

基于水质梯度的海水主要营养盐及石油类监测方法适用性研究

李昌军¹, 陈文彪¹, 李 洋¹, 付思涵¹, 李晓静^{2*}

¹92730部队, 海南 三亚

²海军勤务学院, 天津

收稿日期: 2026年9月9日; 录用日期: 2026年10月15日; 发布日期: 2026年10月22日

摘 要

我国近岸海域水质类别的跨度很大, 一类至劣四类水质区域均有分布。《海洋监测规范》中部分方法在适应性和检测效率上的局限性愈发凸显。本研究基于实验数据和6个典型沿海城市的长期监测数据, 对比传统方法与HJ系列的连续流动比色法、气相分子吸收光谱法的技术参数与适用性。引入GUM法不确定度评估模型, 量化合成相对标准不确定度, 模拟标准曲线拟合误差随浓度梯度的变化特征, 并建立“人为操作引入不确定度次数”量化模型, 以分析各种检测方法的适用性。结果表明: 传统方法测量范围较窄、操作步骤繁琐, 用于低浓度样品测定时必须辅以严格的质控以评估其不确定度是否在可接受范围; 气相分子吸收光谱法和连续流动比色法测量范围宽, 自动化程度高, 人为误差引入次数少。研究提出了基于检测目标水质梯度的具体监测方法推荐方案, 为实验室方法选择提供数据支撑。

关键词

海水水质检测, 不确定度评估, 人为操作, 水质梯度

Study on the Applicability of Monitoring Methods for Major Nutrients and Petroleum in Seawater Based on Water Quality Gradients

Changjun Li¹, Wenbiao Chen¹, Yang Li¹, Sihang Fu¹, Xiaojing Li^{2*}

¹People's Liberation Army Unit 92730, Sanya Hainan

²Naval Logistics Academy, Tianjin

*通讯作者。

文章引用: 李昌军, 陈文彪, 李洋, 付思涵, 李晓静. 基于水质梯度的海水主要营养盐及石油类监测方法适用性研究[J]. 水污染及处理, 2026, 14(4): 238-249. DOI: 10.12677/wpt.2026.144025

Abstract

The water quality categories in China's coastal waters span a wide range, with Class I through inferior Class IV water quality areas all being distributed. The limitations of certain methods in the Marine Monitoring Specifications in terms of adaptability and detection efficiency have become increasingly prominent. Based on experimental data and long-term monitoring data from six typical coastal cities, this study compares the technical parameters and applicability of traditional methods with the continuous flow colorimetry and gas-phase molecular absorption spectrometry of the HJ series. The GUM method uncertainty evaluation model is introduced to quantify the combined relative standard uncertainty, simulate the variation characteristics of standard curve fitting errors with concentration gradients, and establish a quantitative model of "number of uncertainty introductions caused by human operation" to analyze the applicability of various detection methods. The results show that traditional methods have narrow measurement ranges and cumbersome operating procedures, and when used for low-concentration samples, strict quality control must be supplemented to assess whether their uncertainty is within an acceptable range; gas-phase molecular absorption spectrometry and continuous flow colorimetry have wide measurement ranges, high degrees of automation, and fewer introductions of human-induced errors. The study proposes a specific monitoring method recommendation scheme based on the gradient of target water quality for detection, providing data support for the selection of laboratory methods.

Keywords

Seawater Quality Testing, Uncertainty Evaluation, Human Operation, Water Quality Gradient

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. 引言

海洋环境监测是海洋生态保护与科学管理的重要基础。根据《2023 年中国海洋生态环境状况公报》[1]和《2025 年中国海洋生态预警监测公报》[2],我国近岸海域水质从一类至劣四类均有分布,无机氮和活性磷酸盐是主要超标因子。这种受自然条件和人为活动差异影响,不同海域之间污染物浓度呈现出的显著差异,即为水质梯度。水质梯度的存在对现行监测方法的适用性提出了挑战。

