

附件 5

《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》  
(征求意见稿)

编制说明

《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》编制组  
二〇一四年四月

项目名称：水质 无机阴离子的测定 离子色谱法（修订HJ/T84-2001）

项目统一编号：957

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、李 睿、丁永福、丁海霞、宋俊密、  
杨 帆、李利平、王晓香

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

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
<b>2</b>	<b>标准制修订的必要性分析</b> .....	2
2.1	被测对象的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在问题.....	3
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b> .....	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2	国内相关分析方法研究状况.....	5
<b>4</b>	<b>标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的技术路线.....	6
4.3	对原标准的修订内容.....	7
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b> .....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	10
5.3	试剂和材料.....	10
5.4	仪器和设备.....	10
5.5	样品.....	10
5.6	分析步骤.....	11
5.7	结果计算与表示.....	12
5.8	检出限和测定下限.....	12
5.9	精密度和准确度.....	13
5.10	质量保证与质量控制.....	17
<b>6</b>	<b>方法验证</b> .....	17
6.1	方法验证方案.....	17
6.2	方法验证过程.....	18
6.3	方法验证报告.....	18
<b>7</b>	<b>与开题报告的差异说明</b> .....	18
<b>8</b>	<b>参考文献</b> .....	19
附一	《方法验证报告》.....	20

# 《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》

## 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<sup>[1]</sup>，《水质 硝酸盐氮的测定 离子色谱、连续流动分析和流动注入分析法》和《水质 亚硝酸盐氮的测定 离子色谱、连续流动分析和流动注入分析法》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。后在开题论证会上将以上两项标准合并，改为对《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（HJ/T84-2001）标准的修订。

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；原项目统一编号：957 和 958。

#### 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。编制组还委托中国科学院兰州查新咨询中心进行了查新和检索。在之后的标准方法研究中，编制组先后开展了对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《水质 硝酸盐氮的测定 离子色谱、连续流动分析和流动注入分析法》和《水质 亚硝酸盐氮的测定 离子色谱、连续流动分析和流动注入分析法》二个标准的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开题论证会，会上论证委员会认为：用连续流动分析和流动注入分析法对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮分析的原两项标准，在技术上不具备优势，国内环境监测机构尚未普遍配备相应的分析设备。目前开展此项工作的条件尚未成熟，建议暂不制定分析方法标准。采用离子色谱法分析硝酸盐氮和亚硝酸盐氮具有较好的优势和基础；《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（HJ/T84-2001）规定了水质六种离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定方法，但实施时间较长，根据当前环境监测技术发展状况，其技术性能指标有待提高，因此建议将修订 HJ/T84-2001 作为该项目的内容。同时要求编制组：在对 HJ/T84-2001 的实施情况进行调研的基础上，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。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

2009年3月~2010年5月，编制组完成了标准修订的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实验室进行了本方法的验证工作。

（5）编写标准修订的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 无机阴离子的测定 离子色谱法》标准修订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

在天然水体中有  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等阴离子。当它们在水体中超过一定浓度时，就会对人体产生一定的毒害作用或潜在影响，同时也会对环境造成危害。例如： $F^-$  对许多生物都具有明显毒性，当水中含氟量高于  $4\text{ mg/L}$  时，会使人骨骼变形，引起或导致氟骨症和损害肾脏等；当水中  $Cl^-$  含量过高时，会损害金属管道和构筑物，并妨碍植物生长； $NO_3^-$  广泛存在于食品和饮用水中，当过量摄取  $NO_3^-$  时会带来心脏等问题，尤其是对新生儿产生健康危害； $NO_2^-$  是一种致癌物质，过量吸收  $NO_2^-$  会引起中毒，引发高铁血红蛋白症，使血液的载氧能力下降，同时它还能在人体内与次级胺结合形成亚硝胺，严重时可导致消化系统癌变；当饮用水中  $SO_4^{2-}$  含量超过  $750\text{ mg/L}$  时还会使人体致泻等等。

