

氨氮能力验证样品的均匀性和稳定性检验分析

梁 锐, 甘 霖, 吴艳春, 常嘉欣, 万晓红*

中国水利水电科学研究院, 北京

收稿日期: 2026年4月24日; 录用日期: 2026年5月24日; 发布日期: 2026年6月15日

摘 要

氨氮是重要的环境污染物之一, 在水质检测工作中出现频率较高, 开展水中氨氮能力验证项目, 可以进一步帮助检验检测机构发现管理和技术运作中存在的主要问题, 保证实验室检测数据的准确性, 推动相关检测能力的提升。本文通过对三个不同浓度水平的样品进行均匀性和稳定性试验, 以及能力验证反馈结果后的统计分析, 表明三个样品均满足能力验证的要求。只有保证样品的均匀性和稳定性才能确保能力验证的公平有效。

关键词

氨氮, 能力验证, 均匀性检验, 稳定性检验

Analysis of Uniformity and Stability Testing for Ammonia Nitrogen Proficiency Test Samples

Kai Liang, Lin Gan, Yanchun Wu, Jiixin Chang, Xiaohong Wan*

China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing

Received: April 24, 2026; accepted: May 24, 2026; published: June 15, 2026

Abstract

Ammonia nitrogen is one of the important environmental pollutants, which occurs frequently in water quality testing. Conducting ammonia nitrogen capacity verification projects in water can further help inspection and testing institutions identify major problems in management and technical operations, ensure the accuracy of laboratory testing data, and promote the improvement of related testing capabilities. This article conducts uniformity and stability tests on three samples with

*通讯作者。

文章引用: 梁锐, 甘霖, 吴艳春, 常嘉欣, 万晓红. 氨氮能力验证样品的均匀性和稳定性检验分析[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(6): 1010-1016. DOI: 10.12677/aep.2026.166102

different concentration levels, as well as statistical analysis of the feedback results of capability verification, indicating that all three samples meet the requirements of capability verification. Only by ensuring the uniformity and stability of the samples can the fairness and effectiveness of capability verification be guaranteed.

Keywords

Ammonia Nitrogen, Capability Verification, Uniformity Testing, Stability Testing

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 概述

氨氮(NH₃-N)是水质监测的核心指标[1],指水中以游离氨(NH₃)和铵离子(NH₄⁺)形式存在的化合氮[2][3],是水体主要耗氧污染物和关键营养盐。水中持续高浓度的氨氮会导致水体中的溶解氧含量骤然下降,不仅会给生态环境造成影响,也会对人类健康造成伤害[4][5]。我国的很多河流、湖泊都曾出现过氨氮超标导致藻类爆发事件,造成大量鱼类和水鸟的死亡,进而导致周边居民生活饮用水出现困难。饮用水中的氨氮在一定条件下可以转化成亚硝酸盐,亚硝酸盐在体内会和蛋白质结合形成亚硝胺,亚硝胺作为一种强致癌物质,会引发人类多种恶性疾病。因此,高效便捷测定水体中的氨氮含量对水环境监测和污染治理具有重要意义。

氨氮是《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)[6]、《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)[7]和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)[8]中规定的检测项目,在水质检测工作中出现频率较高,因此开展水中氨氮能力验证项目可以进一步帮助检验检测机构发现管理和技术运作中存在的主要问题,保证实验室检测数据的准确性,推动相关检测能力的提升。能力验证借助实验室间比对的方式,对参与机构的检测能力进行评估,是衡量实验室检验水平的重要手段之一,同时也能推动实验室质量管理体系的持续优化。而确保考核样品具备良好的均匀性与稳定性,是保障能力验证工作公平、有效开展的必要前提。只有样品性质均匀且稳定,才能避免将能力验证过程中出现的异常结果,归因于样品间差异或样品自身的质量问题。

