓度为横坐标,制作标准曲线。

同时取一定体积待测水样,与标准曲线相同步骤测量吸光度值。水样吸光度值经空白校正后,代入标准曲线计算得到水中氨氮浓度。

### 2.4. 评估方法

能力验证是利用实验室间比对确定实验室校准/检测能力的活动[4],检测结果外部评估采用稳健统计处理,以室间比分数ZB和室内比分数ZW评判参试实验室检测能力[5]。因ZB代表系统误差、ZW代表随机误差,故检测结果参与外部评估之前,实验室内部需自我评估是否可信。依据实验室内部质量控制要求[6],评估流程应按照检测过程、标准曲线、精密度、准确度依次进行(图1),任一环节不合格均提示数据可疑,即系统误差或随机误差不可接受,应分析并纠正问题后重新检测直至全部环节合格为止。

## 3. 实验和分析

### 3.1. 标准物质和样品来源

氨氮标准物质采用水利部水环境监测评价研究中心产品,考核样品由水利部水环境监测评价研究中心同时发放两个不同浓度的未知样品供验证,详见表1。标准样品、考核样品按作业指导书要求取一定体积样品经稀释定容为待测样品。

### 3.2. 实验条件

针对可能影响水中氨氮检测的干扰因素,从以下六项实验条件进行预防性控制。如检测结果实验室内部自我评估不合格,也应从这六项环节分析原因并予以纠正。

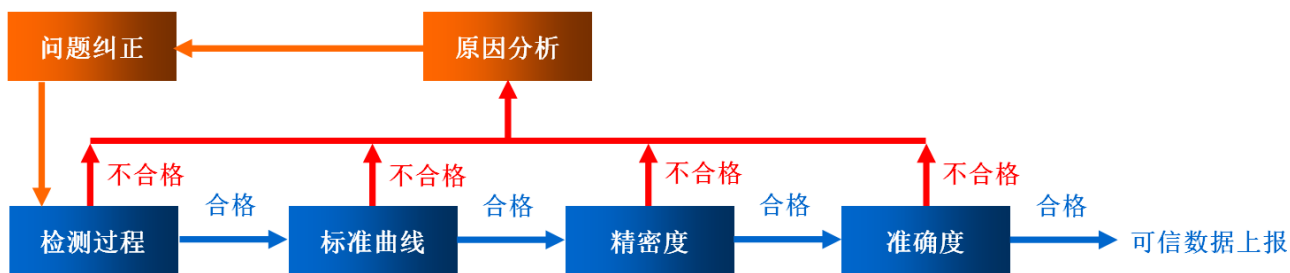


Figure 1. Curve: Test results of laboratory internal assessment flow chart

图1. 检测结果实验室内部评估流程

Table 1. List of standard material and assessment sample information

表1. 标准物质和考核样品信息一览表

样品编号	类别	真值(mg/L)	不确定度(mg/L)
QX	标准溶液	500	±10
BZ1	标准样品	0.160	±0.008
BZ2	标准样品	0.264	±0.014
A438	考核样品	未知	未知
A338	考核样品	未知	未知

- 人员：由氨氮项目持证人员具体承担此次能力验证活动，同时由实验室质量监督员 1~2 人对检测人员全程进行陪视，以免出现不符合规定的误操作。
- 器皿：比色管、容量瓶、移液管等计量器具均选用 A 级产品，事先经计量检定合格，洗净后以 5% 稀硫酸浸泡过夜，用前取出洗净晾干。
- 用水：将市售蒸馏水事先以离子交换法制备无氨水，经空白测试合格(空白吸光度值  $A_0 < 0.030$ )准予使用。
- 试剂：按 HJ535-2009 要求选用相应纯度等级化学试剂，试剂溶液以无氨水为基体现用现配，事先按 HJ535-2009 规定的样品测定步骤，以无氨水为基体配置空白样品并测定空白吸光度值  $A_0$ ， $A_0 < 0.030$  准予使用。
- 环境：确保实验室理化分析室、分光光度计操作室等操作环境无氨气污染并事先进行连续恒温除湿，确保实验场所温度 20~25℃、湿度  $\leq 55\%$ 。
- 仪器：吸光度测量所用紫外可见分光光度计事先经计量检定合格，用前预热 30 min 后于 420 nm 波长处进行基线稳定度测试，基线吸光度值波动小于  $\pm 0.003$  准予使用。