地表水和地下水中的硫酸盐，主要来自岩石土壤中矿物组分的风化和溶淋。硫酸盐在土壤中重金属污染迁移和转化过程起着至关重要的作用。天然水中几乎都含有硫酸盐，但含量相差很大，从几十  $\text{mg/L}$  至数千  $\text{mg/L}$ 。水中硫酸盐也可来自工业废水或生活污水。对人体而言，当硫酸盐大于  $750\text{ mg/L}$  时会有轻泻作用。当硫酸盐与镁结合时，其作用会被加强。水中硫酸盐高至  $1000\text{ mg/L}$  时，可抑制和减弱胃液分泌，胃液酸度下降，胃蛋白酶活力下降妨碍消化。

近年来，随着人们对健康关注的增加，饮用水安全问题已成为一个热门课题。人们不仅对饮用水中常见污染物的危害进行了深入研究，随着水处理技术的发展，人们开始对水处理过程中产生的各类消毒副产物问题给予更多的关注<sup>[2]</sup>。饮用水中氯化物含量在  $250\sim 500\text{ mg/L}$  时，对人体正常生理活动没有影响，当大于  $500\text{ mg/L}$  时对胃液分泌、水代谢有影响。天然水体中均含有的硝酸盐，其量高低不一。地面水硝酸盐含量多在  $2\text{ mg/L}$  以下，但高的可到  $20\text{ mg/L}$  左右。地下水则多在  $10\text{ mg/L}$  以下，个别浅井可高达  $100\text{ mg/L}$ 。许多地方硝酸盐很高的浅层地下水，往往也是氯化物、硫酸盐和总硬度很高的苦咸水。水中硝酸盐主要来自动物性污染物的分解，如人畜排泄物、生活污水。氮肥厂废水、施肥农田排出水等也是污染来源。硝酸盐可引起婴幼儿的正铁血红蛋白血症 (methemoglobinemia)。发病原因是硝酸盐在体内被还原为亚硝酸盐，进入血中的亚硝酸盐可氧化血红蛋白为正铁血红蛋白，后者不能向组织输氧，造成组织缺氧并可导致死亡。沿海地区的水体中，由于地面沉降海水入侵以及气候等因素，使沿海地区的地下水和地表水中除含有常规阴离子外，还

含有一定量的 Br<sup>-</sup>和较高浓度的 Cl<sup>-</sup>。因此，建立包括 Br<sup>-</sup> 在内同时检测多阴离子的标准分析方法，对了解地下水、地表水中各类无机阴离子的含量，了解由于臭氧消毒而产生的副产物溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐的产生量，都具有非常重要的意义。

## 2.2 相关标准和环保工作的需要

离子色谱（以下简称 IC）技术自问世以来，一直是分析化学领域发展最快的分析方法之一<sup>[3-4]</sup>。二十世纪八十年代离子色谱仅限于分析简单的无机阴离子。近几年来，由于离子色谱固定相的主要缺点——硅质填料对 pH 值的不稳定性以及高聚物离子交换填料对有机溶剂的不匹配性问题被克服，以及具有反相性质对有机溶剂可匹配的聚合物离子交换填料被引入。离子色谱应用出现了巨大的变化。现在离子色谱可以分析各种类型的离子型化合物，包括各式各样极性有机物的分析，以及含有大分子和有机溶剂的多种复杂样品。IC 技术被引入我国以来，已先后在石油、勘探、化工、医药、食品等行业中得到了广泛应用。但在环境保护领域，尤其是在环境监测分析方面，被做为标准分析方法的并不多。

我国环保部门在 2001 年制定了离子色谱分析水质无机阴离子的标准（HJ/T 84-2001）<sup>[5]</sup>。由于该标准实施时间较长，根据当前环境监测技术发展状况，其技术性能指标也亟待更新和提高。近几年随着离子色谱技术的发展，IC 法不但可以同时分析多种组分<sup>[6-7]</sup>，且样品的前处理方法更趋简单、用化学试剂更少、测定速度更快、准确度更好、灵敏度更高、又有很好的选择性等突出优点，因而也在许多行业得到了广泛应用。本标准使用 IC 技术，实现了一次进样可完成对水质样品（包括地表水、地下水、饮用水、大气降水、生活污水和工业废水）中 8 种阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的同时、快速分析。