目前,国内海洋常规监测主要依据 GB 17378.4-2007《海洋监测规范 第4部分:海水分析》[3]。近年来,针对海洋监测的自动化标准已相继出台,HJ 442.3-2020《近岸海域环境监测技术规范》[4]引入了连续流动比色法(CFA),HJ 195-2023、HJ 197-2024、HJ 198-2024 [5]-[7]等标准采用气相分子吸收光谱法(GMA)测定氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。上述标准的发布,标志着我国海洋环境监测正从传统的手工湿化学法向自动化、高通量的现代仪器法逐步过渡。但实际工作中,新旧方法的交替依然存在适用性不明、方法参数与水质梯度不匹配等问题。

本研究以实验室测试数据和全国6个典型海区城市的环境监测数据为基础,对海水氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、无机磷、石油类项目的检测方法开展系统的对比与不确定度分析,旨在建立针对不同水质梯度筛选监测方法的科学体系。

2. 数据与方法

2.1. 数据来源

本研究采用的数据包含三个维度：

(1) 实验室实测数据：使用标准物质配制溶液，依据 GB 17378.4-2007 测定浓度，绘制校标准曲线获得的相关参数。

(2) 标准方法信息参数：梳理了 GB 17378.4-2007、HJ 442.3-2020、HJ 195-2023、HJ 197-2024、HJ 198-2024 中核心项目的技术参数，包括检出限、测量下限、测量上限等，见表 1。

(3) 国家海区监测数据：从国家生态环境部海水水质监测信息公开系统收集 2025 年至 2026 年间，渤海(辽宁大连)、黄海(山东青岛)、东海(上海浦东、浙江宁波)和南海(广东广州、海南三亚)6 个地区的监测数据，见表 2。

2.2. 不确定度评估模型

依据 JJF 1059.1-2012 [8]及 CNAS-GL006 [9]，采用 GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)法建立测量数学模型。以分光光度法线性方程为例，样品浓度与吸光度满足以下关系：

$$\rho = \frac{A_n - a}{b}$$

式中， ρ 为样品浓度， A_n 为样品吸光度， a 和 b 分别为回归方程的截距和斜率。

根据测量原理与操作流程，将测量过程中引入的不确定度分解为 6 个独立分量，以相对标准不确定度($u_{r,i}$)量化表征。

(1) u_{r1} ：测量方法引入的相对标准不确定度，依据标准方法的重复性换算。

(2) u_{r2} ：标准物质引入的相对标准不确定度，依据标准物质证书计算。

(3) u_{r3} ：玻璃量器误差引入的相对标准不确定度。由标准曲线配制、样品移液、定容、稀释等环节中各类玻璃量具的扩展不确定度合成计算。根据量具操作的差异， u_{r3} 计算分为两种情形：

情形一：同一操作步骤中，同一支量具重复使用 n 次，误差按系统误差线性累加：

$$u_{r3x} = n \times \frac{U_i}{2V_i}$$

情形二：同一操作步骤中， n 支同规格量具各使用 1 次，误差按独立随机误差方和根合成：

$$u_{r3x} = \sqrt{n \times \left(\frac{U_i}{2V_i} \right)^2}$$

式中， U_i 为量器使用的量程对应的扩展不确定度， V_i 为量器使用的量程；

当多支量具每支均重复使用多次时，需将两种效应分别计算后合成得到 u_{r3} 。本研究仅对标准方法中明确列出的稀释、定容及萃取步骤进行量化，其他操作不在评估范围。

(4) u_{r4} ：分光光度计引入的相对标准不确定度。

(5) u_{r5} ：工作曲线拟合趋势线引入的相对标准不确定度，量化标准曲线浓度与样品实际浓度的适配程度。计算步骤为：

① 使用最小二乘法拟合得线性回归方程：

$$A = a + bc$$

式中, A 为样品吸光度, a 和 b 分别为标准曲线回归方程的截距和斜率, c 为校准曲线点浓度;

② 计算拟合曲线的标准误差 s_R :

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \hat{A}_i)^2}{n-2}}$$

式中, A_i 为校准点实测吸光值, $\hat{A}_i$ 为校准点预测吸光值; n 为校准点数量;

③ 计算 C_0 点的标准不确定度:

$$u(C_0) = \frac{s_R}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}$$

式中, $\bar{C}$ 为校准点浓度平均值, C_0 为目标样品浓度, C_i 为校准点浓度, n 为校准点数量, m 为样品测定次数, b 为斜率, s_R 为拟合曲线标准误差;

