

附件 3

《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》
(征求意见稿)

编 制 说 明

《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》编制组

二〇一四年四月

项目名称：水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法

项目统一编号：955

项目承担单位：甘肃省环境监测中心站

编制组主要成员：张 宁、袁 悦、王晓香、宋俊密、丁海峡、
李田玲、丁永福、李利平、褚可成

标准所技术管理承办人：卢延娜、周羽化

标准处项目管理负责人：张利飞

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 被测对象的环境危害.....	2
2.2 相关标准和环保工作的需要.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法.....	3
3.2 国内相关分析方法研究状况.....	4
3.3 相关行业使用阳离子分析标准情况.....	5
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制修订的基本原则.....	5
4.2 标准制修订的技术路线.....	5
5 方法研究报告.....	6
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 方法原理.....	8
5.3 试剂和材料.....	8
5.4 仪器和设备.....	8
5.5 样品.....	9
5.6 分析步骤.....	9
5.7 结果计算与表示.....	10
5.8 检出限和测定下限.....	10
5.9 精密度和准确度.....	11
5.10 质量保证与质量控制.....	15
6 方法验证.....	15
6.1 方法验证方案.....	15
6.2 方法验证过程.....	16
6.3 方法验证报告.....	16
7 与开题报告的差异说明.....	16
8 参考文献.....	17
附录一 《方法验证报告》.....	18

《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》（征求意见稿）

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护总局办公厅《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44 号）的要求^[1]，《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》标准制定项目被列入国家环保总局标准制（修）订项目计划中。

本标准项目承担单位：甘肃省环境监测中心站；列入环境保护部制修订计划年度：2008 年；项目统一编号：955。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2008 年 2 月接到本标准制定任务后，承担单位组织成立了标准方法编制组（以下简称编制组）。小组成员由多年从事环境分析相关工作经验及完成该课题能力的高级工程师和工程师组成。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

2008 年 2 月～2009 年 1 月，编制组完成了项目的合同签订、资料收集、人员培训、仪器调试、了解国内外在此领域中最新研究状况等准备工作内容。编制组先后开展了对水质样品的离子色谱分析条件确定、干扰试验以及方法精密度、准确度及检出限等实验研究工作。同时，编写完成了标准开题论证报告和标准文本草案。

（3）开题论证，确定标准制订的技术路线

2009 年 2 月 24 日～25 日环境保护部科技标准司在兰州，组织召开了本标准的开题论证会。会上论证委员会一致通过了对该标准的开题论证，认为开题报告对国内外水质样品中阳离子测定技术现状进行了调研；按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函[2009]10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。同时提出了具体修改意见和建议：用进口和国产离子色谱仪进行实验验证，根据实验结果确定标准适用的测定离子范围；分别对饮用水、地表水、生活污水中的相应阳离子进行验证实验。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

2009 年 3 月～2010 年 5 月，编制组完成了标准方法相关试验和研究工作。

2010年6月~12月,编制组组织了六家有资质的实验室进行了方法验证工作。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明(含方法验证报告)

2011年1月~2012年12月,编写完成了《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》标准文本征求意见稿和编制说明稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象的环境危害

2.1.1 被测对象的基本理化性质

环境水质质量的好坏会直接影响到我们的生产和生活。未受到污染的天然水,如非地质原因含有某种自然元素外,不会对人体健康产生影响,可以作为饮用水。对大多数淡水构成离子总量的主要离子阳离子有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 。对水中主要离子成分,按照阿列金分类法,将含量最多的阳离子分为:钠组(Na) 镁组(Mg)、钙组(Ca)。而当环境水质受到环境污染时,则会改变它的水质质量,甚至变成完全不适于饮用的污水。据调查在饮用水中已鉴定出数百种消毒副产物,包括溴酸盐、亚氯酸盐等。常见阳离子有钠、钾、钙、镁等。这些物质在水中的限值,大多数是依据毒理学研究和人群流行病学所获得的资料来制定的。

2.1.2 被测对象的环境危害

水质中阳离子浓度会影响水体硬度,它对人体造成的影响和危害,已被环境医学工作者的研究结果所证实。最常见的金属离子是钙离子(Ca^{2+})和镁离子(Mg^{2+}),与水中的阴离子如碳酸根离子(CO_3^{2-}) 碳酸氢根离子(HCO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、氯离子(Cl^-)以及硝酸根离子(NO_3^-)等结合在一起,形成钙镁的碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、氯化物以及硝酸盐等硬度。长期饮用高硬度的水,则会引起心血管、神经、泌尿造血等系统的病变。如发生泌尿系结石的可能性增高等。淋浴时还会使头发和皮肤有干涩、发紧的感觉,同时加速皮肤衰老。水的硬度也可以因工业废水污染而升高。各地和各种水源的硬度都不同,一般地面水硬度低,地下水硬度高。例如西北地区有的地面水硬度可高达2000mg/L以上。我国水源水硬度,大致是北方高,南方低,水的硬度可分为暂时硬度和永久硬度。暂时硬度又称碳酸盐硬度,主要由重碳酸钙或重碳酸镁形成,也可能有少量碳酸盐。暂时硬度加热煮沸可将之沉淀去除。永久硬度又称非碳酸硬度,由钙、镁的硫酸盐、硝酸盐或氯化物等形成,经煮沸不能去除,暂时硬度与永久硬度的总和称为总硬度。水的硬度以 $\text{CaCO}_3\text{mg/L}$ 表示。一般将硬度分为4级,即 $<150\text{mg/L}$ 为软水,151~450mg/L为中等硬水,451~600mg/L为硬水, $>600\text{mg/L}$ 为极硬水。一般认为总硬度在400mg/L以下时,对人体没有多大影响,偶然饮用

高硬度水可引起胃肠功能暂时紊乱，出现肠鸣腹胀，腹痛和腹泻等症状，但一般在短期内即能适应。硬度过高的水，特别是含镁盐多的，对健康不利。硬度与心血管病关系已有很多研究，据美、英、苏、瑞典等国报道，都认为心血管病与水的硬度呈负相关。当人体血液中钙(Ca)的浓度过高时，会引起神经传导和肌肉反映迟钝；而过低时则会引起神经传导和肌肉反映过敏。人体缺钙时会使儿童的骨质生长不良，骨化不全；使成人患软骨病、高血压和脑血管病。当人体缺钠(Na)时会出现头晕、乏力、易患心脏病；而多钠时又会使人患骨癌、食道癌、膀胱癌、高血压、心脏病。当人体缺钾(K)时会出现心肌损伤、肌肉无力、水肿；而高钠时又会使人患四肢发凉、动作迟缓、心跳减缓。

2.2 相关标准和环保工作的需要

随着环境保护分析工作的开展，我国已制定了相应的水环境质量标准。但对水质可溶性阳离子的分析中的首选方法仍是化学法和原子吸收分析法^[2-3]。对水质样品中 Li^+ 和 NH_4^+ 的测定，主要使用的是化学比色法。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要使用原子吸收分析方法^[4]。而离子色谱法（简称 IC 法）无论在方法检出限、分析速度、测定范围等方面都显示出明显的优势。随着环境保护分析工作的开展，急需建立一种能快速、便捷、可同时分析多种可溶性阳离子的 IC 分析新方法，已成必然。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法

通过对其它国家和地区相关标准的检索，编制组检索到了国际标准化组织（ISO）ISO 14911-1998、德国标准（DIN）DIN EN ISO14911-1999 和美国国家环保局分析标准（EPA）EPA 300.7 检测环境水体中可溶性阳离子的离子色谱分析方法（见表 3-1）。与以上标准相比，本标准可测定离子数量等同于 ISO14911-1998，且检出限和测定下限浓度值也较低。另外，课题承担者在前期（1992 年）开展的离子色谱测定阳离子实验方法研究及相关论文发表的时间^[5]，及论文被美国<化学文摘>《Chinese Journal Of Analytical Chemistry》、英国<分析化学文摘>《Analytical Abstracts》和 SCI 收录的时间，都早于以上三个国外标准（1998 年）。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织相关离子色谱分析标准

标准编号	标准名称	所属部门	分析离子数	适用范围	检出限或测定范围
ISO 14911-1998	水质 水和废水中可溶性离子 (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) 的测定 离子色谱法 Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography — Method for water	国际标准化组织	9	水和废水	Li^+ , 0.01~1mg/L; Na^+ , 0.1~10mg/L; NH_4^+ , 0.1~10mg/L; K^+ , 0.1~10mg/L; Mn^{2+} , 0.5~50mg/L; Ca^{2+} , 0.5~50mg/L; Mg^{2+} , 0.5~50mg/L; Sr^{2+} , 0.5~50mg/L;

	and waste water				Ba ²⁺ , 1~100mg/L。
DIN EN ISO 14911-1999	水质 水和废水中 可溶性离子 (Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺) 的测定 离子色谱法 Water quality — Determination of dissolved Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ and Ba ²⁺ using ion chromatography — Method for water and waste water	德国标准	9	水和废水	Li ⁺ , 0.01~1mg/L; Na ⁺ , 0.1~10mg/L; NH ₄ ⁺ , 0.1~10mg/L; K ⁺ , 0.1~10mg/L; Mn ²⁺ , 0.5~50mg/L; Ca ²⁺ , 0.5~50mg/L; Mg ²⁺ , 0.5~50mg/L; Sr ²⁺ , 0.5~50mg/L; Ba ²⁺ , 1~100mg/L。
EPA 300.7	化学抑制型离子色谱法测定湿沉降中钠、铵、钾、镁和钙	美国国家环保局分析标准	5	雨水、露水、雪水、冰雹、冻雨	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺

3.2 国内相关分析方法研究状况

随着离子色谱技术的发展它不仅成功应用于阴离子的检测中，同时在环境水样碱金属、碱土金属离子检测方面的应用案例也在增加。编制组承担者曾用 IC 法，对降水样品中水溶性阳离子进行了测定。试验结果一价和二价阳离子的变异系数 $\leq 2.02\%$ ， $r \geq 0.99$ ，可满足环境样品测定的要求。2005 年王红伟^[6]使用 IC 法完成了对矿泉水、水质和饮用水样品中多种阳离子的快速分析和研究后认为，IC 法线性范围宽，精密度高，准确度高。林华影^[7]对水质样品中 Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ru⁺、Cs⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺等 10 种阳离子的测定结果，认为 IC 法干扰小、灵敏度高、结果准确、操作简便，对多种水样适应性好。王艳春^[8]通过对水中 Na⁺等阳离子测定结果与参考物质标准值之间的比对，认为它们无显著性差异。

与原子吸收法相比，IC 法在准确、方便、快捷等方面占有一定优势。有人利用火焰原子吸收法与 IC 法，对钾、钠、钙、镁离子的混合标样做了比对实验，结果显示：原子吸收法对 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺测定的标准偏差分别为 S=0.009、S=0.014、S=0.010、S=0.012；离子色谱法测定的标准偏差分别为：S=0.011、S=0.016、S=0.009、S=0.010。使用离子色谱法同样可以准确分析钾、钠、钙、镁离子^[9]。

在对降水 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的测定中，目前使用的标准方法也仍然是原子吸收法^[10-11]。对降水铵盐（以 NH₄⁺计）的测定方法是纳试剂光度法和次氯酸钠-水杨酸光度法^[12]。用原子吸收法与 IC 法测定阳离子相比，后者无论在分析速度和便捷方面，都优于前者。而原子吸收法在每次测定 K⁺时，需加消电离剂(硝酸铯)。在测定结束后如要分析其它离子，还须重新更换和预热相应的空心阴极灯，操作比较繁琐。而用 IC 法则可直接进样，15 分钟内即可同时完成对样品中六种可溶性阳离子 (Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺) 的分析，做到了准确高效，且在需要时可一次完成多种组分的测定。IC 法与原子吸收法对降水中 K⁺实验比较结果，IC 法相对标准偏差为 1.0%，回收率为 96.4%~105%；原子吸收法相对标准偏差为 1.1%，回收率为 94.8%~107%。两方法的测定结果之间无显著性差异^[13]。

3.3 相关行业使用阳离子分析标准情况

目前我国涉及水质阳离子分析的其它行业标准有：国家卫生部的《生活饮用水标准检验法：离子色谱测定 钠、钾、锂、钙和镁》GB/T 5750.6-2006、国家建设部的《城市供水 钠、镁、钙的测定 离子色谱法》CJ/T 143-2001 和国家地质矿产部《地下水检验方法 离子色谱法测定钾、钠、锂、铵》DZ/T 0064.28-93。表 3-2 是国内以上三个相关行业分析标准与本标准适用范围的比较。

表 3-2 我国相关部门或行业的离子色谱分析标准情况

标准编号	标准名称	所属部门	可测离子数	方法最小检出限	适用范围
CJ/T 143-2001	城市供水钠、镁、钙的测定 离子色谱法	国家建设部	3	进样 50 μ L 时, Na ⁺ 0.013mg/L、Mg ²⁺ 0.016mg/L、Ca ²⁺ 0.025mg/L	城镇饮用水
GB/T 5750.6-2006	生活饮用水标准检验法：离子色谱测定 钠、钾、锂、钙和镁	国家卫生部	5	Li ⁺ 0.02~27mg/L、Na ⁺ 0.06~90mg/L、K ⁺ 0.16~225mg/L、Ca ²⁺ 1.7~360mg/L、Mg ²⁺ 1.2~35mg/L	饮用水
DZ/T 0064.28-93	地下水检验方法 离子色谱法测定钾、钠、锂、铵	国家地质矿产部	4	取样 100 μ L 时, K ⁺ 0.05~2.0 mg/L、Na ⁺ 0.05~10.0 mg/L、Li ⁺ 0.005~0.1 mg/L、NH ₄ ⁺ 0.05~1.0 mg/L	地下水
本标准	水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法	国家环保部	6	进样量 25 μ l 时, Li ⁺ 0.002mg/L、Na ⁺ 0.011mg/L、NH ₄ ⁺ 0.011mg/L、K ⁺ 0.011mg/L、Ca ²⁺ 0.022mg/L、Mg ²⁺ 0.011mg/L。	地表水、地下水、饮用水、降水、工业废水和生活污水

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中的要求, 以国内外文献为基础进行了编制。满足了以下要求的内容:

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠, 与常规的化学方法相比, 离子色谱法对 Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 的测定, 无论在方法检出限、分析速度、测定范围等方面都显示出明显的优势。由于 IC 法在分析中所消耗的化学试剂量要远小于其它常规化学方法, 从而使分析者减少了接触有害化学药品的机会, 同时还减少了化学废液排放对环境的污染, 满足了环保要求。
- (3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。由于离子色谱仪器在全国环境监测系统, 正被越来越多的广泛使用。同时仪器的操作也变得更简单和易于掌握。因此, 本方法的适应性更具普遍性和易于推广。

