

研究报告 ·

水质凯氏氮标准样品的研究

杨 珺,张效苏,吴忠祥,张太生,邱 争

(国家环境保护总局标准样品研究所,北京 100029)

摘要:提出了水质凯氏氮标准样品的研究方法。在研究过程中,完成了样品的配制、均匀性、稳定性等工作。经过多家实验室协作定值,确定了样品的标准值及不确定度,并提供使用。

关键词:水质;凯氏氮;标准样品

中图分类号:X830.5

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2002)01-0017-03

Research about Standard Samples of Water Quality - Determination of Kjeldahl Nitrogen

YANG Jun, ZHANG Xiao-su, WU Zhong-xiang, ZHANG Tai-sheng, QIU Zheng

(Standard Samples Institute of NEPB, Beijing 100029, China)

Abstract: Research methods about standard samples of water quality-determination of Kjeldahl nitrogen were put forward. During the research, works of samples make-up, homogeneity and stableness were done. With the collaborative calibration of several laboratories, the standard value and uncertainty were determined.

Key words: Water quality; Kjeldahl nitrogen; Standard samples

环境标准样品是环境监测和分析测试的物质标准,是保证分析数据准确可靠的物质基础。为了配合 GHZB 1-1999《地表水环境质量标准》和 GB 11891-89《水质 凯氏氮的测定》等有关国家标准的实施,根据国家环境保护总局下达制定环境标准的工作任务,开展了环境水质凯氏氮标准样品的研制工作。在研制工作中,进行了该标准样品的稳定性研究、均匀性检验以及定值工作。目前,水质凯氏氮标准样品已在全国应用。

1 标准样品的制备

1.1 浓度水平的确定

根据 GHZB 1-1999《地表水环境质量标准》和标准方法的测定范围,选择制备的环境水质凯氏氮标准样品浓度为 1.00 mg/L。

1.2 实验条件

分析仪器:U-3410 紫外可见分光光度计(日本日立公司)。

凯氏氮消解蒸馏装置(日本)。

天平:ME-240 分析天平(瑞士 METTLER-

TOLDO 公司),经计量部门校正合格。

超净工作间:100 级。

玻璃量器:经检定合格。

安瓿:20 mL 无色硼硅安瓿。

氨基乙酸:AR

氯化铵:AR

1.3 样品的制备

准确称取氨基乙酸和氯化铵,用高纯水分别稀释溶解后混合定容,充分混匀后分装于 20 mL 安瓿。样品分装后,立即进行高温、高压灭菌处理。待冷却后取出印上标签,于室温下避光保存。

安瓿内为浓标准样品。使用时将安瓿割开,用 10 mL 单标线吸管准确移取 10.00 mL 浓标准样品于 1 000 mL 容量瓶中定容,充分混匀后方可使用。

1.4 样品配制值的确定

在配制凯氏氮样品时,要计算该批样品的配制浓度。计算公式:

收稿日期:2001-11-05;

作者简介:杨 珺(1974-),女,四川人,工程师,学士,曾发表论文 2 篇。

$$\text{凯氏氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \div 100$$

式中: m ——有机氮和无机氮的称量总量, mg;
 V ——配制样品的总体积, L。

以 01[#] 样品为例, 样品配制值为: 1.00 mg/L。

1.5 氨基乙酸转化率实验

由于氨基乙酸是有机氮化合物, 为了确定其称量值能否作为样品配制值, 配制了浓度为 1.00 mg/L 的氨基乙酸溶液, 进行了消解、蒸馏转变为铵盐的转化率实验, 并用纳氏试剂光度法测定, 结果见表 1。

表 1 氨基乙酸溶液转化率

编 号	1	2	3	4	5	6
浓 度 (mg L ⁻¹)	0.979	1.014	0.965	0.996	1.001	0.991
转化率/ %	97.9	101.4	96.5	99.6	100.1	99.1

转化率平均值为 99.1 %。

以上数据说明氨基乙酸转变为铵盐的程度是完全的, 因此可以用称量值作为样品配制值。

2 样品的定值

样品的定值方法有 3 种: 绝对测量法; 两种以上不同原理的测量法; 由多个实验室协作定值法。在此次水质凯氏氮标准样品的定值工作中, 根据国家标准 GB/T 15000.5 - 94 的要求, 采用统一的纳氏试剂光度法, 由多家实验室协作定值。

2.1 定值数据的处理原则

对定值数据的处理采用以下原则:

(1) 对每一组定值数据, 要用 Dixon 检验法^[1] 进行一致性检验, 剔除离群值并计算 \bar{x} 、 S 。

(2) 对各定值数据组的均值, 要用 Grubbs 检验法进行一致性检验, 剔除离群值。

(3) 对各定值数据的标准偏差, 要用 Cochran 检验法进行最大方差检验, 剔除离群值。

根据上述原则, 对 01[#] 样品的定值数据进行检验, 计算结果见表 2。

表 2 中总平均值 $\bar{x} = 1.004$

总标准偏差 $s_x = 0.023$

检验结果表明, 定值数据在 95 % 置信限内无显著性差异。

2.2 标准值及不确定度

2.2.1 标准值的计算

用 t 检验对配制值与定值结果的总均值进行

一致性检验。

表 2 01[#] 样品的定值数据检验结果

编号	样品均值 \bar{x}	标准偏差 S	Dixon	Grubbs	Cochran
1	1.027	0.009 1	合格	合格	合格
2	0.985	0.043 2	合格	合格	合格
3	1.028	0.011 7	合格	合格	合格
4	0.995	0.019 2	合格	合格	合格
5	0.995	0.002 8	合格	合格	合格
6	1.035	0.004 6	合格	合格	合格
7	0.996	0.022 1	合格	合格	合格
8	0.970	0.008 9	合格	合格	合格