④ 计算 C_0 点的相对标准偏差:

$$u_{r5} = \frac{u(C_0)}{C_0}$$

式中, C_0 为目标样品浓度; $u(C_0)$ 为 C_0 点的标准不确定度。

(6) u_{r6} : 数值修约引入的相对标准不确定度。

上述 6 个分量最终合成标准不确定度:

$$u_r = \sqrt{u_{r1}^2 + u_{r2}^2 + u_{r3}^2 + u_{r4}^2 + u_{r5}^2 + u_{r6}^2}$$

2.3. 人为操作引入不确定度次数量化模型

为揭示传统方法与自动化方法的差异, 建立“人为操作引入不确定度次数”量化模型。参照 GUM 法中不确定度来源的识别逻辑, 以各试剂及其操作的误差直接传递至测定结果为判定依据, 筛选出关键人为操作环节。统计单样品全流程中的关键人为操作次数, 在频次维度上量化方法的人为引入不确定度的差异。每个独立的玻璃量器或移液器的使用计为 1 次操作。

3. 结果与讨论

3.1. 各标准方法适用性指标的对比分析

对各标准方法的检出限、测量上下限进行梳理, 评估各方法对不同水质梯度的适应性, 见表 1。

由表 1 可知, 传统国标法[3]在氨氮、亚硝酸盐、无机磷项目中方法检出限或测量下限最优, 硝酸盐项目在三种方法中最差、测量范围最窄。CFA 法[4]在无机磷和亚硝酸盐项目中的方法在检出限或测量下限指标上与国标法持平, 硝酸盐项目方法检出限或测量下限指标最优, 测量范围显著优于国标法。GMA 法[5]-[7]测量范围最广, 但检出限和测量下限指标相对较高。

综合比较, CFA 法在检出限、测量下限和测量上限的平衡性上表现最佳, 在氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐和无机磷四个项目上可实现从优于一类到劣四类的全梯度覆盖, 是覆盖水质跨度最大的方法。传统国标法在低浓度端具有灵敏度优势, 但部分项目量程狭窄制约了其在二类以上水质监测的应用。更需注意的是, 其低浓度端的不确定度较大(详见 3.3 节), 不宜仅凭检出限优势即推荐为首选方法。GMA 凭借自动稀释进样和最高的测量上限, 在高污染水体监测中具有优势。

Table 1. Key parameter of each standard method
表 1. 各标准方法关键参数

项目	标准方法	方法检出限	测量下限	测量上限	相对标准偏差 (重复性)
氨氮	GB17378.4-2007 (36.1)靛酚蓝分光光度法	0.0002(a)	0.0007(c)	0.15(b)	1.20%
	GB17378.4-2007 (36.2)次溴酸盐氧化法	0.0001(a)	0.0004(c)	0.08(b)	1.00%
	HJ 442.3-2020 (附录 C)连续流动比色法	0.001	0.004(a)	3.36	/
	HJ 195-2023 气相分子吸收光谱法	0.02	0.08	2.00(b)	8.40%
亚硝酸盐	GB17378.4-2007 (37)萘乙二胺分光光度法	0.001(c)	0.004(a)	0.05(b)	/
	HJ 442.3-2020 (附录 D)连续流动比色法	0.001	0.004(a)	1.75	/
	HJ 197-2024 气相分子吸收光谱法	0.003	0.012	2.00(b)	6.10%
硝酸盐	GB17378.4-2007 (38.1)镉柱还原法	0.012(c)	0.048(a)	0.20(b)	1.10%
	GB17378.4-2007 (38.2)锌 - 镉还原法	0.0002(a)	0.0007	0.224	7%
	HJ 442.3-2020 (附录 D)连续流动比色法	0.001	0.004(a)	1.75	/
	HJ 198-2024 气相分子吸收光谱法	0.008	0.032	5.00(b)	7.40%
无机磷	GB17378.4-2007 (39.1)磷钼蓝分光光度法	0.001(c)	0.004(a)	0.24(b)	/
	GB17378.4-2007 (39.2)磷钼蓝萃取分光光度法	0.0002	0.0008	0.012(b)	2.10%
	HJ 442.3-2020 (附录 E)连续流动比色法	0.001	0.004(a)	3	/
油类	GB17378.4-2007 (13.1)荧光分光光度法	0.001	0.004(a)	0.2	4.6%
	GB17378.4-2007 (13.2)紫外分光光度法	0.0035	0.014(a)	1	9%
	GB17378.4-2007 (13.3)重量法	200	800(a)	/	8.6%