4.2 标准制修订的技术路线

编制组编制标准方法的技术研究路线共分为：开题阶段、实验研究阶段、方法验证阶段、征求意见阶段、审查和发布等五个阶段。具体内容参见图 1。

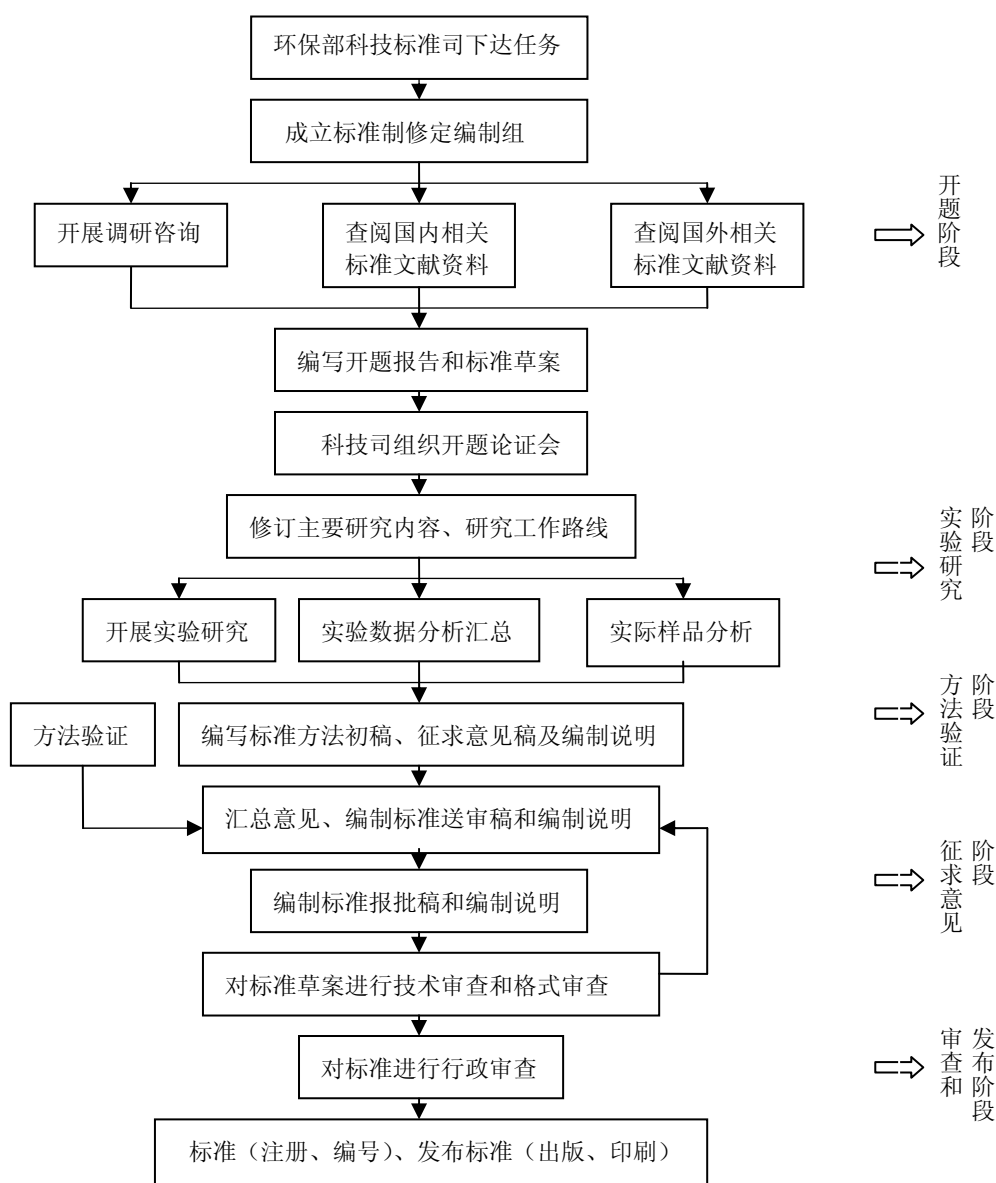


图 1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 本方法标准适用的环境要素、被测对象

本标准适用于，离子色谱法对环境水质样品地表水、地下水、饮用水、降水及工业废水和生活污水中，六种（ Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）可溶性阳离子的同时快速测定。

本方法所指被测离子为以上 6 种离子。

5.1.2 本方法标准拟达到的特性指标

参考国家其它行业中的离子色谱分析相关标准：

《城市供水钠、镁、钙的测定 离子色谱法》CJ/T 143-2001（表 5-1 中[A]）^[14]、《生活饮用水标准检验方法：离子色谱测定 钠、钾、锂、钙和镁》GB/T 5750.6-2006（表 5-1 中[B]）、《工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法》GB/T 15454-2009（表 5-1 中[C]）^[15]、《地下水水质检验方法》DZ/T 0064.28-93（表 5-1 中[D]）^[16]。根据开题论证要求，将 ISO 相关标准也列入其中：《水质 水和废水中可溶性离子（Li⁺，Na⁺，NH₄⁺，K⁺，Mn²⁺，Ca²⁺，Mg²⁺，Sr²⁺，Ba²⁺）的测定 离子色谱法》ISO14911-1998（表 5-1 中[E]）^[17]。

编制组还查阅了已公开发表的，有关离子色谱检测阳离子的文献，检索出有关最小检出、相对标准偏差和平均加标回收率等内容的资料：《平顶山工学院学报》（表 5-1 中[1]）、《第七届全国离子学术报告会论文集》（表 5-1 中[2]）、《第 10 届全国离子色谱学术报告会论文集》（表 5-1 中[3]）、《现代科学仪器》（表 5-1 中[4]）。编制组在参阅了以上资料^[18-21]，最终确定了本标准拟达到的各目标离子方法检出限等参数。（见表 5-1）。本标准的测定下限，是依据实验室方法检出限最大值的 4 倍建立的。

表 5-1 相关资料中的检出限及本方法拟定参数一览表

离子名称		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	备注	
国家或行业离子色谱相关标准	[A]	MDL	0.013			0.025	0.016	进样量 50μL 时	
		RSD _i	0.8-0.93			0.7-1.40	0.76-0.077		
		Pi	97-102			96-104	96-103		
	[B]	测量范围	0.02-27	0.06-90		0.16-225	1.7-360	1.2-35	电导检测器在 3μs ~ 300μs 量程时
	[C]	测量范围		1.00-50.0	1.00-30.0	1.00-50.0	1.00-50.0	1.00-50.0	标准适用的测定范围。
	[D]	MDL	0.005	0.05	0.05	0.05			取样量 100μL 时
		RSD _i	0.97	0.79	0.2	1.56			
		Pi	95-104	95-102	93-110	97-104			
	[E]	测量范围	0.01-10.1	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.5-50	0.5-50	使用 10 μl 定量环时的测试范围
	离子色谱分析相关文	[1]	MDL	0.01	0.04	0.2			
RSD _i			2.38	1.60	2.65				
Pi									
[2]		MDL	0.03			0.02	0.03	0.02	
		RSD _i	1.3			0.8	0.5	0.9	
		Pi	102			96	98	101	
[3]		MDL	0.103			0.371	0.678	0.151	
		RSD _i	0.23			5.8	0.76	2.04	

献资料		P_i		99.3		98.2	97	93.6	
	[4]	MDL		0.013	0.034	0.018	0.018	0.017	
		RSD_i		2.31	4.13	1.64	3.01	2.65	
		P_i		100.4	100	99.6	102.9	99.2	
本标准拟定值	MDL	≤ 0.005	≤ 0.015	≤ 0.015	≤ 0.015	≤ 0.025	≤ 0.015		
	RSD_i	≤ 0.006	≤ 0.007	≤ 0.006	≤ 0.008	≤ 0.006	≤ 0.006		
	P_i	95-105	95-105	95-105	95-105	95-105	95-105		

注： MDL 方法检出限 (mg/L)； RSD_i 相对标准偏差(%)； P_i 样品加标回收率 (%)。

5.2 方法原理

水质样品随甲烷磺酸淋洗液进入阳离子分离柱。根据离子交换树脂对各阳离子的不同亲和程度，被测离子先后被分离出，在流经自再生电解抑制器系统时，将强电解的淋洗液转换为弱电解溶液，最后通过电导检测器系统进行检测。根据相对保留时间定性，峰面积或峰高定量，从而完成对样品中可溶性阳离子的测定。

5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，应使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为新制备的电阻率大于 $18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 去离子水，并经过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜的过滤和脱气处理。分析中应使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.4 仪器和设备

5.4.1 离子色谱仪

分析阳离子时应由下列主要部件组成：

- 1) 自动清洗柱塞淋洗液输液泵；
- 2) 阳离子分离柱和保护柱；
- 3) 连续自循环电解再生微膜抑制器或其他自再生电解微膜抑制器；
- 4) 可自动调整量程和温度补偿的电导检测器；
- 5) 色谱数据记录、处理和存储系统。

注：离子色谱仪的接触水部件最好为PEEK管路，这样才不会对分析柱造成金属污染，同时有利于提高分析精度和分离效果。

5.4.2 其它相关设备

- 1) 样品预处理柱：OnGuard RP柱（用于除去有机物）、OnGuard Na柱（用于除去重金属或过渡金属）或C18柱；
- 2) 40ml 或 80 ml 带盖的硬质玻璃或聚乙烯材质样品瓶；
- 3) $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤器及抽滤装置；
- 4) 1ml 或 5ml 注射器；
- 5) 与注射器配套使用的 $0.22\mu\text{m}$ 或 $0.45\mu\text{m}\Phi 13\text{mm}$ 针筒式微孔滤膜过滤器。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

水质样品的采集，应按照 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定和要求进行。

降水样品的采集，应按照 GB 13580.2 的要求进行。

以上水质样品在采集时不加任何保护剂。采集后样品经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤，制备成待测样品。

5.5.2 样品保存

已采集到的样品应尽快分析。如不能立即分析，应在避免阳光照射低温环境条件下保存。

水样的存放环境条件为 1~5 $^{\circ}\text{C}$ 。不同被测离子的保存条件和容器材质，具体要求可参照 HJ/T91、HJ/T164 和 GB 13580.2。

5.5.3 实际样品的测定

为评估本标准在实际监测工作中的使用效果，编制组对本标准方法所涉及水质样品中的地表水、地下水、降水（雨水和雪水）、废水（工业废水和生活污水）等内容，进行了实际样品的采集和测定。以上各类样品的测定结果均值和离子检出状况汇总于表 5-2 中。

表 5-2 水质实际样品测定结果

序号	离子名称	水质样品测定均值 (mg/L)					
		地表水	地下水	废水		降水	
				工业废水	生活污水	雨水	雪水
1	Li^+	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	Na^+	2.115	0.918	1.332	0.914	8.572	2.318
3	NH_4^+	6.266	0.512	ND	0.128	2.587	2.255
4	K^+	0.625	0.383	ND	0.604	1.377	1.183
5	Ca^{2+}	4.054	3.217	3.845	6.549	48.475	2.721
6	Mg^{2+}	0.672	0.404	ND	4.537	3.498	0.102

注：ND 表示未检出。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱分析条件

不同型号仪器的最佳测定条件有所不同，使用者可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。本方法推荐的色谱分析条件，见本标准（8.1）。

5.6.2 校准曲线绘制

根据被测样品的浓度，由混合标准使用液配制成 5 种不同浓度的 6 种离子（ Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）混合标准溶液。按照从低浓度到高浓度的次序和离子色谱推荐的分析条件，测定混合标准使用液的峰面积（或峰高）。以各离子的测定浓度为横坐标，峰高

为纵坐标，绘制标准曲线。六种离子的回归方程统计结果和各种离子校准曲线测定值，参见表 5-3。

表 5-3 回归方程统计结果

序号	离子名称	回归方程	相关系数 r
1	Li ⁺	y = 3.4288x-0.0240	y = 0.99999
2	Na ⁺	y = 1.12842X-0.01092	y = 0.99998
3	NH ₄ ⁺	y = 0.3982X+0.25572	y = 0.99974
4	K ⁺	y = 0.69446X-0.00658	y = 0.99999
5	Ca ²⁺	y = 1.34112X+0.04536	y = 0.99997
6	Mg ²⁺	y = 1.99954X+0.08638	y = 0.99997

5.6.4 样品测定

样品分析时的色谱条件，应与制作标准曲线时相同。

对不同种类环境水样采取不同前处理方式进行。对饮用水、降水等样品，在经过 0.45μm 的滤膜过滤后可直接进样分析；对于含有有机物、重金属或过渡金属等的污水、地下水等则需要依次经过：OnGuard RP 柱去除有机物、OnGuard H 柱去除重金属或过渡金属、0.45μm 滤膜过滤后才能进样分析；对于未知浓度的样品，在分析之前应先稀释 50~100 倍后进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数后进样分析。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 试验数据统计

对样品分析数据的统计分析，参照仪器配置的色谱工作站软件要求进行。

5.7.2 结果计算与表示

水质样品中被测阳离子 (Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺) 质量浓度 (ρ, mg/L)，的计算与结果表示，参考本标准 (9.1 和 9.2) 中要求进行。

5.8 检出限和测定下限

编制组以实验室纯水为空白样品，加入一定量的目标离子混合标准溶液，配制成含离子浓度值为 0.01~0.28 mg/L 的空白加标样品。按照样品分析的全部步骤，平行测定 7 次。并按下列公式计算标准偏差，同时计算出方法的检出限：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中：MDL——方法检出限；

n —— 样品的平行测定次数；

t —— 自由度为 n - 1，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 n - 1，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 5-4 取值。

表5-4 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

以 4 倍方法检出限作为测定下限。编制组在实验室的阳离子方法检出限和测定下限，见表 5-5。

表 5-5 阳离子检出限测试结果

离子名称		Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
测定次数 (mg/L)	1	0.015	0.097	0.114	0.153	0.270	0.136
	2	0.014	0.097	0.113	0.155	0.274	0.138
	3	0.016	0.099	0.114	0.149	0.272	0.138
	4	0.014	0.096	0.121	0.149	0.272	0.143
	5	0.014	0.099	0.120	0.148	0.272	0.144
	6	0.015	0.095	0.115	0.153	0.276	0.141
	7	0.014	0.101	0.114	0.150	0.280	0.142
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.015	0.098	0.116	0.151	0.274	0.140
标准偏差(mg/L)		0.0008	0.0021	0.0032	0.0026	0.0034	0.0030
相对标准偏差 (%)		5.40	2.11	2.79	1.75	1.22	2.13
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限($\mu\text{g/L}$)		2.5	6.5	10.2	8.3	10.5	9.4
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		9.9	25.9	40.7	33.3	42.1	37.5

5.9 精密度和准确度

5.9.1 空白加标样品的精密度和准确度测试结果

按照样品分析的全部步骤，编制组进行了三个含量空白加标样品的精密度和准确度试验，每个含量测定 6 次，统计结果见表 5-6~表 5-8。

表 5-6 低浓度空白加标水样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %	μ	Pi%
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6					
Li^+	0.2040	0.2041	0.2040	0.2041	0.2040	0.2040	0.2040	0.0001	0.03	0.20	102.0
Na^+	1.0404	1.0403	1.0405	1.0400	1.0404	1.0403	1.0403	0.0002	0.02	1.00	104.0
NH_4^+	0.5130	0.5133	0.5133	0.5131	0.5129	0.5130	0.5131	0.0002	0.03	0.50	102.6
K^+	1.0020	1.0019	1.0019	1.0020	1.0022	1.0019	1.0020	0.0001	0.01	1.00	100.2
Ca^{2+}	1.0759	1.0756	1.0756	1.0758	1.0753	1.0741	1.0754	0.0007	0.06	1.00	107.5
Mg^{2+}	1.0096	1.0099	1.0099	1.0099	1.0098	1.0096	1.0098	0.0001	0.01	1.00	107.5

注: X 或 y 分别为样品或加标样品, \bar{x}_i 或 \bar{y}_i 为平均值 (mg/L); S_i 标准偏差 (mg/L); RSD_i 相对标准偏差 (%); μ 加标量 (mg/L); P_i 加标回收率 (%).