### 3.3. 实验过程

#### 3.3.1. 考核样品浓度预判

浓度预判的场合不需要精确量化，故移取 2.0 mL 样品至 50 mL 比色管，同步配置一个标准空白(兼样品空白)、任一浓度的标准样品(如 1.0 mg/L)作为简易标准曲线，按 HJ535-2009 规定的标准曲线及样品测定步骤测试得到考核样品浓度预判结果，详见表 2。

#### 3.3.2. 制定考核方案

##### • 标准曲线设置

根据考核样品浓度预判结果，将 500 mg/L 的氨氮标准溶液逐级稀释为 5.0 mg/L 的标准使用液，各取标准使用液 0.0、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0 mL 定容至 50 mL，得到浓度为 0.00、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.40、0.50 mg/L 的标准系列。

##### • 精密度控制

根据作业指导书要求，将高、低浓度考核样品分别定值至 250 mL，各移取 50 mL 样品 4 份至 8 个 50 mL 比色管中待测。

##### • 准确度控制

根据考核样品浓度预判结果，将真值为 0.320 mg/L、527 mg/L 的标准样品各稀释至与高、低浓度考核样品浓度接近的 0.160 mg/L、0.264 mg/L。

#### 3.3.3. 考核方案实施

按 HJ535-2009 规定的操作要求实施考核方案，并以“标准曲线 - 样品空白 - 低浓度标准样品 - 低浓度考核样品 - 高浓度考核样品 - 高浓度标准样品”的检测顺序上机进行吸光度值测量。

### 3.4. 实验结果

标准曲线测定结果见表 3，标准样品测定结果见表 4，考核样品测定结果见表 5。

### 3.5. 实验结果内部评估分析

#### 3.5.1. 标准曲线评估

HJ535-2009 设置的标准曲线范围为 0.10~2.00 mg/L 较为宽广，直接套用将导致较大的系统误差，故根据预判结果选择与考核样品浓度匹配的标准系列并在考核样品所处浓度附近加密布点，使得高、低浓度考核样品预

**Table 2.** Initial results of the assessment sample concentration**表 2.** 考核样品浓度预判结果表

样品编号	空白吸光度值(A <sub>0</sub> )	样品吸光度值(A)	简易标准曲线	浓度预判结果(mg/L)
A438	0.020	0.072	2.597(A - A <sub>0</sub> )	0.135
A338	0.020	0.112		0.239

**Table 3.** Standard curve determination results**表 3.** 标准曲线测定结果表

样品编号	标准浓度(mg/L)	吸光度值(A)	斜率(b)	截距(a)	相关系数(r)
QX1	0.000	0.023	2.635	+0.009550	0.9994
QX2	0.100	0.055			
QX3	0.150	0.075			
QX4	0.200	0.093			
QX5	0.250	0.115			
QX6	0.300	0.133			
QX7	0.400	0.173			
QX8	0.500	0.209			

**Table 4.** Standard sample determination results**表 4.** 标准样品测定结果表

样品编号	空白吸光度值(A <sub>0</sub> )	样品吸光度值(A)	浓度值(mg/L)	真值(mg/L)	不确定度(mg/L)
BZ1	0.023	0.081	0.162	0.160	0.008
BZ2	0.023	0.122	0.270	0.264	0.014