备注：数据单位为 mg/L，相对标准偏差(或重复性)采纳的是浓度较低时的数据；(a) 没有明确的方法检出限与测定下限数值按照 1:4 估算获得；(b) 引用标准方法中标准曲线最高浓度；(c) 引用《国家近岸海域海水水质监测(试行)》[10]。

3.2. 典型海区水质特征与适用性标准初探

结合各海区监测数据，进一步验证方法的检出限和测量上下限。由表 2 可知，我国近岸海水水质跨度极大，各海区无机氮平均值从三亚的 0.009 mg/L 至广州的 2.012 mg/L。若采用传统国标法(测量上限 0.08 mg/L)检测广州近岸无机氮(2.846 mg/L)，无法保证测试数据的可靠性；而在三亚等低浓度海域，传统国标法虽能检出，其定量结果的不确定度亦不容忽视。因此，方法的适用区间与样品的实际浓度是否匹配，决定了测量结果的真实可靠。

Table 2. Typical sea area monitoring data statistics and method applicable summary [11]
表 2. 典型海区监测数据统计与方法适用汇总[11]

地区	监测项目	极大值	极小值	平均值	未检出比例	适用方法
大连 (124)	无机氮	1.240	0.001	0.113	0.00%	CFA 法(附录 C/D)优先; 劣四类点位可用 GMA 法(HJ 195/197/198)
	活性磷酸盐	0.054	0.001	0.011	28.23%	CFA 法(附录 E)或 GB 法(39.1)
	石油类	0.032	0.001	0.005	29.84%	紫外法(13.2)或荧光法(13.1)
青岛 (122)	无机氮	0.731	0.001	0.124	0.00%	CFA 法(附录 C/D)优先; 劣四类点位可用 GMA 法(HJ 195/197/198)
	活性磷酸盐	0.019	0.001	0.006	42.62%	CFA 法(附录 E)或 GB 法(39.1)
	石油类	0.018	0.001	0.003	45.08%	紫外法(13.2)或荧光法(13.1)
上海浦东 (50)	无机氮	1.890	0.101	0.969	0.00%	GMA 法(HJ 195/197/198)优先; CFA 法(附录 C/D)辅助
	活性磷酸盐	0.055	0.007	0.025	8.00%	CFA 法(附录 E)或 GB 法(39.1)
	石油类	0.018	0.001	0.004	38.00%	紫外法(13.2)
宁波 (135)	无机氮	1.601	0.009	0.475	0.00%	劣四类优先 GMA 法(HJ 195/197/198); 一至四类可用 CFA 法(附录 C/D)
	活性磷酸盐	0.062	0.001	0.030	37.04%	CFA 法(附录 E)或 GB 法(39.1)
	石油类	0.017	0.001	0.004	47.41%	紫外法(13.2)或荧光法(13.1)
广州 (12)	无机氮	2.846	1.415	2.012	0.00%	GMA 法(HJ 195/197/198)
	活性磷酸盐	0.074	0.014	0.041	0.00%	CFA 法(附录 E)
	石油类	0.036	0.001	0.019	0.00%	紫外法(13.2)
三亚 (24)	无机氮	0.026	0.004	0.009	0.00%	GB 法(36.2/37/38.1)优先; CFA 法(附录 C/D)辅助
	活性磷酸盐	0.005	0.001	0.003	41.67%	GB 法(39.1)优先(检出限 0.001 mg/L); CFA 法(附录 E)辅助
	石油类	0.019	0.001	0.006	0.00%	荧光法(13.1)优先(检出限 0.001 mg/L); 紫外法(13.2)不推荐