表 5-7 中浓度空白加标水样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %	μ	Pi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆					
Li ⁺	1.0098	1.0099	1.01	1.0097	1.0099	1.0097	1.0098	0.0001	0.01	1.00	101.0
Na ⁺	5.0588	5.0577	5.0588	5.0579	5.0579	5.0582	5.0582	0.0005	0.01	5.00	101.2
NH ₄ ⁺	2.5525	2.5529	2.5526	2.5525	2.5525	2.5527	2.5526	0.0002	0.01	2.50	102.1
K ⁺	4.7595	4.7595	4.7581	4.7581	4.7587	4.7589	4.7588	0.0006	0.01	5.00	95.2
Ca ²⁺	5.0183	5.0182	5.0179	5.0181	5.0176	5.0183	5.0181	0.0003	0.01	5.00	100.4
Mg ²⁺	4.9774	4.9775	4.9785	4.9786	4.9779	4.9785	4.9781	0.0005	0.01	5.00	100.4

表 5-8 高浓度空白加标水样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %	μ	Pi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆					
Li ⁺	2.0403	2.0406	2.0406	2.0405	2.0404	2.0405	2.0405	0.0001	0.01	2.00	102.0
Na ⁺	10.060	10.061	10.061	10.060	10.060	10.060	10.060	0.0003	0.01	10.00	100.6
NH ₄ ⁺	5.0550	5.0566	5.0557	5.0536	5.0539	5.0541	5.0548	0.0012	0.02	5.00	101.1
K ⁺	9.5620	9.5632	9.5629	9.5618	9.5619	9.5626	9.5624	0.0006	0.01	10.00	95.6
Ca ²⁺	10.0383	10.038	10.0394	10.0394	10.0388	10.039	10.0388	0.0006	0.01	10.00	100.4
Mg ²⁺	9.9790	9.9780	9.9780	9.9790	9.9780	9.9780	9.9785	0.0003	0.01	10.00	100.4

5.9.2 实际样品的精密度和准确度测试结果

为评估本标准在实际监测工作中的使用效果,编制组采集了各类实际水质样品进行了测定。对水质实际样品的分析涉及地表水、地下水、饮用水、降水(雨水和雪水)、废水(工业污水、生活污水)等。测定结果均值见表 5-9~表 5-15。

表 5-9 地表水加标样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	S_i	RSD %	μ	Pi%	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		0.10	89.6	
	y	0.088	0.091	0.089	0.090	0.088	0.092	0.090	0.0019			2.074
Na ⁺	x	22.198	22.543	22.491	25.366	25.551	25.552	23.950	1.6919	7.064	10.00	90.7
	y	30.561	30.092	33.934	33.452	35.495	34.609	33.024	2.2042	6.675		
NH ₄ ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0.000	0		2.50	92.0
	y	2.255	2.268	2.346	2.370	2.246	2.324	2.301	0.0521	2.264		
K ⁺	x	1.254	1.239	1.340	1.367	1.330	1.330	1.310	0.0512	3.911	7.50	83.5
	y	7.502	7.899	7.049	7.931	7.103	7.953	7.573	0.4194	5.538		
Ca ²⁺	x	35.904	36.307	35.452	36.232	36.817	36.081	36.132	0.4531	1.254	20.00	106.4
	y	57.783	57.891	56.981	57.245	57.922	56.654	57.413	0.5319	0.926		
Mg ²⁺	x	31.840	31.570	31.600	31.120	31.360	31.330	31.470	0.2522	0.801	10.00	85.5
	y	40.370	40.240	39.620	40.070	40.040	39.800	40.023	0.2765	0.691		

注: X 或 y 分别为样品或加标样品, \bar{x}_i 或 \bar{y}_i 为平均值 (mg/L); S_i 标准偏差 (mg/L); RSD_i 相对标准偏差 (%); μ 加标量 (mg/L); P_i 加标回收率 (%)。

表 5-10 地下水加标样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	S_i	$RSD\%$	μ	$Pi\%$	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		0.10	94.5	
	y	0.095	0.095	0.093	0.095	0.095	0.095	0.095	0.0007			0.773
Na ⁺	x	6.149	6.146	5.735	6.143	6.079	5.886	6.023	0.1735	2.881	5.00	108.2
	y	11.346	11.324	11.549	11.568	11.456	11.365	11.435	0.1062	0.929		
NH ₄ ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0	0	2.50	87.9	
	y	2.125	2.246	2.236	2.236	2.159	2.190	2.198	0.0490			2.229
K ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0	0	2.50	91.4	
	y	2.265	2.265	2.269	2.303	2.305	2.302	2.285	0.0201			0.882
Ca ²⁺	x	16.017	16.055	15.980	16.000	16.024	16.133	16.035	0.0543	0.339	10.00	87.7
	y	24.866	24.988	24.765	25.012	24.570	24.621	24.804	0.1847	0.745		
Mg ²⁺	x	5.941	5.942	5.947	5.818	5.954	5.942	5.924	0.0521	0.880	5.00	89.7
	y	10.445	10.456	10.313	10.237	10.455	10.559	10.411	0.1158	1.113		

表 5-11 饮用水加标样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	S_i	$RSD\%$	μ	$Pi\%$	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		0.10	109.1	
	y	0.108	0.109	0.109	0.111	0.109	0.109	0.109	0.0010			0.910
Na ⁺	x	4.538	4.531	4.534	4.673	4.669	4.674	4.603	0.0756	1.642	10.00	98.4
	y	14.432	14.440	14.410	14.455	14.469	14.429	14.439	0.0209	0.145		
NH ₄ ⁺	x	0.167	0.173	0.169	0.167	0.181	0.179	0.173	0.0061	3.562	5.00	117.5
	y	6.056	6.040	6.050	6.045	6.032	6.061	6.047	0.0106	0.175		
K ⁺	x	0.529	0.526	0.526	0.610	0.613	0.613	0.569	0.0467	8.203	2.00	112.7
	y	2.817	2.813	2.888	2.799	2.800	2.824	2.824	0.0330	1.168		
Ca ²⁺	x	9.611	9.613	9.631	9.524	9.525	9.568	9.579	0.0468	0.489	6.00	110.9
	y	16.224	16.227	16.446	16.146	16.142	16.223	16.235	0.1107	0.682		
Mg ²⁺	x	3.070	3.069	3.070	3.075	3.078	3.102	3.077	0.0125	0.407	2.00	91.3
	y	4.906	4.903	4.917	4.896	4.898	4.894	4.902	0.0083	0.169		

表 5-12 降水(雨水)加标样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	S_i	$RSD\%$	μ	$Pi\%$	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		1.00	99.3	
	y	0.993	0.994	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.0002			0.019
Na ⁺	x	8.572	8.573	8.572	8.572	8.572	8.573	8.572	0.0004	0.004	8.00	105.0
	y	16.973	16.973	16.973	16.973	16.973	16.972	16.973	0.0003	0.002		
NH ₄ ⁺	x	2.587	2.586	2.587	2.587	2.588	2.587	2.587	0.0006	0.024	14.00	102.2
	y	16.899	16.900	16.901	16.900	16.900	16.900	16.900	0.0005	0.003		
K ⁺	x	1.376	1.377	1.377	1.378	1.377	1.377	1.377	0.0004	0.030	7.50	97.1
	y	8.662	8.661	8.662	8.661	8.662	8.662	8.662	0.0005	0.006		
Ca ²⁺	x	48.456	48.457	48.456	48.457	48.456	48.457	48.457	0.0007	0.001	30.00	100.8
	y	78.700	78.702	78.703	78.701	78.701	78.701	78.701	0.0009	0.001		
Mg ²⁺	x	3.499	3.499	3.497	3.498	3.498	3.498	3.498	0.0006	0.018	8.00	99.1
	y	11.427	11.426	11.425	11.427	11.426	11.426	11.426	0.0007	0.006		

表 5-13 降水(雪水)加标样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	S_i	RSD %	μ	Pi%	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0			1.00	103.9
	y	1.040	1.040	1.040	1.040	1.040	1.040	1.040	0.0000	0.004		
Na ⁺	x	2.318	2.317	2.318	2.318	2.318	2.318	2.318	0.0002	0.010	8.00	100.4
	y	10.339	10.340	10.348	10.350	10.349	10.349	10.346	0.0049	0.047		
NH ₄ ⁺	x	2.254	2.254	2.255	2.254	2.257	2.256	2.255	0.0011	0.051	14.00	100.5
	y	16.327	16.326	16.326	16.327	16.327	16.326	16.326	0.0003	0.002		
K ⁺	x	1.183	1.183	1.183	1.183	1.183	1.183	1.183	0.0001	0.007	7.00	107.8
	y	8.729	8.727	8.728	8.728	8.729	8.728	8.728	0.0007	0.008		
Ca ²⁺		2.721	2.721	2.721	2.721	2.721	2.721	2.721	0.0002	0.006	10.00	100.3
		12.749	12.748	12.749	12.748	12.749	12.749	12.749	0.0003	0.003		
Mg ²⁺	x	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.0001	0.119	1.00	100.7
	y	1.108	1.108	1.108	1.108	1.108	1.108	1.108	0.0001	0.009		

表 5-14 废水(工业污水)加标样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	S_i	RSD %	μ	Pi%	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0			2.00	93.9
	y	0.107	0.107	0.108	0.106	0.108	0.108	0.107	0.0007	0.606		
Na ⁺	x	9.245	9.235	9.399	9.082	9.111	9.116	9.198	0.1197	1.302	2.00	87.1
	y	18.540	18.550	18.566	18.583	18.545	18.607	18.565	0.0259	0.139		
NH ₄ ⁺	x	0.173	0.173	0.175	0.157	0.158	0.154	0.165	0.0096	5.826	5.00	120.3
	y	6.207	6.203	6.201	6.159	6.154	6.152	6.179	0.0268	0.434		
K ⁺	x	2.370	2.366	2.430	2.278	2.278	2.279	2.333	0.0643	2.756	2.00	93.9
	y	4.211	4.211	4.208	4.213	4.214	4.211	4.212	0.0018	0.043		
Ca ²⁺	x	6.421	6.405	6.485	6.418	6.454	6.417	6.433	0.0304	0.472	6.00	107.1
	y	12.861	12.844	12.874	12.891	12.880	12.801	12.858	0.0325	0.253		
Mg ²⁺	x	2.094	2.093	2.094	2.098	2.095	2.090	2.094	0.0025	0.121	2.00	87.1
	y	3.835	3.829	3.832	3.833	3.838	3.848	3.836	0.0066	0.173		

表 5-15 废水(生活污水)加标样品精密度和准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	S_i	RSD %	μ	Pi%	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0			0.10	106.9
	y	0.107	0.107	0.106	0.107	0.107	0.107	0.107	0.0004	0.348		
Na ⁺	x	15.632	15.629	15.631	16.071	16.003	15.992	15.826	0.2161	1.365	10.00	94.0
	y	25.211	25.193	25.224	25.229	25.242	25.249	25.225	0.0207	0.082		
NH ₄ ⁺	x	5.452	5.456	5.461	5.483	5.436	5.459	5.458	0.0155	0.283	6.00	100.3
	y	11.496	11.419	11.471	11.456	11.454	11.562	11.476	0.0489	0.426		
K ⁺	x	1.418	1.409	1.415	1.423	1.425	1.424	1.419	0.0063	0.441	2.00	96.1
	y	3.356	3.331	3.320	3.351	3.347	3.340	3.341	0.0135	0.404		
Ca ²⁺	x	7.683	7.636	7.639	7.718	7.717	7.899	7.715	0.0968	1.254	6.00	113.0
	y	14.480	14.496	14.497	14.493	14.499	14.500	14.494	0.0073	0.050		

Mg ²⁺	x	3.648	3.600	3.605	3.615	3.599	3.631	3.616	0.0197	0.544	2.00	90.7
	y	5.425	5.432	5.422	5.438	5.432	5.434	5.431	0.0059	0.109		

5.10 质量保证与质量控制

本方法参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）中的规定，并结合实验室内及实验室间的验证结果，以保留时间定性、空白试验、校准曲线检查、平行样测定、回收率指标等方面制定了质量保证和质量控制的建议和要求。具体质量保证和质控措施，见本标准（11）。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室和验证人员基本情况

参加本标准方法验证的实验室和验证人员基本情况，参见表 6-1。

表 6-1 参加本标准验证的实验室基本情况

实验室序号	验证实验室名称	参加验证人员		分析工作年限
		姓名	职称	
1	厦门大学化学化工学院	胡荣宗	教授	28
		黄维雄	博士研究生	8
2	广州大学分析测试中心	占永革	高级工程师	31
		金小天	工程师	5
3	甘肃省嘉峪关市环境保护监测站	张文辉	高级工程师	23
		杨 洁	助理工程师	4
		王爱娟	助理工程师	2
4	北京市理化分析测试中心	汪 雨	助理研究员	3
		游 辉	工程师	3
5	内蒙古呼伦贝尔市环境监测站	张学宽	工程师	5
		白光明	工程师	8
6	甘肃省张掖市环境监测站	常 锋	高级工程师	25
		郎 涛	工程师	9

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168）的规定，组织六个有资质的实验室进行验证。验证数据包括检出限、精密度和准确度，并根据数理统计学的要求，由验证单位完成方法验证报告。

（1）方法检出限及测定下限验证

编制组提供无机阳离子的标准溶液，六个实验室按照HJ168-2010的规定，测定本标准的检出限和测定下限。再由编制组取六个实验室中检出限和测定下限的最大值，作为本标准的检出限和测定下限。数据详见本报告附录《方法验证报告》。

(2) 精密度和准确度验证

空白加标测定：编制组提供无机阳离子的混合标准储备液，六个实验室配制成低、中、高三个浓度含量的空白加标样品，每份空白加标样品按方法操作步骤全过程平行测定 6 次，计算出相对标准偏差和加标回收率。具体数据见《方法验证报告》。

实际样品和实际加标样品回收率测定：取地下水和生活污水样品各一份。对实际样品和实际加标样品按方法操作步骤全过程进行分析测试，每个样品平行测定 6 次，计算出相对标准偏差和加标回收率。在计算回收率时，样品中某个离子浓度若为未检出或是小于检出限时，则以“0”计。具体数据见《方法验证报告》。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位，所选择验证单位均为通过计量认证评审的合格实验室。按照方法验证方案准备实验用品。同时对验证人员提出操作步骤、分析中注意事项、数据处理等要求，确保方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤符合本方法相关要求。最后由编写组对所有验证数据进行汇总，最终形成本报告附录《方法验证报告》。