## 2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在问题

原《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（HJ/T 84-2001）标准，自 2001 年 12 月 19 日由原国家环保总局发布，2002 年 4 月 1 日开始实施。根据当前环境监测技术及离子色谱技术的快速发展状况，有必要对原有标准中的技术性能和指标进行一些修订。用操作更简便、效率更高、检出限更低、一次性分析项目更多的新标准方法，来替代原有标准方法。

# 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

离子色谱技术在国际上做为一种比较成熟的分析方法，已被大多数环境科学工作者所认可。相应的离子色谱法检测无机阴离子标准方法数量也在不断增加。国际上目前针对环境水质无机阴离子分析的离子色谱标准方法，主要有国际标准化组织（ISO）、德国国家标准（DIN）、英国国家标准（BS）、欧洲标准（EN）、美国国家环保局标准（EPA）、法国标准方法协会标准（AFNOR）等。

### 3.1.1 其它国家、地区和国际标准化组织的分析标准

编制组检索到的有 ISO、BS、DIN、EPA 等颁布的离子色谱法分析水质阴离子标准：

(1) ISO 10304-1-2007 《水质 离子色谱法 第1部分: 溶解的氟化物、氯化物、亚硝酸盐、亚磷酸盐、溴化物、硝酸盐和硫酸离子的测定》

(2) DIN EN ISO 10304-1-2009 《水质 液相离子色谱法 测定溶解的阴离子 部分1: 溴化物, 氯化物, 氟化物, 硝酸, 磷酸和硫酸测定》

(3) BS EN ISO 10304-1-2009 《水质 溶解的阴离子的测定 液相色谱离子 1部分: 溴, 氯化物, 氟化物, 硝酸盐, 亚硝酸盐, 磷酸盐和硫酸盐的测定》

(4) BS EN ISO 10304-2-1997 《水质 在废水中 用液相离子色谱法测定 已溶解的阴离子. 第2部分: 溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐和硫酸的测定》

(5) ISO 10304-3-1997 《水质 用液相离子色谱法 测定已溶解的阴离子. 第3部分: 铬酸盐、碘化物、亚硫酸盐、硫氰酸盐和硫代硫酸酯的测定》

(6) BS EN ISO 10304-3-1997 《水质 液相离子色谱法 测定已溶解的阴离子. 第3部分: 铬酸盐、碘化物、亚硫酸盐、硫氰酸盐和硫代硫酸钠的测定》

(7) DIN EN ISO 10304-3-1997 《水质 液相离子色谱法 3部分: 对可溶铬酸盐, 碘化物, 亚硫酸盐, 硫氰酸盐和硫代硫酸盐 的测定》

(8) ISO 10304-4-1997 《水质 液相离子色谱法对非溶解阴离子的测定. 第4部分: 低污染水中氯酸盐, 氯化物, 亚氯酸盐的测定》

(9) DIN EN ISO 10304-4-1997 《水质 液相离子色谱法 4部分: 对低浓度 可溶氯酸盐, 氯化物和亚氯酸盐阴离子的测定》

(10) BS EN ISO 10304-4-2000 《水质-液相离子色谱法 4部分: 低浓度可溶阴离子 氯酸盐, 氯化物和亚氯酸盐的测定》

(11) EPA(METHOD) 300.0 (1993) 《离子色谱法 测定无机阴离子》

(12) ASTM D4327-11 《离子色谱法 对水样中阴离子的标准试验方法》

以上这些标准可分析的离子状况、适用范围、检出限或测定范围等内容汇总与表 3-1 中。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织的相关离子色谱分析阳离子标准

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 10304-1:2007	水质 液相离子色谱法 1 部分: 溶解的溴化物, 氯化物, 氟化物, 硝酸盐, 亚硝酸盐, 磷酸盐和硫酸盐阴离子测定	国际标准化组织	7	水质	溴化物和亚硝酸盐 $\geq 0.05\text{mg/L}$ 氯化物、氟化物、硝酸盐、正磷酸盐 $\geq 0.1\text{mg/L}$
BS EN ISO 10304-1-2009	Water quality —Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions Part 1:	英国标准			
DIN EN ISO 10304-1-2009	Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate	德国标准			
BS EN ISO 10304-2-1997	水质 在废水中 用液相离子色谱法测定 已溶解的阴离子. 第2部分: 溴化物、氯化物、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐的测定	英国标准	6	水质	溴化物 0.05~20mg/L 氯化物 0.1~50mg/L 硝酸盐 0.1~50mg/L 亚硝酸盐 0.05~20mg/L 正磷酸盐 0.1~20mg/L 硫酸盐 0.1~100mg/L