备注：各地区样本量(n)标注于地区名称下方括号内。

3.3. 基于 GUM 法的不确定度分量量化与样品浓度梯度响应特征

3.3.1. 不确定度贡献的量化分析

为揭示传统国标方法与自动化方法的本质差异，选取分光光度法数据(表 3)，运用 GUM 法量化计算各方法合成标准不确定度，并模拟在 2 号校准点处各分量的方差贡献率，见表 4。拟合得到的标准曲线回归方程为：氨氮 $A = 2.8114c + 0.0948$ ($r^2 = 0.9985$)，硝酸盐 $A = 0.933c + 0.012$ ($r^2 = 0.999$)，亚硝酸盐 $A = 3.6486c + 0.001$ ($r^2 = 0.9995$)，无机磷 $A = 0.7165c - 0.0029$ ($r^2 = 0.999$)，油类 $A = 0.6450c - 0.000333$ ($r^2 = 0.9998$)。

Table 3. The data of spectrophotometer
表 3. 分光光度法数据

项目	序号 i	标准浓度 C_i (mg/L)	实测吸光度 A_i
氨氮 + 亚硝酸盐 $A = 2.8114c + 0.0948; r^2 = 0.9985$ (次溴酸盐氧化法)	1	0	0.099
	2	0.02	0.151
	3	0.04	0.203
	4	0.06	0.258
	5	0.08	0.322
	6	0.1	0.379
硝酸盐 + 亚硝酸盐 $A = 0.933c + 0.012; r^2 = 0.999$ (镉柱还原法)	1	0	0.008
	2	0.025	0.037
	3	0.05	0.062
	4	0.1	0.103
	5	0.15	0.15
	6	0.2	0.199
亚硝酸盐 $A = 3.6486c + 0.001; r^2 = 0.9995$ (萘乙二胺分光光度法)	1	0	0
	2	0.01	0.038
	3	0.02	0.073
	4	0.03	0.113
	5	0.04	0.147
	6	0.05	0.182
无机磷 $A = 0.7165c - 0.0029; r^2 = 0.999$ (磷钼蓝分光光度法)	1	0	-0.002
	2	0.03	0.018
	3	0.06	0.04
	4	0.12	0.082
	5	0.18	0.127
	6	0.24	0.169
油类 $A = 0.6450C - 0.000333;$ $r^2 = 0.9998$	1	0	0
	2	0.2	0.128
	3	0.4	0.262
	4	0.6	0.382
	5	0.8	0.513
	6	1	0.648

Table 4. Summary of uncertainty component value and variance contribution rate
表 4. 不确定度分量数值及方差贡献率汇总

统计项目	氨氮 + 亚硝酸盐	硝酸盐 + 亚硝酸盐	亚硝酸盐	无机磷	油类
浓度	0.02	0.025	0.01	0.03	0.20
u_{r1}	0.01/1.16%	0.011/0.41%	0.011/2.37%	0.021/13.67%	0.09/85.69%
u_{r2}	0.0105/1.28%	0.02/1.35%	0.015/4.40%	0.01/3.10%	0.011/1.28%
u_{r3}	0.0132/2.01%	0.0753/19.12%	0.0463/41.94%	0.02026/12.72%	0.0078/0.64%
u_{r4}	0.0024/0.07%	0.0024/0.02%	0.0024/0.11%	0.0024/0.18%	0.0024/0.06%
u_{r5}	0.0908/95.32%	0.1531/79.04%	0.051/50.88%	0.0475/69.93%	0.0340/12.20%
u_{r6}	0.0029/0.10%	0.0029/0.03%	0.0029/0.16%	0.0029/0.26%	0.0029/0.09%
u_r	0.093	0.1722	0.0715	0.0568	0.0972

备注: 1. GB 17378.4-2007 (36.2)和(38.1)分别测定“氨氮 + 亚硝酸盐”(以N计)和“硝酸盐 + 亚硝酸盐”(以N计)。为简化模拟运算, 本节直接使用两项总和数据进行不确定度分量计算, 项目名称相应标注为“氨氮 + 亚硝酸盐”和“硝酸盐 + 亚硝酸盐”。 2. 方差贡献率 = $\frac{u_{ri}^2}{u_r^2} \times 100\%$ 。

由表 4 可知, u_{r3} 和 u_{r5} 方差贡献率区间分别为 0.006%~41.94%和 50.88%~99.14%, 合计贡献率超过 88%, 印证了方法适用性和量器操作误差累积是误差的主要来源。模拟各项目在测量下限浓度值(c_1)、2 号校准点浓度值(c_2)、4 号校准点浓度值(c_3)、2 倍 6 号校准点浓度值(c_4)处的分量方差贡献率变化, 见表 5。