6.3 方法验证报告

最终验证的方法检出限、精密度和准确度等统计结果，均能满足方法特性指标要求。《方法验证报告》详见本报告附录。

7 与开题报告的差异说明

开题报告中要求本标准部分转化 ISO14911-1998。在实验研究和编制过程中，编制者根据我国环保行业使用离子色谱的实际情况，以及多年（1992-）来使用国内外离子色谱分析仪对环境样品的分析经验，结合我国环保行业分析工作的特点建立的本国家标准，其检出离子数、精密度和准确度等，都可完全满足实际分析的要求。

自第五届全国离子色谱学术报告会（1995 年，青岛）到全国第十三届全国离子色谱学术报告会（2010 年，青岛）的十多年间，国内离子色谱研究技术有了迅猛发展。离子色谱分析人员已发表的有关阳离子方面研究论文近百篇，内容涉及离子色谱分离和检测技术、阳离子色谱柱技术、抑制器、淋洗液发生样品处理、超痕量分析、预浓缩等。应用报告也包括环境、能源、生物、半导体和电子工业、食品和饮料、药物、化学工业等领域。根据我国离子色谱近年的技术发展状况和课题承担者所做的工作，独立完成了符合我国环境水质样品可溶性阳离子的标准分析方法。本标准所能分析的离子数量和适用范围，等同于 ISO14911-1998。与国内同类行业标准相比，以上两项指标优于其它行业标准。

8 参考文献

- [1] 关于印发《“十一五”国家环境保护标准规划》的通知（国环办函[2008]44号文件）。
- [2] GB/T 11904-89 水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S]
- [3] GB/T 11905-89 水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法 [S]
- [4] GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法：金属指标 [S]
- [5] 张宁 大气样品中阳离子的离子色谱法测定 [J]. 上海环境科学 1992, (11) 12: 27-29
- [6] 王红伟, 刘俊妮, 丁亮, 离子色谱法同时测定矿泉水中的 7 种阳离子的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15 (11): 1323-1324
- [7] 林华影, 张琼, 盛丽娜 离子色谱法同时测定水样中的 10 种阳离子 [J]. 中国卫生检验杂志 2005, 15 (8): 920-922
- [8] 王艳春, 离子色谱法同时测定水中 5 种阳离子 [J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15 (9): 1100-1101
- [9] 袁挺侠 朱健 离子色谱法与火焰原子吸收法测定钾、钠、钙、镁离子标准样品的实验比对 [J]. 第 10 届全国离子色谱学术报告会论文集 2004 山东威海: 1-2
- [10] GB 13580.12-92 大气降水中钠、钾的测定 原子吸收分光光度法 [S]
- [11] GB 13580.13-92 大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法 [S]
- [12] GB 13580.11-92 大气降水中铵盐的测定 [S]
- [13] 王莉 离子色谱法与原子吸收法测定降水中 K^+ 的比较 [J]. 中国卫生检验杂志 2006, 16 (2) : 201-202
- [14] CJ/T 143-2001 城市供水钠、镁、钙的测定 离子色谱法 [S]
- [15] GB/T 15454-2009 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法 [S]
- [16] DZ/T 0064.28-93 地下水水质检验方法 [S]
- [17] ISO14911-1998 水质 水和废水中可溶性离子 (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) 的测定 离子色谱法 [S]。
- [18] 袁英贤,张岩 离子色谱法测定降水中钾、钠、铵 [J]. 平顶山工学院学报 2002, 11 (4)
- [19] 王玉敏 离子色谱法测定生活饮用水中钠、钾、镁、钙的研究 [J]. 第七届全国离子学术报告会论文集
- [20] 姚永锋, 李军 离子色谱法检测水中钾、钠、钙、镁及氟化物氯化物、硝酸盐、硫酸盐 [J]. 第 10 届全国离子色谱学术报告会论文集, 2004
- [21] 姚素莹 离子色谱法同时测定酸雨中的五种阳离子 [J]. 现代科学仪器 2005, (4)

附录一

方法验证报告

方法名称：水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法

项目承担单位：甘肃省环境监测中心站

验证单位：厦门大学化学化工学院、广州大学分析测试中心、甘肃省嘉峪关市环境保护监测站、北京市理化分析测试中心、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站和甘肃省张掖市环境监测站

项目负责人及职称：张宁（教授级高级工程师）

通讯地址：730020 兰州市雁儿湾路 225 号甘肃环境科技大厦内监测站

电 话：0931-8682963

报告编写人及职称：张宁（教授级高级工程师）

报告日期：2010 年 9 月 30 日

目 录

1 原始测试数据.....	20
1.1 实验室的基本情况	
1.2 检出限和测定下限测试数据	
1.3 方法精密度测试数据	
1.4 水质实际加标样品精密度测试结果	
1.5 方法准确度测试数据	
1.6 实际水质加标样品准确度测试结果	
2 方法验证数据汇总.....	39
2.1 方法检出限、测定下限汇总	
2.2 方法精密度数据汇总	
2.3 方法准确度数据汇总	
3 方法验证结论.....	50

《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》的验证试验，严格按照国家环保部颁发的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中“方法验证报告”内容和要求进行。参加验证实验室的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用试剂、材料、仪器及分析步骤均符合方法相关要求。参加验证试验的单位有：厦门大学化学化工学院、广州大学分析测试中心、甘肃省嘉峪关市环境保护监测站、北京市理化分析测试中心、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站和甘肃省张掖市环境监测站。验证时的标准样品，统一使用环境保护部标准样品研究所样品。

1 原始测试数据

1.1 实验室的基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况，见表1-1。使用仪器情况登记表，见表 1-2。使用试剂及溶剂登记表，见表1-3。

表 1-1 参加方法验证的实验室基本情况

实验室序号	验证实验室名称	参加验证人员		分析工作年限
		姓名	职称	
1	厦门大学化学化工学院	胡荣宗	教授	28
		黄维雄	博士研究生	8
2	广州大学分析测试中心	占永革	高级工程师	31
		金小天	工程师	5
3	甘肃省嘉峪关市环境保护监测站	张文辉	高级工程师	23
		杨洁	助理工程师	4
		王爱娟	助理工程师	2
4	北京市理化分析测试中心	汪雨	助理研究员	3
		游辉	工程师	3
5	内蒙古呼伦贝尔市环境监测站	张学宽	工程师	3
		白光明	工程师	8
6	甘肃省张掖市环境监测站	常锋	高级工程师	25
		郎涛	工程师	9

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室名称	仪器名称	规格型号	状况	备注
厦门大学化学化工学院	离子色谱分析仪	ICS—1500	良好	
广州大学分析测试中心	离子色谱分析仪	ICS—1000	良好	
甘肃省嘉峪关市环境保护监测站	离子色谱分析仪	ICS-900	良好	
北京市理化分析测试中心	离子色谱分析仪	CIC-200	良好	
内蒙古呼伦贝尔市环境监测站	离子色谱分析仪	ICS—1000	良好	
甘肃省张掖市环境监测站	离子色谱分析仪	ICS—1000	良好	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室名称	标准物质名称	规格型号	标准级别
厦门大学化学化工学院	锂离子 钠离子 铵离子 钾离子 镁离子 钙离子	国家标准 GSB 07-1378-2001 国家标准 GSB 05-1262-2000 (新研制) 国家标准 GSB 07-1261-2000 国家标准 GSB 05-1285-2000 国家标准 GSB 07-1263-2000	环保部标准 样品研究所标样
广州大学分析测试中心	同上	同上	同上
甘肃省嘉峪关市环境保护监测站	同上	同上	同上
北京市理化分析测试中心	同上	同上	同上
内蒙古呼伦贝尔市环境监测站	同上	同上	同上
甘肃省张掖市环境监测站	同上	同上	同上

1.2 检出限和测定下限测试数据

六家验证实验室，对离子的检出限和测定下限的测试汇总数据见表1-4-1~1-4-6。

表 1-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表 单位: $\mu\text{g/L}$

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							\bar{x}_i	S_i	t值	MDL	4MDL
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7					
Li ⁺	1	0.025	0.025	0.026	0.024	0.024	0.026	0.025	0.025	0.0007	3.143	2.3	9.0
	2	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.0022	0.0002	3.143	0.6	2.3
	3	0.019	0.019	0.018	0.02	0.019	0.02	0.02	0.019	0.0007	3.143	2.2	8.8
	4	0.049	0.047	0.048	0.048	0.047	0.049	0.047	0.048	0.0008	3.143	2.6	10.3
	5	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101	0.102	0.102	0.101	0.0004	3.143	1.2	4.7
	6	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.006	0.005	0.005	0.0002	3.143	0.5	2.0

注: \bar{x}_i 平均值(mg/L); S_i 标准偏差(mg/L); MDL 方法检出限($\mu\text{g/L}$); 4MDL 测定下限($\mu\text{g/L}$)。

表 1-4-2 方法检出限、测定下限测试数据表 单位: $\mu\text{g/L}$

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							\bar{x}_i	S_i	t值	MDL	4MDL
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7					
Na ⁺	1	0.196	0.201	0.196	0.196	0.201	0.200	0.200	0.199	0.0022	3.143	7.0	28.0
	2	0.022	0.028	0.029	0.030	0.026	0.024	0.028	0.027	0.003	3.143	9.3	37.1
	3	0.239	0.241	0.24	0.238	0.243	0.245	0.24	0.241	0.0022	3.143	7.0	28.1

	4	0.098	0.098	0.107	0.104	0.110	0.102	0.100	0.103	0.0040	3.143	12.5	49.9
	5	0.100	0.098	0.099	0.103	0.101	0.101	0.098	0.100	0.0015	3.143	4.7	18.8
	6	0.049	0.049	0.049	0.049	0.048	0.048	0.048	0.049	0.0004	3.143	1.3	5.1

表 1-4-3 方法检出限、测定下限测试数据表 单位: $\mu\text{g/L}$

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							\bar{x}_i	S_i	t值	MDL	4MDL
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_1					
NH_4^+	1	0.087	0.089	0.089	0.090	0.090	0.091	0.094	0.090	0.0019	3.143	6.0	24.1
	2	0.002	0.004	0.004	0.007	0.006	0.002	0.005	0.004	0.0019	3.143	5.9	23.8
	3	0.121	0.126	0.123	0.119	0.125	0.123	0.12	0.122	0.0024	3.143	7.5	29.9
	4	0.117	0.113	0.109	0.108	0.116	0.114	0.110	0.112	0.0031	3.143	9.8	39.3
	5	2.542	2.551	2.548	2.550	2.547	2.541	2.543	2.546	0.0036	3.143	11.4	45.5
	6	0.212	0.210	0.212	0.211	0.209	0.210	0.213	0.211	0.0015	3.143	4.7	18.8

表 1-4-4 方法检出限、测定下限测试数据表 单位: $\mu\text{g/L}$

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							\bar{x}_i	S_i	t值	MDL	4MDL
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_1					
K^+	1	0.249	0.251	0.251	0.257	0.256	0.258	0.250	0.253	0.0034	3.143	10.7	42.8
	2	0.208	0.200	0.208	0.207	0.206	0.206	0.205	0.206	0.0028	3.143	8.9	35.5
	3	0.127	0.124	0.119	0.12	0.125	0.124	0.12	0.123	0.0028	3.143	8.8	35.4
	4	0.301	0.296	0.302	0.295	0.300	0.294	0.306	0.299	0.0040	3.143	12.6	50.3
	5	0.185	0.178	0.187	0.179	0.183	0.182	0.176	0.181	0.0036	3.143	11.4	45.6
	6	0.026	0.025	0.025	0.024	0.023	0.023	0.024	0.024	0.0011	3.143	3.5	14.2

表 1-4-5 方法检出限、测定下限测试数据表 单位: $\mu\text{g/L}$

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							\bar{x}_i	S_i	t值	MDL	4MDL
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_1					
Ca^{2+}	1	0.377	0.371	0.375	0.377	0.382	0.383	0.389	0.379	0.0054	3.143	17.0	68.0
	2	0.032	0.032	0.025	0.030	0.031	0.027	0.034	0.030	0.0031	3.143	9.7	38.7
	3	0.578	0.564	0.573	0.569	0.561	0.568	0.565	0.568	0.0053	3.143	16.8	67.1
	4	0.205	0.206	0.205	0.208	0.202	0.208	0.206	0.206	0.0018	3.143	5.6	22.3
	5	0.138	0.145	0.147	0.134	0.148	0.148	0.138	0.143	0.0053	3.143	16.7	66.9
	6	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.0004	3.143	1.3	5.3

表 1-4-6 方法检出限、测定下限测试数据表 单位: $\mu\text{g/L}$

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果						\bar{x}_i	S_i	t值	MDL	4MDL	
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6						
Mg ²⁺	1	0.197	0.198	0.198	0.198	0.198	0.199	0.199	0.198	0.0006	3.143	1.8	7.2
	2	0.011	0.015	0.015	0.015	0.011	0.016	0.017	0.014	0.0023	3.143	7.2	28.8
	3	0.206	0.209	0.204	0.211	0.203	0.207	0.205	0.206	0.0026	3.143	8.2	32.8
	4	0.218	0.215	0.216	0.206	0.219	0.216	0.214	0.215	0.0038	3.143	12.0	47.9
	5	0.198	0.201	0.208	0.198	0.198	0.205	0.204	0.202	0.0036	3.143	11.5	45.9
	6	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.0002	3.143	0.8	3.1

1.3 方法精密度测试数据

由六家验证实验室对本方法的精密度进行了测试，测试使用三种（低、中、高）不同浓度空白加标水样。数据结果分别汇总于表1-5-1~1-5-6（低浓度）、表1-6-1~1-6-6（中浓度）、表1-7-1~1-7-6（高浓度）。

表 1-5-1 低浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	0.020	0.021	0.021	0.021	0.021	0.020	0.021	0.0004	2.0
	2	0.023	0.023	0.024	0.023	0.023	0.024	0.023	0.0003	1.3
	3	0.018	0.019	0.018	0.021	0.019	0.020	0.019	0.0012	6.1
	4	0.021	0.019	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.0009	4.5
	5	0.020	0.022	0.019	0.022	0.020	0.021	0.021	0.0012	5.8
	6	0.018	0.017	0.018	0.018	0.019	0.019	0.018	0.0006	3.3

注： \bar{x}_i 平均值(mg/L)； S_i 标准偏差(mg/L)；RSD_i 相对标准偏差(%)。

表 1-5-2 低浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	0.243	0.237	0.237	0.261	0.250	0.253	0.247	0.0095	3.8
	2	0.241	0.239	0.242	0.237	0.243	0.244	0.241	0.0026	1.1
	3	0.239	0.241	0.240	0.238	0.243	0.245	0.241	0.0026	1.1
	4	0.240	0.249	0.252	0.251	0.248	0.249	0.248	0.0043	1.7
	5	0.241	0.240	0.240	0.239	0.242	0.241	0.240	0.0011	0.5
	6	0.244	0.242	0.246	0.246	0.247	0.243	0.244	0.0018	0.7