以 01[#] 样品为例, 其样品配制值:

$\mu = 1.00 \text{ mg/L}$; 总平均值: $\bar{x} = 1.004 \text{ mg/L}$;

总标准偏差: $s_x = 0.023$ 。

t 检验结果证明, 样品定值与配制值在 95 % 的置信限内无显著性差异, 因此可以用定值结果的总平均值作为标准值。

以 01[#] 样品为例, 其标准值为 1.00 mg/L。

2.2.2 不确定度的计算

样品不确定度 (U)

$$U = 2s_x$$

以 01[#] 样品为例:

$$U = 2 \times 0.023 = 0.046 \text{ mg/L}$$

由此得到 01[#] 凯氏氮样品不确定度为:

$$U = \pm 0.05 \text{ mg/L}$$

因此, 将水质凯氏氮 01[#] 标准样品的标准值和不确定度定为 1.00 \pm 0.05 mg/L。

3 样品的均匀性检验和稳定性检验

标准样品的基本特性要求标准样品必须具有良好的均匀性和稳定性^[2]。因此, 在样品灌封并灭菌后, 进行样品的均匀性、稳定性检验是标准样品研制过程中不可缺少的程序。

3.1 均匀性检验

标准物质的特性应该是均匀的, 即在规定的细分范围内保持其特性不变。样品均匀性的检验方法是, 根据国家标准 GB/T 15000.5 - 94 的要求, 随机抽取一定数量的样品, 采用高精度的试验方法, 对被抽取的样品在同样的实验条件下进行测定, 并用 F 检验法对样品瓶间、瓶内测定结果进行方差检验。检验结果为无显著性差异时, 则认为该

样品是均匀的。方差检验公式：

$$F = \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \times n_i}{m - 1} \div \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{N - m}$$

式中： N ——总测定次数；
 m ——样品瓶个数；
 n_i ——第 i 瓶测定次数；
 \bar{x}_i ——第 i 瓶的测定平均值；
 x_{ij} ——某一次测定值；
 \bar{x} ——总平均值。

以 01[#] 样品为例进行均匀性检验。该样品共制备了 900 多支,随机抽取 15 支进行均匀性检验,每支样品测定 3 次,分析方法用纳氏试剂光度法^[3],测定结果见表 3。

经计算 $F = 1.77$

临界值 $F_{0.05(14,30)} = 2.04, F_{0.01(14,30)} = 2.74$

F 检验结果显示,01[#] 样品在 95% 的置信限内无显著性差异。证明该样品是均匀的。

3.2 稳定性检验

标准样品应在规定的保存条件下定期进行稳定性检验。其方法是从配制标准样品的当天开始,每隔一段时间对该样品进行检测,当其测定结果的偏差不超过测试方法的精密度时,则认为该样品在试验期间是稳定的。现仍以 01[#] 样品为例,定期随机抽取 3 支样品进行稳定性检验,测定结果见表 4。

表 4 01[#] 样品稳定性检验测定结果

时间 t /月	1	14	1	2	3	6	9	12	15	18	24
测定均值 / (mg L ⁻¹)	0.981	1.009	0.983	0.973	1.029	1.007	1.013	1.005	1.007	1.009	1.011

、的时间单位为 d。

[参考文献]

[1] 邓 勃. 数理统计方法在分析化学中的应用[M]. 北京:化工出版社,1986.
 [2] 全 浩. 标准物质及其应用技术[M]. 北京:中国标准出版社,1990.

表 3 均匀性检验结果 mg/L

瓶号	数据 1	数据 2	数据 3	平均值
1	0.998	0.980	1.016	0.998
2	0.995	0.964	1.007	0.989
3	0.998	1.011	0.982	0.997
4	1.008	0.968	0.991	0.989
5	1.011	0.984	1.015	1.003
6	1.012	1.043	1.012	1.022
7	1.027	1.040	1.012	1.026
8	1.008	1.034	1.001	1.014
9	0.995	1.029	0.978	1.001
10	1.018	1.034	1.023	1.025
11	1.010	0.985	1.010	1.002
12	1.016	0.987	1.036	1.013
13	1.025	1.036	1.031	1.031
14	1.026	0.980	1.028	1.011
15	1.026	1.016	1.032	1.025

01[#] 凯氏氮样品的标准值和不确定度为 1.00 ±0.05 mg/L,从稳定性检验结果(表 4)可以看出,在不同时间间隔内,该样品测定结果的偏差均在该样品的不确定度范围内。表明 01[#] 样品的稳定性良好。由此证明,凯氏氮标准样品的浓度在 2 年内是稳定的。

4 结论

水质凯氏氮标准样品通过均匀性、稳定性检验,确立了凯氏氮标准样品的制备、检验与定值程序。经检验证明,样品的均匀性良好,稳定期达到 2 年。该样品的定值方法可靠,定值准确,可以作为标准物质在环境监测和科研工作中使用。

本栏目责任编辑 童思文 张启萍