由表 5 可知:

- (1) 浓度越低, 曲线拟合误差的贡献率越高。
- (2) 除硝酸盐 + 亚硝酸盐外, 其余项目 u_{r5} 贡献率均超过 82%, 说明不恰当的量程匹配可使拟合误差爆发式增长。 u_{r5} 在硝酸盐 + 亚硝酸盐在 c_1 处的贡献率相对较低(43.14%), 是由于 u_{r3} 过高(关键人为操作达 61 次, 为所有方法中最高, 导致 u_{r3} 过高), 使 u_{r5} 的相对贡献被稀释。
- (3) u_{r3} 和 u_{r5} 呈严格的镜像互补关系, 说明误差来源的主次地位会随浓度转变: 在低浓度端, 方法适用性是决定数据质量的首要矛盾; 在中高浓度端, 方法适用性改善后, 量器的系统误差上升为主要矛盾。这一规律揭示了测量不确定度的浓度依赖性: 合成不确定度的主导分量随目标物浓度相对于标准曲线中心位置的变化而动态迁移, 提示在方法优化和标准修订中应考虑不同水质梯度下误差结构的差异性。

Table 5. Summary of variance contribution rate of different concentration gradient values u_{r3} and u_{r5}
表 5. 不同浓度梯度值 u_{r3} 和 u_{r5} 方差贡献率汇总

检测项目	梯度	浓度	u_{r3}	u_{r5}	u_r	u_{r3} 贡献率	u_{r5} 贡献率
氨氮 + 亚硝酸盐	c_1	0.0004	0.0132	5.1700	5.1700	0.00%	100%
	c_2	0.0200	0.0132	0.0908	0.0930	2.01%	95.32%
	c_3	0.0600	0.0132	0.0304	0.0347	14.47%	76.75%
	c_4	0.2000	0.0132	0.0176	0.0237	31.02%	55.17%

续表

硝酸盐 + 亚硝酸盐	C ₁	0.0480	0.0753	0.0773	0.1177	40.93%	43.14%
	C ₂	0.0250	0.0753	0.1531	0.1722	19.12%	79.04%
	C ₃	0.1000	0.0753	0.0364	0.0907	68.93%	16.11%
	C ₄	0.4000	0.0753	0.0177	0.0798	89.03%	4.92%
亚硝酸盐	C ₁	0.0040	0.0463	0.1330	0.1460	10.06%	82.97%
	C ₂	0.0100	0.0463	0.0510	0.0715	41.94%	50.88%
	C ₃	0.0300	0.0463	0.0162	0.0507	83.45%	10.21%
	C ₄	0.1000	0.0463	0.0094	0.0482	92.27%	3.80%
无机磷	C ₁	0.0040	0.0203	0.3700	0.3730	2.96%	98.44%
	C ₂	0.0300	0.0203	0.0475	0.0568	12.72%	69.93%
	C ₃	0.1200	0.0203	0.0113	0.0290	48.97%	15.18%
	C ₄	0.4800	0.0203	0.0055	0.0241	70.93%	5.21%
油类	C ₁	0.0140	0.0078	0.5226	0.5305	0.02%	97.05%
	C ₂	0.2000	0.0078	0.0340	0.0972	6.44%	12.20%
	C ₃	0.6000	0.0078	0.0108	0.0917	7.23%	1.39%
	C ₄	2.0000	0.0078	0.0062	0.0913	7.30%	0.47%

3.3.2. 人为操作误差补充量化

明确了误差的主要来源后，进一步从操作频次维度量化人为误差的优化空间。前文分析的 u_{r3} (量器不确定度)分量虽然与人为操作误差概念不同，但是该分量的合成计算过程与人为操作紧密相关，是人为操作随机误差的核心载体。通过研究评估各项操作的功能作用，按下列标准筛选引入不确定度分量的关键人为操作及其引入次数，见表6、表7：(1) 标准物质/标准使用溶液的配制中的移液和定容操作；(2) 标准曲线系列溶液配制中的移液和定容操作；(3) 样品前处理中的量取、转移、定容操作；(4) 影响到测量体积定容或样品浓度计算的显色剂、催化剂等辅助试剂的添加操作；(5) 空白试验中的对应操作。