2. 材料与方

2.1. 主要仪器与试剂

紫外可见分光光度计: TU 1810 型,北京普析通用仪器有限公司。

比色管: 50 mL 具塞比色管。

纯水: 无氨水(经纯水制备并煮沸无氨处理)或二次蒸馏水。

基质水: 采用强酸性阳离子交换树脂柱纯水机,经氢型强酸性阳离子树脂吸附去除水中铵根离子及各类阳离子杂质。

酒石酸钾钠: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

纳氏试剂: 二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾溶液,坛墨质检科技股份有限公司。

水中氨氮溶液标准物质: GBW(E)080220, 100 μg/mL, Urel = 2% (k = 2), 中国计量科学研究院。

水质氨氮: GSB 07-3164-2014, 2005203, 0.562 ± 0.035 mg/L, 生态环境部环境发展中心环境标准样

品研究所。

2.2. 样品

本研究在充分考虑方法性能、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)等评价标准对水中氨氮的标准限值要求及不同检测方法的最低检出浓度基础详见表 1。遵循统计分析应能予以区别且尽可能接近的原则设计浓度分别为 0.38 mg/L、0.46 mg/L 和 0.55 mg/L 三个样品, 配制过程均是按照国家二级标准物质要求制备。

Table 1. Limitation requirements for ammonia nitrogen in quality standards

表 1. 质量标准对氨氮的限制要求

标准号	标准名称	水质类别	氨氮浓度(mg/L)
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	III	≤1.0
GB/T 14848-2017	地下水质量标准	III	≤0.5
GB 5749-2022	生活饮用水卫生标准	限值	0.5

2.3. 方法

纳氏试剂分光光度法适用于地表水、地下水及低浓度污水的常规检测。游离态的氨或铵离子等形式存在的氨氮与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物, 该络合物的吸光度与氨氮含量成正比, 于波长 420 nm 处测量吸光度[9][10], 校准曲线见表 2。在实际检测操作中, 由于其操作简单、方法灵敏、线性范围宽、选择性好等优点, 在水质监测中被广泛使用[11]。本研究样品的均匀性试验以及稳定性试验依据方法《水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)[12]开展。

Table 2. Calibration curve

表 2. 校准曲线

回归方程	$Y = 0.18501X - 0.00109$
相关系数	0.999835
质量控制	0.560

3. 均匀性试验

3.1. 抽样方法和抽样数量

抽样方法采取随机抽样法从样品候选物中随机抽取最小单元, 从每个单元不同位置分取样品检测。

依据《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》(CNAS-GL003: 2018)[13]从样品总体中随机抽取 10 个或 10 个以上的样品用于均匀性检验。基于样品在分装过程中的时间差异, 所以实际检测样品数均高于相关规定的样品检测数, 各个浓度试验样品, 在分装前期、中期、后期分别随机抽取分装后样品 5 瓶, 每个浓度试验样品累计抽样 15 瓶。

3.2. 均匀性评定方法

通过单因素方差分析法对结果进行均匀性试验。随机抽取 m 个样品, 每个样品测试 n 次, 为检验样品的均匀性, 抽取 i 个样品($i = 1, 2, \dots, m$), 每个样品在重复条件下测试 j 次($j = 1, 2, \dots, n$)。

样品间平方和 SS_1 和样品内平方和 SS_2 计算, 见公式(1)、(2):

$$SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 \quad (1)$$

$$SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (2)$$

式中： n_i 为第*i*个样品测试次数； \bar{x}_i 为每个样品的测试平均值； $\bar{\bar{x}}$ 为全部样品测试的总平均值； x_{ij} 为第*i*个样品第*j*次测量值。

样品间均方和 MS_1 和样品内均方 MS_2 计算，见公式(3)、(4)：

$$MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} \quad (3)$$

$$MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} \quad (4)$$

式中： f_1 为样品间自由度 $f_1 = m - 1$ ； f_2 为样品内自由度 $f_2 = N - m$ 。

统计量 F 计算，见公式(5)：

$$F = \frac{MS_1}{MS_2} \quad (5)$$

根据自由度(f_1, f_2)及给定的显著性水平 α ，可查得 F_α 临界值。若 $F < F_\alpha$ ，则表明样品内和样品间无显著差异，样品是均匀的。