表 1-5-3 低浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			

NH ₄ ⁺	1	0.118	0.127	0.128	0.122	0.125	0.121	0.123	0.0039	3.2
	2	0.118	0.126	0.120	0.121	0.123	0.119	0.121	0.0031	2.6
	3	0.121	0.126	0.123	0.119	0.125	0.123	0.123	0.0026	2.1
	4	0.115	0.127	0.127	0.119	0.127	0.127	0.124	0.0051	4.1
	5	0.121	0.122	0.120	0.120	0.120	0.122	0.121	0.0010	0.8
	6	0.123	0.121	0.121	0.121	0.122	0.121	0.122	0.0007	0.6

表 1-5-4 低浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	0.127	0.129	0.127	0.128	0.128	0.129	0.128	0.0008	0.6
	2	0.127	0.125	0.127	0.123	0.128	0.132	0.127	0.0032	2.5
	3	0.127	0.124	0.119	0.120	0.125	0.124	0.123	0.0031	2.5
	4	0.117	0.122	0.127	0.120	0.124	0.122	0.122	0.0035	2.8
	5	0.122	0.120	0.122	0.122	0.121	0.122	0.121	0.0008	0.7
	6	0.123	0.123	0.127	0.127	0.123	0.122	0.124	0.0022	1.7

表 1-5-5 低浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	0.553	0.560	0.559	0.569	0.576	0.594	0.569	0.0150	2.6
	2	0.531	0.560	0.556	0.550	0.509	0.530	0.540	0.0194	3.6
	3	0.578	0.564	0.573	0.569	0.561	0.568	0.569	0.0061	1.1
	4	0.555	0.539	0.518	0.523	0.516	0.539	0.532	0.0152	2.9
	5	0.569	0.570	0.565	0.568	0.564	0.569	0.567	0.0025	0.4
	6	0.551	0.560	0.559	0.559	0.556	0.554	0.556	0.0033	0.6

表 1-5-6 低浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	0.217	0.216	0.215	0.216	0.217	0.218	0.216	0.0011	0.5
	2	0.190	0.203	0.195	0.195	0.188	0.178	0.192	0.0085	4.4
	3	0.206	0.209	0.204	0.211	0.203	0.207	0.207	0.0030	1.5
	4	0.225	0.220	0.211	0.211	0.206	0.220	0.215	0.0072	3.3
	5	0.208	0.209	0.209	0.208	0.208	0.210	0.209	0.0007	0.3
	6	0.210	0.208	0.205	0.208	0.208	0.205	0.207	0.0022	1.0

表 1-6-1 中浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	0.043	0.041	0.042	0.044	0.041	0.045	0.043	0.0016	3.7
	2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.0002	0.5

	3	0.037	0.042	0.039	0.040	0.041	0.038	0.040	0.0019	4.7
	4	0.041	0.039	0.039	0.037	0.041	0.037	0.039	0.0016	4.0
	5	0.040	0.041	0.044	0.045	0.041	0.040	0.042	0.0021	4.9
	6	0.039	0.039	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.0003	0.8

注: \bar{x}_i 平均值(mg/L); S_i 标准偏差(mg/L); RSD_i 相对标准偏差(%)。

表 1-6-2 中浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	$RSD\%$
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	0.266	0.267	0.284	0.287	0.285	0.279	0.278	0.0091	3.3
	2	0.268	0.267	0.270	0.271	0.270	0.269	0.269	0.0014	0.5
	3	0.269	0.273	0.265	0.276	0.274	0.267	0.271	0.0043	1.6
	4	0.288	0.293	0.288	0.293	0.297	0.259	0.286	0.0139	4.9
	5	0.277	0.274	0.276	0.276	0.278	0.279	0.277	0.0018	0.7
	6	0.281	0.271	0.264	0.283	0.290	0.284	0.279	0.0096	3.4

表 1-6-3 中浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	$RSD\%$
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	0.184	0.185	0.186	0.194	0.185	0.184	0.186	0.0040	2.1
	2	0.179	0.182	0.182	0.194	0.189	0.195	0.187	0.0068	3.6
	3	0.192	0.187	0.193	0.189	0.184	0.182	0.188	0.0044	2.3
	4	0.194	0.193	0.192	0.200	0.184	0.194	0.193	0.0050	2.6
	5	0.163	0.167	0.181	0.186	0.176	0.186	0.177	0.0097	5.5
	6	0.187	0.188	0.185	0.187	0.186	0.186	0.186	0.0008	0.5

表 1-6-4 中浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	$RSD\%$
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	0.248	0.242	0.242	0.247	0.243	0.243	0.244	0.0025	1.0
	2	0.240	0.239	0.242	0.243	0.243	0.243	0.241	0.0017	0.7
	3	0.237	0.241	0.246	0.242	0.239	0.236	0.240	0.0037	1.5
	4	0.216	0.221	0.218	0.228	0.219	0.214	0.219	0.0051	2.3
	5	0.243	0.248	0.242	0.243	0.246	0.241	0.244	0.0025	1.0
	6	0.246	0.247	0.248	0.246	0.246	0.243	0.246	0.0017	0.7

表 1-6-5 中浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	$RSD\%$
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	0.958	0.966	0.968	0.977	0.981	0.986	0.973	0.0104	1.1
	2	0.961	0.982	0.958	0.952	0.981	0.923	0.960	0.0218	2.3

	3	0.979	0.974	0.982	0.976	0.965	0.972	0.975	0.0059	0.6
	4	0.864	0.901	0.906	0.938	0.874	0.984	0.911	0.0443	4.9
	5	0.971	0.973	0.972	0.977	0.972	0.972	0.973	0.0022	0.2
	6	1.013	1.010	1.014	1.012	1.014	1.012	1.012	0.0016	0.2

表 1-6-6 中浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	0.314	0.315	0.315	0.313	0.313	0.313	0.314	0.0011	0.3
	2	0.291	0.285	0.284	0.295	0.303	0.287	0.291	0.0073	2.5
	3	0.311	0.309	0.308	0.317	0.314	0.306	0.311	0.0041	1.3
	4	0.341	0.345	0.312	0.318	0.320	0.328	0.327	0.0131	4.0
	5	0.312	0.314	0.310	0.316	0.312	0.310	0.313	0.0022	0.7
	6	0.311	0.312	0.311	0.316	0.316	0.318	0.314	0.0029	0.9

表 1-7-1 高浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	0.065	0.061	0.060	0.064	0.061	0.060	0.062	0.0023	3.6
	2	0.066	0.067	0.067	0.069	0.067	0.067	0.067	0.0008	1.3
	3	0.056	0.059	0.06	0.057	0.06	0.061	0.059	0.0019	3.3
	4	0.061	0.060	0.059	0.059	0.060	0.059	0.060	0.0007	1.2
	5	0.060	0.062	0.063	0.064	0.061	0.065	0.063	0.0020	3.1
	6	0.064	0.064	0.063	0.064	0.064	0.061	0.063	0.0012	1.9

注: \bar{x}_i 平均值(mg/L); S_i 标准偏差(mg/L); RSD_i 相对标准偏差(%)。

表 1-7-2 高浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	0.354	0.356	0.357	0.356	0.360	0.361	0.357	0.0026	0.7
	2	0.358	0.359	0.360	0.340	0.340	0.339	0.349	0.0103	2.9
	3	0.359	0.354	0.346	0.359	0.349	0.342	0.352	0.0070	2.0
	4	0.334	0.344	0.334	0.340	0.330	0.334	0.336	0.0050	1.5
	5	0.359	0.355	0.355	0.356	0.359	0.354	0.356	0.0020	0.6
	6	0.361	0.359	0.361	0.350	0.361	0.361	0.359	0.0045	1.3

表 1-7-3 高浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	0.257	0.258	0.256	0.258	0.257	0.268	0.259	0.0046	1.8

	2	0.253	0.268	0.268	0.247	0.248	0.251	0.256	0.0094	3.7
	3	0.256	0.259	0.249	0.243	0.247	0.251	0.251	0.0059	2.3
	4	0.282	0.279	0.286	0.280	0.270	0.286	0.280	0.0058	2.1
	5	0.268	0.269	0.266	0.266	0.270	0.268	0.268	0.0015	0.6
	6	0.256	0.251	0.250	0.253	0.251	0.251	0.252	0.0023	0.9

表 1-7-4 高浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	0.492	0.483	0.482	0.485	0.482	0.483	0.484	0.0039	0.8
	2	0.489	0.489	0.488	0.470	0.471	0.465	0.479	0.011	2.3
	3	0.485	0.474	0.479	0.485	0.477	0.481	0.480	0.0044	0.9
	4	0.509	0.515	0.495	0.519	0.500	0.489	0.504	0.0117	2.3
	5	0.481	0.484	0.480	0.483	0.487	0.482	0.483	0.0023	0.5
	6	0.507	0.510	0.511	0.513	0.511	0.508	0.510	0.0022	0.4

表 1-7-5 高浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	1.466	1.477	1.483	1.492	1.493	1.495	1.484	0.0113	0.8
	2	1.496	1.485	1.482	1.468	1.474	1.479	1.481	0.0096	0.6
	3	1.493	1.489	1.477	1.491	1.479	1.486	1.486	0.0065	0.4
	4	1.505	1.504	1.451	1.488	1.440	1.466	1.476	0.0275	1.9
	5	1.485	1.483	1.481	1.488	1.483	1.485	1.484	0.0023	0.2
	6	1.517	1.527	1.521	1.520	1.511	1.512	1.518	0.0059	0.4

表 1-7-6 高浓度空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	0.629	0.625	0.625	0.625	0.627	0.624	0.626	0.0018	0.3
	2	0.606	0.613	0.612	0.610	0.611	0.599	0.609	0.0053	0.9
	3	0.634	0.641	0.625	0.637	0.618	0.639	0.632	0.0090	1.4
	4	0.674	0.620	0.613	0.642	0.649	0.613	0.635	0.0242	3.8
	5	0.624	0.625	0.626	0.624	0.622	0.627	0.624	0.0017	0.3
	6	0.619	0.621	0.616	0.623	0.626	0.623	0.621	0.0037	0.6

1.4 水质实际加标样品精密度测试结果

对地表水和地下水的实际加标样品精密度的测试结果汇总于表 1-8-1~1-8-6 和表 1-9-1~1-9-6。

表 1-8-1 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	0.094	0.090	0.093	0.094	0.086	0.088	0.091	0.0033	3.6
	2	0.095	0.094	0.091	0.099	0.091	0.093	0.094	0.0027	2.9
	3	0.086	0.090	0.090	0.088	0.087	0.092	0.089	0.0024	2.7
	4	0.095	0.093	0.097	0.093	0.098	0.091	0.094	0.0026	2.8
	5	0.093	0.092	0.091	0.091	0.094	0.091	0.092	0.0012	1.3
	6	0.087	0.086	0.088	0.083	0.088	0.086	0.086	0.0021	2.4

注： \bar{x}_i 平均值(mg/L); S_i 标准偏差(mg/L); RSD_i 相对标准偏差(%)。

表 1-8-2 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	35.100	35.060	32.990	32.060	32.570	35.495	33.879	1.5040	4.4
	2	29.910	31.100	30.090	29.410	31.940	31.010	30.577	0.9341	3.1
	3	34.520	36.100	35.060	32.450	35.240	35.110	34.747	1.2354	3.6
	4	34.870	34.210	30.410	34.990	34.910	30.540	33.322	2.2230	6.7
	5	33.200	32.510	33.190	32.550	32.060	33.510	32.837	0.5481	1.7
	6	30.900	30.070	34.930	33.110	34.660	30.570	32.373	2.1464	6.6

表 1-8-3 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	2.258	2.227	2.378	2.365	2.370	2.246	2.307	0.0709	3.1
	2	2.127	2.258	2.141	2.090	2.221	2.236	2.179	0.0684	3.1
	3	2.242	2.346	2.227	2.279	2.254	2.322	2.278	0.0469	2.1
	4	2.312	2.412	2.302	2.378	2.341	2.310	2.343	0.0442	1.9
	5	2.331	2.346	2.390	2.381	2.365	2.391	2.367	0.0246	1.0
	6	2.128	2.199	2.151	2.099	2.139	2.170	2.148	0.0346	1.6

表 1-8-4 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	7.609	7.995	7.402	8.112	8.109	7.103	7.722	0.4183	5.4
	2	8.812	8.609	8.052	8.431	8.290	8.507	8.450	0.2623	3.1
	3	8.421	8.607	7.995	7.528	8.093	8.204	8.141	0.3739	4.6
	4	6.340	6.931	7.606	6.402	7.551	7.338	7.028	0.5618	8.0
	5	8.341	9.007	8.310	8.937	8.112	7.861	8.428	0.4554	5.4
	6	7.201	8.001	8.296	7.998	7.936	8.109	7.924	0.3760	4.7

表 1-8-5 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	56.012	56.236	55.654	57.021	55.985	55.922	56.138	0.4712	0.8
	2	57.654	58.012	57.684	58.102	57.632	57.017	57.684	0.3825	0.7
	3	56.459	56.985	56.236	56.688	56.126	56.023	56.419	0.3660	0.6
	4	56.024	55.231	57.687	55.654	56.023	56.892	56.252	0.8915	1.6
	5	56.987	56.026	56.214	56.513	57.021	57.456	56.703	0.5448	1.0
	6	57.237	56.215	57.327	57.259	57.655	55.985	56.946	0.6765	1.2

表 1-8-6 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	31.110	30.310	30.110	30.410	30.410	30.040	30.398	0.3811	1.3
	2	33.910	33.110	34.150	34.200	33.790	33.520	33.780	0.4115	1.2
	3	40.090	39.500	40.310	36.110	36.330	36.080	38.070	2.0963	5.5
	4	38.060	38.920	40.530	39.110	39.970	40.050	39.440	0.9083	2.3
	5	37.110	33.900	33.440	34.010	34.410	34.150	34.503	1.3165	3.8
	6	34.200	35.670	40.040	35.790	39.110	37.410	37.037	2.2328	6.0

表 1-9-1 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	0.093	0.093	0.093	0.092	0.089	0.091	0.092	0.0014	1.5
	2	0.095	0.093	0.093	0.091	0.094	0.094	0.093	0.0011	1.2
	3	0.095	0.095	0.096	0.099	0.095	0.094	0.095	0.0018	1.9
	4	0.093	0.093	0.095	0.094	0.093	0.094	0.093	0.0008	0.8
	5	0.087	0.091	0.091	0.091	0.089	0.089	0.090	0.0017	1.9
	6	0.090	0.092	0.091	0.089	0.091	0.091	0.091	0.0010	1.1

注： \bar{x}_i 平均值(mg/L)； S_i 标准偏差(mg/L)； RSD_i 相对标准偏差(%)。

表 1-9-2 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	11.036	11.125	11.024	11.164	11.033	11.124	11.084	0.0604	0.5
	2	11.564	11.625	11.625	10.998	11.555	11.552	11.487	0.2415	2.1
	3	11.457	11.655	11.536	11.565	11.555	11.565	11.555	0.0635	0.5
	4	11.325	11.246	11.320	11.025	11.465	11.325	11.285	0.1456	1.3
	5	11.023	11.099	11.164	11.125	11.033	11.112	11.093	0.0548	0.5
	6	10.878	11.024	10.854	11.010	11.032	11.124	10.987	0.1021	0.9