Table 6. Statistical example of key human operation of nitrate GB17378.4-2007 (38.1) method

表 6. 硝酸盐 GB17378.4-2007 (38.1)法关键人为操作统计示例

关键步骤	分计
1: 38.1.3.5 硝酸盐标准使用液配制：1 个 10 mL 移液管使用 1 次，1 个 100 mL 容量瓶使用 1 次。	2
2: 38.1.5.2-a 绘制标准曲线工作液：1 支 2 mL 刻度吸管使用 5 次，6 个 100 mL 容量瓶各使用 1 次。	11
3: 38.1.5.2-b 曲线溶液及缓冲液转移：1 支 50 mL 量筒使用 6 次，1 支 50 mL 量筒使用 6 次。	12
4: 38.1.5.2-c 过柱后流出液处理：6 支 50 mL 具塞刻度比色管各使用 1 次。	12
5: 38.1.5.2-d 标准曲线显色剂添加：1 支 1 mL 自动移液器使用 6 次。	6
6: 38.1.5.2-e 标准曲线显色剂添加：1 支 1 mL 自动移液器使用 6 次。	6

续表

7: 38.1.5.3-a 样品转移: 1 支 50 mL 量筒使用 1 次, 1 支 50 mL 量筒使用 1 次。	2
8: 38.1.5.3-b 样品过柱后处理: 1 支 50 mL 具塞刻度比色管使用 1 次。	2
9: 38.1.5.3-b 样品显色剂添加: 1 支 1 mL 自动移液器使用 2 次。	2
10: 38.1.5.3-c 空白水样转移: 1 支 50 mL 量筒使用 1 次, 1 支 50 mL 量筒使用 1 次。	2
11: 38.1.5.3-c 空白过柱后处理: 1 支 50 mL 具塞刻度比色管使用 1 次。	2
12: 38.1.5.3-c 空白显色剂添加: 1 支 1 mL 自动移液器使用 2 次。	2

Table 7. Statistical summary of the introduction times of key human operation uncertainty of each method
表 7. 各方法关键人为操作不确定度引入次数统计汇总

项目	方法	不确定度引入次数	优化率
氨氮	GB17378.4-2007 (36.1)靛酚蓝分光光度法	45	/
	GB17378.4-2007 (36.2)次溴酸盐氧化法	45	/
	HJ 442.3-2020 (附录 C)连续流动比色法	12	73.30%
	HJ 195-2023 气相分子吸收光谱法	4	91.10%
硝酸盐	GB17378.4-2007 (38.1)镉柱还原法	61	/
	GB17378.4-2007 (38.2)锌 - 镉还原法	39	36.10%
	HJ 442.3-2020 (附录 D)连续流动比色法	12	80.30%
	HJ 198-2024 气相分子吸收光谱法	4	93.40%
亚硝酸盐	GB17378.4-2007 (37)萘乙二胺分光光度法	31	/
	HJ 442.3-2020 (附录 D)连续流动比色法	12	61.30%
	HJ 197-2024 气相分子吸收光谱法	4	87.10%
无机磷	GB17378.4-2007 (39.1)磷钼蓝分光光度法	31	13.90%
	GB17378.4-2007 (39.2)磷钼蓝萃取分光光度法	36	/
	HJ 442.3-2020 (附录 E)连续流动比色法	12	66.70%
油类	GB17378.4-2007 (13.1)荧光分光光度法	17	/
	GB17378.4-2007 (13.2)紫外分光光度法	17	/

备注: 1. 统计时设定连续流动比色法不具备自动进样功能, 气相分子吸收法具备自动进样功能; 2. 以各项目关键人为操作不确定度引入次数最多的方法为基础, 计算不同方法的优化率。

由表 7 可知, 气相分子吸收光谱法(自动进样)在氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐三个项目中均实现了 80% 以上的优化, 连续流动比色法(无自动进样)实现了 61%~80% 的优化。操作频次的降低可以有效削减 u_{r3} (量器不确定度)分量。尽管操作次数的压缩与 u_{r3} 数值的减少并非严格的线性对应关系, 但无疑是从源头降低 u_{r3} 的有效途径。