3.3. 均匀性统计及结果

各个浓度试验样品随机抽取分装后的样品 15 瓶，每瓶开展 2 次平行试验检测。通过单因素方差分析法统计数据，评估样品的均匀性。样品间自由度为 14，样品内自由度为 15， F 临界值查表为 2.42。各浓度样品均匀性统计结果见表 3。

Table 3. Statistical results of homogeneity for proficiency testing samples of ammonia nitrogen in water
表 3. 水中氨氮能力验证样品均匀性统计结果

样品	样品 1	样品 2	样品 3
测定值(mg/L)	0.375	0.455	0.546
SS_1	0.000778	0.000293	0.000109
SS_2	0.000560	0.000263	0.000094
f_1	14	14	14
f_2	15	15	15
MS_1	0.000056	0.000021	0.000008
MS_2	0.000037	0.000018	0.000006
F	1.49	1.20	1.24
$F_{0.05}(14, 15)$		2.42	
结论	均与性良好	均与性良好	均与性良好

由表 1 分析可知，三个浓度水平的样品 F 值均小于临界值 $F_{0.05}(14, 15)$ ，说明每个浓度样品各瓶之间无显著差异。可以判定每个浓度样品分装过程中的前、中、后溶液浓度是均匀的。

4. 稳定性试验

4.1. 长期稳定性抽样方法

稳定性试验是指在规定条件下贮存(阴凉干燥, $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)样品特性量值的稳定性, 是要在均匀性良好基础上进行。长期稳定性试验应涵盖能力验证样品的制备、发放和结果统计的全部过程。特设计检验时间分别为样品配制完成后的第 0 天、第 8 天、第 24 天、第 60 天、第 90 天进行长期稳定性试验。

长期稳定性检验所用样品从整体样品中随机抽取, 各个浓度测试样品分别抽取 2 瓶, 每瓶开展 3 次平行试验检测。

4.2. 长期稳定性评定方法

检验方法、检测人员、仪器、实验室条件与均匀性检验相同。对不同时间的测定平均值进行 t 分布检验, 计算见公式(6), 即 i 次检验的 t_i 值若小于临界值 $t_{0.05(10)}$, 则表明检验该标准物质的特征量值无显著性变化, 表明能力验证样品长期稳定性良好。

$$t = \frac{|\bar{x}_2 - \bar{x}_1|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \times \frac{n_1 + n_2}{n_1 \times n_2}}} \quad (6)$$

式中: \bar{x}_1 为第一次检验测量数据的平均值; \bar{x}_2 为第二次检验测量数据的平均值; s_1 为第一次检验测量数据的标准偏差; s_2 为第二次检验测量数据的标准偏差; n_1 为第一次检验测量的测量次数; n_2 第二次检验测量的测量次数。

若 $t <$ 显著水平 α (通常 $\alpha = 0.05$) 自由度为 $n_1 + n_2 - 2$ 的临界值 $t_{\alpha(n_1+n_2-2)}$, 则二个平均值之间无显著性差异。

4.3. 长期稳定性统计及结果

将三个不同浓度水中氨氮的能力验证样品经过第 0 天、第 8 天、第 24 天、第 60 天、第 90 天分析结果, 每个周期分别随机抽取 2 瓶, 每瓶进行 3 次平行检测。自由度为 10, t 值查表为 2.23。长期稳定性统计结果见表 4~6。

由表 4~6 数据可知, 三个浓度水平的样品在经过第 0 天、第 8 天、第 24 天、第 60 天、第 90 天后, t 值均小于临界值 $t_{0.05(10)}$ 。说明检验结果二个平均值之间无显著性差异。可以认定能力验证样品在常温状态下长期保存样品的特性量值稳定, 三个浓度的水中氨氮的能力验证样品通过长期稳定性试验, 长期稳定性无显著差异, 说明在能力验证整个周期涵盖样品的制备、发放和结果统计整个过程, 可以保证样品特性量值的稳定。