表 1-9-3 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	2.325	2.317	2.246	2.325	2.278	2.231	2.287	0.0415	1.8
	2	2.325	2.317	2.316	2.295	2.299	2.308	2.310	0.0112	0.5
	3	2.257	2.215	2.325	2.302	2.288	2.306	2.282	0.0398	1.7
	4	2.199	2.265	2.290	2.231	2.315	2.303	2.267	0.0447	2.0
	5	2.090	2.113	2.210	2.159	2.278	2.205	2.176	0.0697	3.2
	6	2.236	2.313	2.310	2.259	2.354	2.231	2.284	0.0493	2.2

表 1-9-4 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	2.457	2.357	2.265	2.453	2.102	2.116	2.291	0.1581	6.9
	2	2.453	2.357	2.541	2.357	2.479	2.422	2.435	0.0719	3.0
	3	2.290	2.236	2.257	2.159	2.255	2.146	2.224	0.0580	2.6
	4	2.234	2.237	2.216	2.201	2.157	2.059	2.184	0.0677	3.1
	5	2.235	2.155	2.016	2.099	2.102	2.086	2.115	0.0738	3.5
	6	2.259	2.135	2.231	2.215	2.325	2.216	2.230	0.0622	2.8

表 1-9-5 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	24.569	25.012	24.988	24.570	25.013	24.357	24.752	0.2877	1.2
	2	24.570	25.012	25.326	25.032	25.090	25.037	25.011	0.2454	1.0
	3	24.999	24.570	24.569	24.579	24.695	25.024	24.739	0.2164	0.9
	4	25.012	25.037	25.037	25.124	25.042	25.012	25.044	0.0412	0.2
	5	24.870	25.013	24.898	25.024	25.013	25.231	25.008	0.1274	0.5
	6	24.566	24.895	24.532	25.024	24.570	24.857	24.741	0.2101	0.8

表 1-9-6 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	S_i	RSD %
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	10.224	10.206	10.256	10.290	10.257	10.236	10.245	0.0295	0.3
	2	10.290	10.206	10.346	10.201	10.270	10.199	10.252	0.0602	0.6
	3	10.565	10.457	10.424	10.370	10.426	10.389	10.438	0.0690	0.7
	4	10.564	10.270	10.523	10.424	10.499	10.412	10.449	0.1052	1.0
	5	10.326	10.240	10.259	10.224	10.257	10.210	10.253	0.0405	0.4
	6	10.198	10.237	10.137	10.189	10.166	10.196	10.187	0.0335	0.3

1.5 方法准确度测试数据

由六家验证实验室对本方法的准确度进行了测试，测试使用三种（低、中、高）不同浓度空白加标水样。数据结果分别汇总于表1-10-1~1-10-6（低浓度）、表1-11-1~1-11-6（中

浓度)、表1-12-1~1-12-6(高浓度)。

表 1-10-1 低浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Li ⁺	1	0.200	0.201	0.200	0.201	0.201	0.200	0.2005	0.20	100.2
	2	0.202	0.199	0.201	0.204	0.207	0.199	0.2020	0.20	101.0
	3	0.193	0.198	0.204	0.201	0.197	0.195	0.1980	0.20	99.0
	4	0.204	0.208	0.208	0.205	0.210	0.210	0.2074	0.20	103.7
	5	0.202	0.202	0.206	0.204	0.202	0.207	0.2037	0.20	101.9
	6	0.198	0.196	0.194	0.197	0.198	0.198	0.1968	0.20	98.4

注: \bar{x}_i 平均值(mg/L); μ 加标量(mg/L); Pi 回收率(%)。

表 1-10-2 低浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Na ⁺	1	1.002	1.000	1.001	1.001	1.001	1.001	1.0010	1.00	100.1
	2	1.015	1.010	1.011	0.919	0.989	0.991	0.9892	1.00	98.9
	3	1.006	1.004	0.993	0.997	1.003	0.991	0.9990	1.00	99.9
	4	1.040	0.989	1.065	1.063	1.053	1.002	1.0353	1.00	103.5
	5	1.022	1.023	1.021	1.024	1.025	1.026	1.0236	1.00	102.4
	6	1.063	1.077	1.063	1.064	1.068	1.051	1.0644	1.00	106.4

表 1-10-3 低浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
NH ₄ ⁺	1	1.030	1.035	1.028	1.031	1.035	1.044	1.0339	1.00	103.4
	2	1.074	1.013	1.030	0.974	0.985	0.991	1.0111	1.00	101.1
	3	0.992	0.999	1.005	1.003	0.997	0.996	0.9987	1.00	99.9
	4	1.061	0.999	1.028	1.037	1.067	1.004	1.0327	1.00	103.3
	5	1.001	1.003	1.003	1.005	1.001	1.003	1.0027	1.00	100.3
	6	1.014	1.013	1.023	1.028	1.025	1.019	1.0202	1.00	102.0

表 1-10-4 低浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
K ⁺	1	1.963	1.971	1.967	1.970	1.978	1.983	1.9719	2.00	98.6
	2	2.090	1.968	1.989	1.972	1.969	1.992	1.9965	2.00	99.8
	3	1.994	1.997	2.003	2.001	2.009	2.007	2.0018	2.00	100.1
	4	1.843	1.909	1.958	1.985	1.810	1.928	1.9055	2.00	95.3
	5	2.002	2.004	2.002	2.001	2.003	2.003	2.0025	2.00	100.1

	6	2.012	2.008	2.014	2.014	2.012	2.014	2.0124	2.00	100.6
--	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	------	-------

表 1-10-5 低浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Ca ²⁺	1	1.005	1.005	1.002	1.003	1.004	1.004	1.0037	1.00	100.4
	2	1.001	1.003	0.962	0.995	0.987	0.985	0.9889	1.00	98.9
	3	1.004	1.002	0.996	0.995	0.997	0.998	0.9987	1.00	99.9
	4	1.041	1.032	1.020	0.999	0.993	1.052	1.0228	1.00	102.3
	5	1.003	1.002	1.003	1.001	1.003	1.002	1.0023	1.00	100.2
	6	1.018	1.029	1.024	1.016	1.018	1.021	1.0212	1.00	102.1

表 1-10-6 低浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Mg ²⁺	1	1.025	1.020	1.020	1.021	1.025	1.022	1.0222	1.00	102.2
	2	1.024	0.991	0.995	0.981	0.992	0.996	0.9964	1.00	99.6
	3	0.994	0.997	0.991	1.003	1.004	1.001	0.9983	1.00	99.9
	4	0.955	0.951	0.990	0.982	0.983	1.002	0.9769	1.00	102.3
	5	1.002	1.002	1.004	1.001	1.002	1.004	1.0024	1.00	100.2
	6	1.009	1.009	1.011	1.011	1.008	1.006	1.0089	1.00	102.1

表 1-11-1 中浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Li ⁺	1	1.012	1.020	1.010	1.001	1.002	1.001	1.0078	1.00	100.8
	2	0.941	0.939	1.015	1.028	1.019	1.005	0.9910	1.00	99.1
	3	0.995	0.992	0.997	0.994	1.006	0.998	0.9970	1.00	99.7
	4	0.988	1.005	0.996	0.987	0.976	1.004	0.9926	1.00	99.3
	5	1.001	1.002	1.001	1.003	1.005	1.001	1.0021	1.00	100.2
	6	0.964	0.973	0.973	0.982	0.976	0.975	0.9737	1.00	97.4

注: \bar{x}_i 平均值(mg/L); μ 加标量(mg/L); Pi 回收率(%)。

表 1-11-2 中浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Na ⁺	1	5.037	5.050	5.152	5.159	5.103	5.095	5.0992	5.00	102.0
	2	4.838	5.032	4.909	5.177	5.161	5.155	5.0453	5.00	100.9
	3	4.986	4.973	4.991	5.004	4.989	4.982	4.9875	5.00	99.8
	4	4.961	4.876	4.735	4.770	4.701	4.721	4.7940	5.00	95.9
	5	5.003	5.005	5.006	5.001	5.003	5.003	5.0035	5.00	100.1

	6	5.037	5.021	5.013	5.029	5.030	5.022	5.0252	5.00	100.5
--	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	------	-------

表 1-11-3 中浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	2.492	2.483	2.500	2.495	2.485	2.479	2.4889	2.50	99.6
	2	2.425	2.458	2.522	2.616	2.620	2.501	2.5239	2.50	101.0
	3	2.453	2.437	2.519	2.508	2.441	2.437	2.4658	2.50	98.6
	4	2.413	2.377	2.353	2.342	2.320	2.451	2.3760	2.50	95.0
	5	2.502	2.503	2.505	2.501	2.502	2.504	2.5029	2.50	100.1
	6	2.542	2.534	2.519	2.547	2.533	2.531	2.5341	2.50	101.4

表 1-11-4 中浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	5.150	5.142	5.282	5.286	5.177	5.177	5.2023	5.00	104.0
	2	4.593	5.094	5.180	5.087	5.073	5.065	5.0151	5.00	100.3
	3	4.867	4.934	4.98	4.869	5.013	4.937	4.9333	5.00	98.7
	4	4.835	4.866	4.889	4.658	4.730	4.619	4.7662	5.00	95.3
	5	4.996	4.997	4.994	4.999	4.997	4.999	4.9968	5.00	99.9
	6	5.014	5.012	5.018	5.016	5.017	5.013	5.0149	5.00	100.3

表 1-11-5 中浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	5.012	5.018	5.066	5.075	5.071	5.076	5.0530	5.00	101.1
	2	4.953	5.151	5.093	5.014	5.006	5.009	5.0377	5.00	100.8
	3	4.794	4.736	4.782	4.857	4.915	4.837	4.8202	5.00	96.4
	4	5.336	5.160	4.898	4.985	5.050	4.929	5.0597	5.00	101.2
	5	5.007	4.999	5.004	4.994	4.993	4.986	4.9970	5.00	99.9
	6	5.043	5.032	5.032	5.018	5.041	5.032	5.0330	5.00	100.7

表 1-11-6 中浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	0.501	0.503	0.507	0.508	0.507	0.508	0.5057	5.00	100.1
	2	4.494	5.083	5.057	5.103	5.006	5.057	4.9666	5.00	99.3
	3	4.874	4.91	4.973	4.948	4.761	5.032	4.9163	5.00	96.4
	4	5.039	4.880	4.865	4.826	4.971	4.757	4.8897	5.00	101.2
	5	5.002	5.001	5.004	5.005	5.006	5.002	5.0033	5.00	99.9
	6	5.038	5.021	5.027	5.025	5.020	5.027	5.0262	5.00	100.7

表 1-12-1 高浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	2.010	2.002	2.001	2.002	2.011	2.001	2.0046	2.00	100.2
	2	2.022	2.018	2.024	2.018	2.024	2.025	2.0219	2.00	101.1
	3	1.985	1.874	1.793	1.896	1.969	1.836	1.8922	2.00	94.6
	4	2.031	2.042	2.047	2.056	2.035	2.059	2.0450	2.00	102.3
	5	2.002	2.003	2.002	2.002	2.005	2.003	2.0030	2.00	100.1
	6	1.953	1.942	1.938	1.946	1.976	1.956	1.9518	2.00	97.6

注: \bar{x}_i 平均值(mg/L); μ 加标量(mg/L); Pi 回收率(%)。

表 1-12-2 高浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	9.934	9.940	10.115	10.126	10.062	10.047	10.0374	10.00	100.4
	2	10.157	10.039	9.950	10.157	10.132	10.046	10.0801	10.00	100.8
	3	9.753	9.732	9.774	9.691	9.946	10.137	9.8602	10.00	98.6
	4	9.823	9.865	9.792	9.874	9.752	9.894	9.8333	10.00	98.3
	5	10.005	10.013	10.012	9.996	9.999	9.999	10.0041	10.00	100.0
	6	10.045	10.038	10.069	10.065	10.043	10.056	10.0529	10.00	100.5

表 1-12-3 高浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	5.067	5.066	5.069	5.065	5.071	5.072	5.0683	5.00	101.4
	2	5.029	4.924	4.934	5.020	4.932	4.935	4.9622	5.00	99.2
	3	4.871	4.796	4.834	4.921	5.006	4.857	4.8808	5.00	97.6
	4	4.793	4.83	4.804	4.815	4.75	4.804	4.7993	5.00	96.0
	5	5.003	5.006	5.001	5.004	5.006	5.002	5.0037	5.00	100.1
	6	5.070	5.071	5.047	5.069	5.053	5.032	5.0570	5.00	101.1

表 1-12-4 高浓度空白加标准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	10.138	10.138	10.224	10.230	10.204	10.198	10.1886	10.00	101.9
	2	10.026	10.037	10.049	9.905	9.865	9.854	9.9559	10.00	99.6
	3	9.875	9.764	9.781	9.734	9.719	9.649	9.7294	10.00	97.3
	4	10.17	10.47	10.29	10.23	10.07	10.33	10.2600	10.00	102.6
	5	9.997	9.999	10.012	10.011	10.002	10.011	10.0054	10.00	100.1
	6	10.046	10.038	10.041	10.038	10.066	10.073	10.0502	10.00	100.5

表 1-12-5 高浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Ca ²⁺	1	10.193	10.202	10.306	10.328	10.298	10.306	10.2723	10.00	102.7
	2	9.965	10.034	9.944	9.971	9.978	9.988	9.9799	10.00	99.8
	3	10.317	10.056	10.132	10.319	9.984	10.041	10.1415	10.00	101.4
	4	10.23	10.41	10.03	9.986	9.935	10.08	10.1118	10.00	101.1
	5	10.014	10.001	10.020	9.999	10.003	9.998	10.0059	10.00	100.1
	6	10.043	10.058	10.062	10.063	10.067	10.096	10.0650	10.00	100.6

表 1-12-6 高浓度空白加标准准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Mg ²⁺	1	10.009	10.010	10.016	10.018	10.018	10.019	10.0151	10.00	100.2
	2	10.052	9.990	10.017	10.040	9.977	9.966	10.0069	10.00	100.1
	3	10.019	10.034	9.893	9.979	10.297	10.023	10.0408	10.00	101.4
	4	10.13	10.2	10.04	10.24	10.08	9.829	10.0865	10.00	101.1
	5	10.012	9.996	10.003	9.998	9.999	10.013	10.0034	10.00	100.1
	6	10.051	10.054	10.039	10.087	10.043	10.038	10.0521	10.00	100.6

1.6 水质实际加标样品准确度测试结果

对水质两种加标样品（地表水、地下水）的准确度测试结果。见表 1-13-1~1-13-6 水质加标样品（地表水）准确度测试结果汇总表，表 1-14-1~1-14-6 水质加标样品（地下水）准确度测试结果汇总表。