**Table 5.** Assessment sample determination results**表 5.** 考核样品测定结果表

样品编号	空白吸光度值(A <sub>0</sub> )	样品吸光度值(A)	浓度值(mg/L)	浓度均值(mg/L)
A438-1	0.023	0.068	0.128	0.130
A438-2	0.023	0.071	0.136	
A438-3	0.023	0.069	0.131	
A438-4	0.023	0.067	0.125	
A338-1	0.023	0.105	0.226	0.230
A338-2	0.023	0.107	0.231	
A338-3	0.023	0.108	0.234	
A338-4	0.023	0.107	0.231	

判值均位于标准曲线浓度范围 1/3~2/3 的最佳校准区间。

评估结果：标准曲线截距  $a = 0.009550 \text{ mg/L}$  低于 HJ535-2009 规定的方法检出限  $0.025 \text{ mg/L}$  且相关系数  $r = 0.9994 > 0.999$ 。标准曲线系列设置合理，线性关系良好(图 2)，系统误差可接受。如标准曲线截距接近甚至大于方法检出限，则表明系统误差不可接受；如相关系数小于 0.999，则表明随机误差不可接受。

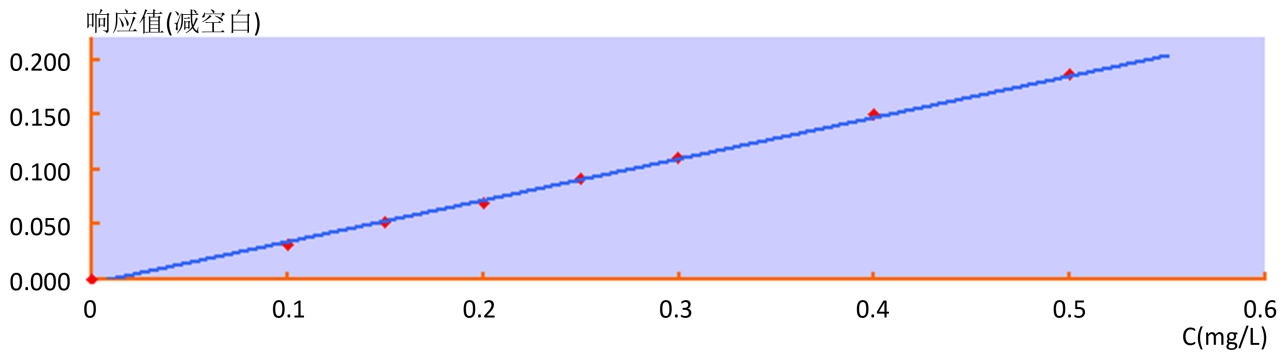


Figure 2. Linear fitting relation of standard curve

图 2. 标准曲线一元线性拟合示意图

Table 6. Evaluation of assessment results

表 6. 考核结果能力评价表

实验室代码	样品编号	浓度值(mg/L)	ZB	ZW	验证结果
113	A438	0.130	0.000	0.450	满意
	A338	0.230			

### 3.5.2. 异常值取舍

精密度是准确度评估的先决条件，同步测定多个平行样品进行精密度控制。预判结果显示高、低浓度考核品值均较低，故适当增加平行数量以减少随机误差，考虑到定值后样品体积量的限制故各配置 4 个平行样品。采用格鲁布斯法(Grubbs)对考核样品平行测定值进行可疑值检验，统计量  $T$  值按如下方法计算：

$$T_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{x}}{s}, \quad T_{\min} = \frac{\bar{x} - X_{\min}}{s}$$

式中： $X_{\max}$  和  $X_{\min}$  分别为样本最大值和最小值； $\bar{x}$  和  $s$  分别为样本算术平均值和标准偏差。

评估结果：A438 样品  $T_{\max} = 1.327$ 、 $T_{\min} = 1.025$ ，A338 样品  $T_{\max} = 0.993$ 、 $T_{\min} = 1.391$ ；当样本数  $n = 4$ ，给定显著性水平  $\alpha = 0.05$  时，查表得临界值  $T_{0.05} = 1.463$ ；高、低浓度考核样品  $T$  值均小于临界值，无离群值，随机误差可接受。如高、低浓度考核样品任一  $T$  值大于临界值，则表明该样品平行测定值存在离群现象，随机误差不可接受。