Table 4. Long term stability statistical results of sample 1 for ammonia nitrogen capacity verification in water

表 4. 水中氨氮能力验证样品 1 长期稳定性统计结果

数据	时间				
	0 天	8 天	24 天	60 天	90 天
测定值(mg/L)	0.375	0.374	0.376	0.376	0.375
t	/	0.16	0.52	0.71	0.11
$t_{0.05(10)}$			2.23		
结论	/	无显著差异	无显著差异	无显著差异	无显著差异

Table 5. Long term stability statistical results of sample 2 for ammonia nitrogen capacity verification in water
表 5. 水中氨氮能力验证样品 2 长期稳定性统计结果

数据	时间					样品 2
	0 天	8 天	24 天	60 天	90 天	
测定值(mg/L)	0.456	0.455	0.456	0.456	0.456	0.456
t	/	0.29	0.21	0.22	0.00	
$t_{0.05(10)}$			2.23			
结论	/	无显著差异	无显著差异	无显著差异	无显著差异	

Table 6. Long term stability statistical results of sample 3 for ammonia nitrogen capacity verification in water
表 6. 水中氨氮能力验证样品 3 长期稳定性统计结果

数据	时间					样品 3
	0 天	8 天	24 天	60 天	90 天	
测定值(mg/L)	0.547	0.546	0.545	0.546	0.552	
t	/	0.49	0.57	0.25	1.04	
$t_{0.05(10)}$			2.23			
结论	/	无显著差异	无显著差异	无显著差异	无显著差异	

5. 结论

本次能力验证选用水中氨氮标准物质作为能力验证样品, 对三个浓度水平的能力验证样品进行了均匀性试验和稳定性试验。实验结果表明, 三个浓度水平的样品 F 值均小于临界值 $F_{0.05}(14, 15)$, 样品满足能力验证样品对均匀性的要求; 经过 90 天的稳定性试验, 样品的 t 值均小于临界值 $t_{0.05(10)}$, 样品满足能力验证样品对稳定性的要求; 水中氨氮标准物质满足能力验证对样品的要求。同时也说明, 经均匀性检验与稳定性验证合格的标准物质, 除可用于开展能力验证外, 还能应用于实验室间比对、测量审核等工作。这类标准物质既能用于评定实验室检测能力, 也可验证检测方法的准确度与精密度, 保障检测结果真实可信, 为水质中氨氮的检测工作提供更为可靠的数据依据。

资助项目

本研究由中国水科院基本科研业务费项目(WE110145B0032025)。

参考文献

- [1] 吴生妹. 纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的相关问题分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(17): 7-8, 12.
- [2] 依巴代提·艾山, 热比古丽·沙吾提. 纳氏试剂分光光度法检测水质氨氮的影响因素[J]. 黑龙江水产, 2024, 43(5): 546-554.
- [3] 石瑛. 纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的注意事项及改进措施[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(7): 121-123.
- [4] 张臻宇. 连续流动分析法和纳氏试剂分光光度法测定地表水氨氮的比较研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(11): 87-88.
- [5] 常娟. 纳氏试剂分光光度法测定氨氮的影响因素探讨[J]. 能源与节能, 2021(12): 89-90.
- [6] 国家环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 14848-2017 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

- [8] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [9] 黄姣. 纳氏试剂分光光度法在水质监测中测定氨氮的应用研究[J]. 山西化工, 2025, 45(10): 225-226.
- [10] 帕如克·阿帕儿. 纳氏试剂分光光度法测定水质氨氮浓度的不确定度评定分析[J]. 黑龙江环境通报, 2025, 38(2): 136-138.
- [11] 王海燕. 基于纳氏试剂分光光度法的水中氨氮成分测定研究[J]. 山西化工, 2026, 46(2): 129-131.
- [12] 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: 中国环境科学出版社, 2010.
- [13] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL003:2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2018.