表 1-13-1 水质（地表水）加标样品准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Li ⁺	1	x	0	0	0	0	0	0	0.10	90.8
		y	0.094	0.090	0.093	0.094	0.086	0.088		
	2	x	0	0	0	0	0	0	0.10	93.6
		y	0.095	0.094	0.091	0.099	0.091	0.093		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0.10	88.8
		y	0.086	0.090	0.090	0.088	0.087	0.092		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0.10	94.4
		y	0.095	0.093	0.097	0.093	0.098	0.091		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0.10	92.1
		y	0.093	0.092	0.091	0.091	0.094	0.091		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0.10	86.2
		y	0.087	0.086	0.088	0.083	0.088	0.086		

注: X 或 y 分别为样品或加标样品, \bar{x}_i 或 \bar{y}_i 为平均值(mg/L); μ 为加标量(mg/L);

Pi% 为加标回收率(%)。

表 1-13-2 水质（地表水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Na ⁺	1	x	25.100	25.010	24.510	22.520	22.570	24.551	24.044	10.00	98.4
		y	35.100	35.060	32.990	32.060	32.570	35.495	33.879		
	2	x	20.590	22.100	22.620	20.960	21.550	22.550	21.728	10.00	88.5
		y	29.910	31.100	30.090	29.410	31.940	31.010	30.577		
	3	x	25.090	25.460	24.010	24.340	26.140	25.830	25.145	10.00	96.0
		y	34.520	36.100	35.060	32.450	35.240	35.110	34.747		
	4	x	25.010	24.110	24.390	24.510	26.790	23.800	24.768	10.00	85.5
		y	34.870	34.210	30.410	34.990	34.910	30.540	33.322		
	5	x	24.070	24.190	25.430	23.100	22.520	22.910	23.703	10.00	91.3
		y	33.200	32.510	33.190	32.550	32.060	33.510	32.837		
	6	x	24.830	24.540	26.720	23.940	24.160	22.570	24.460	10.00	79.1
		y	30.900	30.070	34.930	33.110	34.660	30.570	32.373		

表 1-13-3 水质（地表水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
NH ₄ ⁺	1	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	92.3
		y	2.258	2.227	2.378	2.365	2.370	2.246	2.307		
	2	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	87.1
		y	2.127	2.258	2.141	2.090	2.221	2.236	2.179		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	91.1
		y	2.242	2.346	2.227	2.279	2.254	2.322	2.278		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	93.7
		y	2.312	2.412	2.302	2.378	2.341	2.310	2.343		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	94.7
		y	2.331	2.346	2.390	2.381	2.365	2.391	2.367		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	85.9
		y	2.128	2.199	2.151	2.099	2.139	2.170	2.148		

表 1-13-4 水质（地表水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%	
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
K ⁺	1	x	1.348	1.271	1.346	1.503	1.254	1.330	1.342	7.50	85.1	
		y	7.609	7.995	7.402	8.112	8.109	7.103	7.722			
	2	x	1.290	1.348	1.445	1.192	1.361	1.330	1.328	7.50	95.0	
		y	8.812	8.609	8.052	8.431	8.290	8.507	8.450			
	3	x	1.295	1.203	1.271	1.307	1.352	1.295	1.287	7.50	91.4	
		y	8.421	8.607	7.995	7.528	8.093	8.204	8.141			
	4	x	1.274	1.293	1.200	1.346	1.512	1.433	1.343	7.50	75.8	
		y	6.340	6.931	7.606	6.402	7.551	7.338	7.028			
	5	x	1.520	1.633	1.388	1.429	1.503	1.551	1.504	7.50	92.3	
		y	8.341	9.007	8.310	8.937	8.112	7.861	8.428			
			x	1.363	1.297	1.350	1.422	1.339	1.254	1.338	7.50	87.8

		y	7.201	8.001	8.296	7.998	7.936	8.109	7.924		
--	--	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--	--

表 1-13-5 水质（地表水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Ca ²⁺	1	x	36.318	35.967	36.257	35.870	35.126	36.817	36.059	20.00	100.4
		y	56.012	56.236	55.654	57.021	55.985	55.922	56.138		
	2	x	37.814	36.318	36.480	36.518	36.367	37.516	36.836	20.00	104.2
		y	57.654	58.012	57.684	58.102	57.632	57.017	57.684		
	3	x	37.042	36.082	35.967	37.465	37.123	36.288	36.661	20.00	98.8
		y	56.459	56.985	56.236	56.688	56.126	56.023	56.419		
	4	x	35.524	35.066	34.436	36.257	35.841	36.013	35.523	20.00	103.6
		y	56.024	55.231	57.687	55.654	56.023	56.892	56.252		
	5	x	36.935	35.356	36.455	36.235	35.870	36.887	36.290	20.00	102.1
		y	56.987	56.026	56.214	56.513	57.021	57.456	56.703		
	6	x	34.153	35.303	34.422	35.246	35.127	34.126	34.729	20.00	111.1
		y	57.237	56.215	57.327	57.259	57.655	55.985	56.946		

表 1-13-6 水质（地表水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Mg ²⁺	1	x	20.330	20.940	20.840	21.040	21.040	22.360	21.092	10.00	93.1
		y	31.110	30.310	30.110	30.410	30.410	30.040	30.398		
	2	x	24.360	24.330	27.190	25.400	26.340	24.910	25.422	10.00	83.6
		y	33.910	33.110	34.150	34.200	33.790	33.520	33.780		
	3	x	30.560	31.370	30.940	28.190	26.510	26.990	29.093	10.00	89.8
		y	40.090	39.500	40.310	36.110	36.330	36.080	38.070		
	4	x	30.990	28.570	28.100	30.840	30.290	31.770	28.093	10.00	93.5
		y	38.060	38.920	40.530	39.110	39.970	40.050	39.440		
	5	x	26.290	26.730	24.190	26.480	23.040	25.000	25.288	10.00	92.2
		y	37.110	33.900	33.440	34.010	34.410	34.150	34.503		
	6	x	25.400	26.460	26.360	26.340	26.840	23.040	25.740	10.00	113.0
		y	34.200	35.670	40.040	35.790	39.110	37.410	37.037		

表 1-14-1 水质（地下水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%	
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
Li ⁺	1	x	0	0	0	0	0	0	0.000	0.10	91.6	
		y	0.093	0.093	0.093	0.092	0.089	0.091	0.092			
	2	x	0	0	0	0	0	0	0.000	0.10	93.1	
		y	0.095	0.093	0.093	0.091	0.094	0.094	0.093			
	3	x	0	0	0	0	0	0	0.000	0.10	95.3	
		y	0.095	0.095	0.096	0.099	0.095	0.094	0.095			
	4	x	0	0	0	0	0	0	0.000	0.10	93.4	
		y	0.093	0.093	0.095	0.094	0.093	0.094	0.093			
			x	0	0	0	0	0	0	0.000	0.10	89.6

		y	0.087	0.091	0.091	0.091	0.089	0.089	0.090		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0.000	0.10	90.6
		y	0.090	0.092	0.091	0.089	0.091	0.091	0.091		

注: X 或 y 分别为样品或加标样品, \bar{x}_i 或 \bar{y}_i 为平均值(mg/L); μ 为加标量(mg/L);

Pi% 为加标回收率(%)。

表 1-14-2 水质(地下水)加标样品准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Na ⁺	1	x	6.112	6.103	6.146	6.126	6.071	5.989	6.091	5.00	99.9
		y	11.036	11.125	11.024	11.164	11.033	11.124	11.084		
	2	x	6.126	6.103	5.835	6.115	6.024	6.181	6.064	5.00	108.5
		y	11.564	11.625	11.625	10.998	11.555	11.552	11.487		
	3	x	6.183	6.135	6.112	6.103	6.023	5.991	6.091	5.00	109.3
		y	11.457	11.655	11.536	11.565	11.555	11.565	11.555		
	4	x	6.245	6.208	5.999	6.140	6.073	5.989	6.109	5.00	103.5
		y	11.325	11.246	11.320	11.025	11.465	11.325	11.285		
	5	x	6.060	6.025	5.919	6.142	6.071	5.997	6.035	5.00	101.1
		y	11.023	11.099	11.164	11.125	11.033	11.112	11.093		
	6	x	6.003	6.026	5.966	6.040	6.071	5.989	6.016	5.00	99.4
		y	10.878	11.024	10.854	11.010	11.032	11.124	10.987		

表 1-14-3 水质(地下水)加标样品准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
NH ₄ ⁺	1	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	91.5
		y	2.325	2.317	2.246	2.325	2.278	2.231	2.287		
	2	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	92.4
		y	2.325	2.317	2.316	2.295	2.299	2.308	2.310		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	91.3
		y	2.257	2.215	2.325	2.302	2.288	2.306	2.282		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0.000	2.50	90.7
		y	2.199	2.265	2.290	2.231	2.315	2.303	2.267		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0.000	2.50	87.0
		y	2.090	2.113	2.210	2.159	2.278	2.205	2.176		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0.000	2.50	91.4
		y	2.236	2.313	2.310	2.259	2.354	2.231	2.284		

表 1-14-4 水质(地下水)加标样品准确度测定结果 单位: mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
	1	x	0	0	0	0	0	0	0	2.50	91.7
		y	2.457	2.357	2.265	2.453	2.102	2.116	2.291		
			x	0	0	0	0	0	0	2.50	97.4

K ⁺	3	y	2.453	2.357	2.541	2.357	2.479	2.422	2.435	2.50	88.9	
		x	0	0	0	0	0	0	0			
	4	y	2.290	2.236	2.257	2.159	2.255	2.146	2.224	2.50	87.4	
		x	0	0	0	0	0	0	0.000			
	5	y	2.234	2.237	2.216	2.201	2.157	2.059	2.184	2.50	84.6	
		x	0	0	0	0	0	0	0.000			
	6	y	2.235	2.155	2.016	2.099	2.102	2.086	2.115	2.50	89.2	
		x	0	0	0	0	0	0	0.000			
	表 1-14-5 水质（地下水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L											

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%	
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
Ca ²⁺	1	x	15.879	16.135	16.055	16.106	16.038	16.178	16.065	10.00	86.9
		y	24.569	25.012	24.988	24.570	25.013	24.357	24.752		
	2	x	16.306	16.135	15.980	15.694	16.223	16.305	16.107	10.00	89.0
		y	24.570	25.012	25.326	25.032	25.090	25.037	25.011		
	3	x	16.145	16.134	15.879	15.899	16.023	16.133	16.036	10.00	87.0
		y	24.999	24.570	24.569	24.579	24.695	25.024	24.739		
	4	x	16.362	16.315	15.980	16.060	16.244	16.313	16.212	10.00	88.3
		y	25.012	25.037	25.037	25.124	25.042	25.012	25.044		
	5	x	16.177	16.158	15.670	15.795	16.038	16.134	15.995	10.00	90.1
		y	24.870	25.013	24.898	25.024	25.013	25.231	25.008		
	6	x	15.361	16.315	16.800	16.130	16.324	16.378	16.218	10.00	85.2
		y	24.566	24.895	24.532	25.024	24.570	24.857	24.741		

表 1-14-6 水质（地下水）加标样品准确度测定结果 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i 或 \bar{y}_i	μ	Pi%	
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
Mg ²⁺	1	x	6.057	6.007	5.942	5.961	5.875	5.892	5.956	5.00	85.8
		y	10.224	10.206	10.256	10.290	10.257	10.236	10.245		
	2	x	5.961	6.007	5.901	5.808	5.705	5.922	5.884	5.00	87.4
		y	10.290	10.206	10.346	10.201	10.270	10.199	10.252		
	3	x	5.966	5.962	6.057	5.898	5.885	5.912	5.947	5.00	89.8
		y	10.565	10.457	10.424	10.370	10.426	10.389	10.438		
	4	x	5.894	5.925	5.897	6.094	5.945	5.969	5.954	5.00	89.9
		y	10.564	10.270	10.523	10.424	10.499	10.412	10.449		
	5	x	5.914	5.954	5.757	5.878	5.875	5.982	5.894	5.00	87.2
		y	10.326	10.240	10.259	10.224	10.257	10.210	10.253		
	6	x	6.024	5.876	5.977	5.881	5.875	5.892	5.921	5.00	85.3
		y	10.198	10.237	10.137	10.189	10.166	10.196	10.187		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对 6 种阳离子的检出限和测定下限测定结果，见表 2-1-1~2-1-6。

表 2-1-1 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (Li ⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	2.2	9.0
2	0.6	2.3
3	2.2	8.6
4	0.2	0.9
5	1.2	4.7
6	2.2	8.8
最大值	2.2	9.0

表 2-1-2 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (Na ⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	10.8	43.3
2	9.3	37.1
3	3.2	12.7
4	0.6	2.6
5	4.7	18.8
6	7.0	28.1
最大值	10.8	43.3

表 2-1-3 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (NH ₄ ⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	6.0	24.1
2	5.9	23.8
3	10.6	42.0
4	7.3	29.1
5	11.3	45.5
6	7.5	29.9
最大值	11.3	45.5

表 2-1-4 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (K ⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	10.7	42.8
2	8.9	35.5
3	6.2	24.7

4	2.5	10.1
5	11.4	45.6
6	8.8	35.4
最大值	11.4	45.6

表 2-1-5 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (Ca ²⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	21.9	87.5
2	9.7	38.7
3	8.9	35.6
4	6.9	27.8
5	16.7	66.9
6	16.8	67.1
最大值	21.9	87.5

表 2-1-6 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (Mg ²⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	1.8	7.2
2	7.2	28.8
3	8.4	33.6
4	0.8	3.3
5	11.4	45.7
6	8.2	32.8
最大值	11.4	45.7

小结：取6家方法验证实验室最大值作为本方法的检出限和测定下限，水质阳离子的方法检出限在2.2~21.9μg/L 之间，达到本标准预期拟定值要求。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 空白加标水样精密度测试结果

空白加标水样精密度测试结果汇总表见表2-2-1~2-2-6。

表2-2-1 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Li⁺)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.021	0.0004	2.0	0.043	0.0016	3.7	0.062	0.0023	3.6
2	0.023	0.0003	1.3	0.042	0.0002	0.5	0.067	0.0008	1.3

3	0.019	0.0012	6.1	0.040	0.0019	4.7	0.059	0.0019	3.3
4	0.019	0.0009	4.5	0.039	0.0016	4.0	0.060	0.0007	1.2
5	0.021	0.0012	5.8	0.042	0.0021	4.9	0.063	0.0020	3.1
6	0.018	0.0006	3.3	0.038	0.0003	0.8	0.063	0.0012	1.9
\bar{x}	0.020			0.041			0.062		
S'	0.0018			0.0020			0.0028		
RSD'	9.1			4.8			4.5		
重复性限 r	0.0024			0.0042			0.0045		
再现性限 R	0.0056			0.0067			0.0089		

注： \bar{x}_i 为平均值(mg/L)； S_i 为标准偏差(mg/L)； RSD_i 为相对标准偏差(%)；
 r 为重复性限(mg/L)； R 为再现性限(mg/L)。