3.4. 新方法核心设备的优势与注意事项

连续流动分析仪的优势在于适合大批量样品的连续自动化分析,线性范围宽,人为误差大幅降低;劣势在于管路系统复杂,对试剂纯度及脱气效果要求高,若不定期清洗易发生管路堵塞或气泡干扰,日常维护成本较高,且盐效应可能对氨氮和硝酸盐测定结果产生不同程度的影响,低盐度区间需进行校正[12]。

气相分子吸收光谱仪的优势在于测量上限高,在常规海水硝酸盐氮质量浓度 0~4.00 mg/L 范围内线性良好($r^2 = 0.9999$),适合高浓度、高盐度基体的劣四类海水,无需繁琐稀释;劣势在于须使用特定光源和特定载气,项目切换需更换光源和切换载气,设备普及度和操作人员熟悉度目前不及常规紫外可见分光光度计,且检出限偏高,无法提供可靠的低浓度样品检测数据。

4. 结论

本研究基于本实验室及 6 个典型海区城市的监测数据,通过对传统国标法[3]、连续流动比色法和气相分子吸收光谱法的系统比较,结合 GUM 法不确定度评估模型和“人为引入不确定度次数”量化模型,得出以下主要结论:

(1) 传统国标法的检出限虽具优势,但测量范围普遍较窄,在应对二类及更高浓度水质(三类、四类、劣四类)时需高倍数稀释。GUM 法评估表明,测量下限处曲线拟合误差的方差贡献率在多数项目中超过 82%,量程不匹配导致的误差呈爆发式增长。

(2) 人为操作频次存在数量级差异。传统国标法的单样品玻璃量器操作次数为 31~61 次,连续流动比色法和气相分子吸收光谱法可实现 61.3%~93.4%的优化率,操作频次的压缩是从源头削减不确定度的有效途径。

(3) 误差结构具有浓度依赖性。 u_{r3} 和 u_{r5} 的方差贡献率呈镜像互补关系——低浓度端 u_{r5} 占绝对主导,中高浓度端 u_{r3} 逐步上升为主导分量。因此,方法验证中不宜以单一浓度水平的不确定度评估代表全浓度范围性能,为分级优化策略提供了理论依据。

(4) 传统国标法在低浓度端虽具检出限优势,但部分项目测量不确定度极大,仅适用于定性检出;确需定量时,必须辅以严格质控以确认其不确定度处于可接受范围。

(5) 提出按水质梯度分级选择监测方法的策略:优于一类及测定下限浓度海域,选用连续流动比色法或国标法;二至四类常规水质海域,优先选用连续流动比色法,兼顾灵敏度与量程;劣四类高污染水体,优先选用气相分子吸收光谱法。各实验室应依据样品通量、水质类型和设备条件做出差异化选择。

基金项目

国家重点研发计划资助(“海洋环境安全保障与岛礁可持续发展”重点专项 2023-3.2)。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2023 年中国海洋生态环境状况公报[R/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/jagb/202405/P020240522601361012621.pdf>, 2026-10-15.
- [2] 中华人民共和国自然资源部. 2025 年中国海洋生态预警监测公报[R/OL]. https://gi.mnr.gov.cn/202606/t20260608_2931390.html, 2026-10-15.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 中华人民共和国生态环境部. HJ 442.3-2020 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.

-
- [5] 中华人民共和国生态环境部. HJ 198-2024 水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2024.
- [6] 中华人民共和国生态环境部. HJ 197-2024 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2024.
- [7] 中华人民共和国生态环境部. HJ 195-2023 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2023.
- [8] Metrology (2008) JCGM 100: 2008 Evaluation of Measurement Data—Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. BIPM.
- [9] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [10] 中华人民共和国生态环境部. 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测[R/OL]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/202012/t20201222_814193.shtml, 2026-10-15.
- [11] 中华人民共和国生态环境部. 海水水质监测信息公开系统[EB/OL]. <https://ep.nmemc.org.cn:8888/Water>, 2026-06-30.
- [12] Go-Ship (2020) The Precise and Accurate Determination of Dissolved Inorganic Nutrients in Seawater, Using Continuous Flow Analysis Methods. Repeat Hydrography Nutrient Manual.