### 3.5.3. 准确度评估

同步测定已知浓度标准样品进行准确度控制。选择真值浓度与考核样品预判结果接近的标准样品以提高测定结果的可比性。并以“标准曲线 - 样品空白 - 低浓度标准样品 - 低浓度考核样品 - 高浓度考核样品 - 高浓度标准样品”的检测顺序上机进行吸光度值测量，可保证测定时间段内考核样品的准确度始终得到有效控制。

评估结果：高、低浓度标准样品测定值均在不确定度范围内，准确度良好，系统误差可接受。如高、低浓度标准样品任一测定值超出不确定度范围，则表明准确度欠佳，系统误差不可接受。

## 3.6. 能力验证结果

此次水中氨氮检测能力验证考核结果经实验室内部自我评估为可信，数据上报水利部水文局并参与全国水利系统水质监测实验室外部评估。能力验证最终评估结果见表 6，ZB 和 ZW 均小于 2 为满意结果，ZB 和 ZW 在 2~3 之间为有问题结果，ZB 和 ZW 大于 3 为不满意结果(离群值)。验证结果表明，表明南通分中心实验室各项检测条件均得到良好控制，系统误差、随机误差均可接受且处于较低水平，检测数据准确度、精密度均有相



应的质量控制保障, 具备采用纳氏试剂分光光度法进行水中氨氮检测的能力。

#### 4. 结束语

参加能力验证有助于检验机构提高技术能力、及时发现存在问题并予以纠正, 成为实验室内部质量控制措施的有效补充。在水利部水文局 2016 年水中氨氮检测能力验证考核活动中, 南通分中心创新性提出以浓度预判为基础、突出预防优先、强调数据评估的全过程质量控制理念, 以此为基础制定合理的考核方案并对考核过程及考核结果进行标准曲线、精密度、准确度等自我评估, 取得了满意成绩, 为实验室质量控制工作的开展积累了成功经验。

#### 参考文献 (References)

- [1] 环境保护部环境工程评估中心. 环境影响评价技术方法[M]. 北京: 中国环境出版社, 2017: 143.  
Environmental Engineering Assessment Center for Environmental Protection. Environmental impact assessment techniques. Beijing: China Environmental Publishing House, 2017: 143. (in Chinese)
- [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[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 277.  
State Environmental Protection Administration, "Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods" Editorial Board. Water and wastewater monitoring and analysis methods. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 277. (in Chinese)
- [3] 沈阳市环境监测中心站. HJ 535-2009 水质氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S]. 北京: 标准出版社, 2009.  
Shenyang Environmental Monitoring Center Station. HJ 535-2009 Determination of ammonia in water-Nessler reagent spectrophotometric method. Beijing: Standards Press of China, 2009. (in Chinese)
- [4] 鲁来宾. 环境监测站能力验证工作的探索与思考[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(4): 7-8.  
LU Laibin. The exploration and thinking of the capability verification of environmental monitoring station. Environmental Monitoring Management and Technology, 2005, 17(4): 7-8. (in Chinese)
- [5] 徐建平, 刁凤鸣. Z 比分数在实验室能力验证检测中的运用[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(1): 42-43.  
XU Jianping, DIAO Fengming. Application of Z-score in laboratory capability verification test. Environmental Monitoring Management and Technology, 2003, 15(1): 42-43. (in Chinese)
- [6] 中国环境监测总站. HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范[S]. 北京: 标准出版社, 2002.  
China National Environmental Monitoring Centre. HJ/T 91-2002 surface water and sewage monitoring technical specifications. Beijing: Standards Press of China, 2002. (in Chinese)