表 2-2-2 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Na⁺)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.247	0.0095	3.8	0.278	0.0091	3.3	0.357	0.0026	0.7
2	0.241	0.0026	1.1	0.269	0.0014	0.5	0.349	0.0103	2.9
3	0.241	0.0026	1.1	0.271	0.0043	1.6	0.352	0.0070	2.0
4	0.248	0.0043	1.7	0.286	0.0139	4.9	0.336	0.0050	1.5
5	0.240	0.0011	0.5	0.277	0.0018	0.7	0.356	0.0020	0.6
6	0.244	0.0018	0.7	0.279	0.0096	3.4	0.359	0.0045	1.3
\bar{x}	0.244			0.277			0.352		
S'	0.0034			0.0061			0.0084		
RSD'	1.4			2.2			2.4		
重复性限 r	0.0129			0.0226			0.0166		
再现性限 R	0.0151			0.0268			0.0280		

表 2-2-3 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (NH₄⁺)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.123	0.0039	3.2	0.186	0.0040	2.1	0.259	0.0046	1.8
2	0.121	0.0031	2.6	0.187	0.0068	3.6	0.256	0.0094	3.7
3	0.123	0.0026	2.1	0.188	0.0044	2.3	0.251	0.0059	2.3
4	0.124	0.0051	4.1	0.193	0.0050	2.6	0.280	0.0058	2.1
5	0.121	0.0010	0.8	0.177	0.0097	5.5	0.268	0.0015	0.6
6	0.122	0.0007	0.6	0.186	0.0008	0.5	0.252	0.0023	0.9
\bar{x}	0.122			0.186			0.261		
S'	0.0012			0.0052			0.0111		
RSD'	1.0			2.8			4.3		
重复性限 r	0.0088			0.0162			0.0156		
再现性限 R	0.0087			0.0208			0.0343		

表 2-2-4 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (K⁺)

实验室号	浓度（低浓度）			浓度（中浓度）			浓度（高浓度）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.128	0.0008	0.6	0.244	0.0025	1.0	0.484	0.0039	0.8
2	0.127	0.0032	2.5	0.241	0.0017	0.7	0.479	0.011	2.3
3	0.123	0.0031	2.5	0.240	0.0037	1.5	0.480	0.0044	0.9
4	0.122	0.0035	2.8	0.219	0.0051	2.3	0.504	0.0117	2.3
5	0.121	0.0008	0.7	0.244	0.0025	1.0	0.483	0.0023	0.5
6	0.124	0.0022	1.7	0.246	0.0017	0.7	0.510	0.0022	0.4
\bar{x}	0.124			0.239			0.490		
S'	0.0028			0.0100			0.0134		
RSD'	2.2			4.2			2.7		
重复性限 r	0.0071			0.0087			0.0199		
再现性限 R	0.0101			0.0292			0.0418		

表 2-2-5 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Ca²⁺)

实验室号	浓度（低浓度）			浓度（中浓度）			浓度（高浓度）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.569	0.0150	2.6	0.973	0.0104	1.1	1.484	0.0113	0.8
2	0.540	0.0194	3.6	0.960	0.0218	2.3	1.481	0.0096	0.6
3	0.569	0.0061	1.1	0.975	0.0059	0.6	1.486	0.0065	0.4
4	0.532	0.0152	2.9	0.911	0.0443	4.9	1.476	0.0275	1.9
5	0.567	0.0025	0.4	0.973	0.0022	0.2	1.484	0.0023	0.2
6	0.556	0.0033	0.6	1.012	0.0016	0.2	1.518	0.0059	0.4
\bar{x}	0.556			0.967			1.488		
S'	0.0161			0.0327			0.0150		
RSD'	2.9			3.4			1.0		
重复性限 r	0.0340			0.0582			0.0372		
再现性限 R	0.0547			0.1058			0.0541		

表 2-2-6 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Mg²⁺)

实验室号	浓度（低浓度）			浓度（中浓度）			浓度（高浓度）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.216	0.0011	0.5	0.314	0.0011	0.3	0.626	0.0018	0.3
2	0.192	0.0085	4.4	0.291	0.0073	2.5	0.609	0.0053	0.9
3	0.207	0.0030	1.5	0.311	0.0041	1.3	0.632	0.0090	1.4
4	0.215	0.0072	3.3	0.327	0.0131	4.0	0.635	0.0242	3.8
5	0.209	0.0007	0.3	0.313	0.0022	0.7	0.624	0.0017	0.3
6	0.207	0.0022	1.0	0.314	0.0029	0.9	0.621	0.0037	0.6
\bar{x}	0.208			0.312			0.625		
S'	0.0086			0.0116			0.0092		
RSD'	4.1			3.7			1.5		
重复性限 r	0.0135			0.0183			0.0306		
再现性限 R	0.0271			0.0366			0.0379		

2.2.2 实际加标水样准确度

实际加标水质样品准确度测试结果汇总结果，见表2-3-1~2-3-6。

表 2-3-1 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Li⁺)

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.091	0.0033	3.6	0.092	0.0014	1.5
2	0.094	0.0027	2.9	0.093	0.0011	1.2
3	0.089	0.0024	2.7	0.095	0.0018	1.9
4	0.094	0.0026	2.8	0.093	0.0008	0.8
5	0.092	0.0012	1.3	0.090	0.0017	1.9
6	0.086	0.0021	2.4	0.091	0.0010	1.1
\bar{x}	0.091			0.092		
S'	0.0031			0.0018		
RSD'	3.4			1.9		
重复性限 r	0.0069			0.0038		
再现性限 R	0.0107			0.0060		

注: \bar{x}_i 为平均值(mg/L); S_i 为标准偏差(mg/L); RSD_i 为相对标准偏差(%); r 为重复性限(mg/L); R 为再现性限(mg/L)。

表 2-3-2 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Na⁺)

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	33.879	1.5040	4.4	11.084	0.0604	0.5
2	30.577	0.9341	3.1	11.487	0.2415	2.1
3	34.747	1.2354	3.6	11.555	0.0635	0.5
4	33.322	2.2230	6.7	11.285	0.1456	1.3
5	32.837	0.5481	1.7	11.093	0.0548	0.5
6	32.373	2.1464	6.6	10.987	0.1021	0.9
\bar{x}	32.956			11.249		
S'	1.4288			0.2331		
RSD'	4.3			2.1		
重复性限 r	4.3543			0.3626		
再现性限 R	5.6396			0.7319		

表 2-3-3 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (NH₄⁺)

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	2.307	0.0709	3.1	2.287	0.0415	1.8

2	2.179	0.0684	3.1	2.310	0.0112	0.5
3	2.278	0.0469	2.1	2.282	0.0398	1.7
4	2.343	0.0442	1.9	2.267	0.0447	2.0
5	2.367	0.0246	1.0	2.176	0.0697	3.2
6	2.148	0.0346	1.6	2.284	0.0493	2.2
\bar{x}	2.270			2.268		
S'	0.0887			0.0470		
RSD'	3.9			2.1		
重复性限 r	0.1431			0.1289		
再现性限 R	0.2806			0.1765		

表 2-3-4 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (K^+)

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	7.722	0.4183	5.4	2.291	0.1581	6.9
2	8.450	0.2623	3.1	2.435	0.0719	3.0
3	8.141	0.3739	4.6	2.224	0.0580	2.6
4	7.028	0.5618	8.0	2.184	0.0677	3.1
5	8.428	0.4554	5.4	2.115	0.0738	3.5
6	7.924	0.3760	4.7	2.230	0.0622	2.8
\bar{x}	7.949			2.247		
S'	0.5325			0.1091		
RSD'	6.7			4.9		
重复性限 r	1.1702			0.2489		
再现性限 R	1.8341			0.3807		

表 2-3-5 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Ca^{2+})

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	56.138	0.4712	0.8	24.752	0.2877	1.2
2	57.684	0.3825	0.7	25.011	0.2454	1.0
3	56.419	0.3660	0.6	24.739	0.2164	0.9
4	56.252	0.8915	1.6	25.044	0.0412	0.2
5	56.703	0.5448	1.0	25.008	0.1274	0.5
6	56.946	0.6765	1.2	24.741	0.2101	0.8
\bar{x}	56.690			24.883		
S'	0.5699			0.1523		

RSD'	1.0	0.6
重复性限 r	1.6373	0.5737
再现性限 R	2.1863	0.6754

表 2-3-6 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Mg^{2+})

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	30.398	0.3811	1.3	10.245	0.0295	0.3
2	33.780	0.4115	1.2	10.252	0.0602	0.6
3	38.070	2.0963	5.5	10.438	0.0690	0.7
4	39.440	0.9083	2.3	10.449	0.1052	1.0
5	34.503	1.3165	3.8	10.253	0.0405	0.4
6	37.037	2.2328	6.0	10.187	0.0335	0.3
\bar{x}	35.538			10.304		
S'	3.3005			0.1109		
RSD'	9.3			1.1		
重复性限 r	4.0013			0.1737		
再现性限 R	9.9369			0.3486		

小结:

对空白和基体加标样品精密度测试结果显示, 6个验证实验室的方法精密度达到预期拟定值要求, 空白和基体加标样品相对标准偏差均 $\leq 9\%$ 。

6个验证实验室对浓度为0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/L空白加标样品测定结果: 实验室内相对标准偏差分别为0.3~6.1%、0.2~5.5%、0.2~3.8%; 实验室间相对标准偏差分别为1.0~9.1%、2.2~4.8%、1.0~4.5%; 重复性限 (r) 范围为0.00247~0.0340 mg/L、0.0042~0.0582 mg/L、0.0045~0.0372 mg/L; 再现性限 (R) 范围为0.0056~0.0547 mg/L、0.0067~0.1058mg/L、0.0089~0.0541mg/L。

6个验证实验室对加标浓度为0.1~20.0mg/L的实际水质样品的测定结果: 实验室内相对标准偏差分别为0.6~8.0%和 0.2~6.9%; 实验室间相对标准偏差分别为1.0~9.3%和0.6~4.9%; 重复性限 (r) 范围为0.0069~4.3543mg/L和0.0038~0.5737mg/L; 再现性限 (R) 范围为0.0107~9.9369 mg/L和0.0060~0.7319mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 空白加标样品准确度测试结果

6个实验室对空白样品加标的准确度测试结果见表2-4-1~2-4-6。

表 2-4-1 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Li⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	100.2	100.8	100.2
2	101.0	99.1	101.1
3	99.0	99.7	94.6
4	103.7	99.3	102.3
5	101.9	100.2	100.1
6	98.4	97.4	97.6
\bar{P}	100.7	99.4	99.3
$S_{\bar{P}}$	1.95	1.17	2.78

表 2-4-2 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Na⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	100.1	102.0	100.4
2	98.9	100.9	100.8
3	99.9	99.8	98.6
4	103.5	95.9	98.3
5	102.4	100.1	100.0
6	106.4	100.5	100.5
\bar{P}	101.9	99.9	99.8
$S_{\bar{P}}$	2.80	2.09	1.06

表 2-4-3 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (NH₄⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	103.4	99.6	101.4
2	101.1	101.0	99.2
3	99.9	98.6	97.6
4	103.3	95.0	96.0
5	100.3	100.1	100.1
6	102.0	101.4	101.1
\bar{P}	101.9	99.9	99.8
$S_{\bar{P}}$	2.80	2.09	1.06

表 2-4-4 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (K⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	98.6	104.0	101.9
2	99.8	100.3	99.6
3	100.1	98.7	97.3
4	95.3	95.3	102.6

5	100.1	99.9	100.1
6	100.6	100.3	100.5
\bar{P}	99.1	99.8	100.3
$S_{\bar{P}}$	1.97	2.81	1.87

表 2-4-5 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Ca²⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	100.4	101.1	102.7
2	98.9	100.8	99.8
3	99.9	96.4	101.4
4	102.3	101.2	101.1
5	100.2	99.9	100.1
6	102.1	100.7	100.6
\bar{P}	100.6	100.0	101.0
$S_{\bar{P}}$	1.32	1.83	1.04

表 2-4-6 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Mg²⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)	实际加的准确 对实际 样的准 试结 果, 见
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	
1	102.2	100.1	100.2	表
2	99.6	99.3	100.1	
3	99.9	96.4	101.4	
4	102.3	101.2	101.1	
5	100.2	99.9	100.1	
6	102.1	100.7	100.6	
\bar{P}	101.1	99.6	100.6	
$S_{\bar{P}}$	1.28	1.70	0.56	

2-5-1~2-5-6。

表2-5-1 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Li⁺)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	P_i (%)	P_i (%)
1	90.8	91.6
2	93.6	93.1
3	88.8	95.3
4	94.4	93.4
5	92.1	89.6
6	86.2	90.6
\bar{P}	91.0	92.3

$S_{\bar{P}}$	3.08	2.07
---------------	------	------

表2-5-2 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Na⁺)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	P_i (%)	P_i (%)
1	98.4	99.9
2	88.5	108.5
3	96.0	109.3
4	85.5	103.5
5	91.3	101.1
6	79.1	99.4
\bar{P}	89.8	103.6
$S_{\bar{P}}$	7.06	4.34

表 2-5-3 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (NH₄⁺)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	P_i (%)	P_i (%)
1	92.3	91.5
2	87.1	92.4
3	91.1	91.3
4	93.7	90.7
5	94.7	87.0
6	85.9	91.4
\bar{P}	90.8	90.7
$S_{\bar{P}}$	3.57	1.90

表 2-5-4 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (K⁺)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	P_i (%)	P_i (%)
1	85.1	91.7
2	95.0	97.4
3	91.4	88.9
4	75.8	87.4
5	92.3	84.6
6	87.8	89.2
\bar{P}	87.9	89.9
$S_{\bar{P}}$	6.87	4.37

表 2-5-5 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Ca²⁺)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
------	----------	----------

	P_i (%)	P_i (%)
1	100.4	86.9
2	104.2	89.0
3	98.8	87.0
4	103.6	88.3
5	102.1	90.1
6	111.1	85.2
\bar{P}	103.4	87.8
$S_{\bar{P}}$	4.29	1.74

表 2-5-6 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Mg^{2+})

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	P_i (%)	P_i (%)
1	93.1	85.8
2	83.6	87.4
3	89.8	89.8
4	93.5	89.9
5	92.2	87.2
6	104.6	85.3
\bar{P}	92.8	87.6
$S_{\bar{P}}$	6.84	1.94

小结

6 个验证实验室的方法准确度测定结果达到预期拟定值要求。

对空白加标浓度为 0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/L 的样品进行了回收率测定，其平均加标回收率分别为：99.1~101.9%，99.4~100.0%，99.3~101.0。

对加标浓度为 0.1~20.0mg/L 的地表水和地下水样品进行了加标回收率的测定，其平均加标回收率分别为：75.8~111.1%和 84.6~109.3%。

3 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限：取 6 个验证实验室中的最大测定值，做为本方法的检出限和测定下限。水质阳离子的方法检出限在 2.2~21.9 μ g/L 之间，达到预期拟定要求。

(2) 方法精密度：6 个验证实验室的方法精密度测定结果达到预期拟定要求，空白和基体加标样品相对标准偏差均 \leq 9%。

(3) 方法准确度：6 个验证实验室的方法准确度结果达到预期拟定要求。空白加标回收率在 98~102%之间，基体加标回收率在 75~112%之间。