ISO 10304-3-1997 BS EN ISO 10304-3-1997 DIN EN ISO 10304-3-1997	水质—液相离子色谱法 3部分:对可溶铬酸盐,碘化物,亚硫酸盐,硫氰酸盐和硫代硫酸盐的测定 determination of dissolved anions in water by liquid chromatography of ions part 3:determination of chromate, iodide,sulfite, thiocyanate and thiosulfate	国际标准化组织 英国标准 德国标准	5	水质	铬酸盐 0.05~50mg/L 碘化物 0.1~50mg/L 亚硫酸盐 0.1~50mg/L 或者 0.5~50mg/L 硫氰酸盐 0.1~50mg/L 硫代硫酸盐 0.1~50mg/L
ISO 10304-4:1997 DIN EN ISO 10304-4-1997 BS EN ISO 10304-4-2000	水质—液相离子色谱法对非溶解阴离子测定.第4部分:低浓度可溶阴离子 氯酸盐,氯化物和亚氯酸盐的测定 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions -Part 4:Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination	国际标准化组织 德国标准 英国标准	3	水质	氯酸盐 0.03~10mg/L 氯化物 0.1~50mg/L 亚氯酸盐 0.05~1 或 0.1~1 或 0.01~1mg/L
EPA 300.0-1993	离子色谱法 测定水中无机阴离子 Determination of inorganic anions by ion chromatography	美国环保局	7	水质	溴化物 0.63~21.0ml/L 氯化物 0.78~26.0ml/L 氟化物 0.26~8.49ml/L 硝态氮 0.42~14.0ml/L 亚硝酸盐 0.36~12.0ml/L 正磷酸盐 0.69~23.1ml/L 硫酸盐 2.85~95.0ml/L
ASTM D4327-11	离子色谱法 对水样中阴离子的标准试验方法 Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography	美国材料实验协会	7	水样	氟化物 0.26~8.49mg/L 氯化物 0.78~26.0mg/L 亚硝酸盐 0.36~12.0mg/L 溴化物 0.63~21.0mg/L 硝态氮-N 0.42~14.0mg/L 正磷酸盐 0.69~23.1mg/L 硫酸盐 2.85~95.0mg/L

注:表中举例,① ISO10304-1:2007:表示该标准为国际标准化组织标准;② BS EN ISO10304-1-2009:表示该标准为英国采用欧盟和国际标准化组织的标准;③ DIN EN ISO10304-1-2009:表示该标准为德国采用欧盟和国际标准化组织的标准。

## 3.2 国内相关分析方法研究状况

### 3.2.1 相关部门和行业水质阴离子分析标准

目前,国内已颁布的相关标准有:

HJ/T 84-2001 水质 无机阴离子的测定 离子色谱; GB 13580.5-92 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定; DZ/T 0064.51-93 地下水水质检验方法 离子色谱法测定氟离子、氯离子、溴离子、硝酸根、硫酸根; SL 86-1994 水中无机阴离子测定(离子色谱法)。

以上标准所涉及的测定内容只有  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ ,均未涉及到本标准中所包括的  $Br^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 在内阴离子测定内容(见表3-2)。

### 3.2.2 与本标准相关的现行水质排放标准

本标准中涉及的部分检测项目,如  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 的环境排放浓度限值和分析方法要求,在已颁布的《地下水质量标准》GB/T 14848-9、《地表水环境质量标准》GB 3838-2002、《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006和《污水综合排放标准》GB8978-1996的污染物清单中都有提及。

我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的地表水环境质量标准基本项目标准限值(标准中表1)规定,I类—V类水中总磷(以P计)为0.02-0.4 mg/L,氟化物(以F计)1.0-1.5 mg/L。集中式生活饮用水地表水水源地补充项目标准限值中  $SO_4^{2-}$  为 250mg/L,  $Cl^-$  为 250mg/L,  $NO_3^-$  为 10mg/L。除以上标准限值外,其它种类的阴离子还没有相关的控制要求。



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	测定离子数	方法最小检出限	适用范围
HJ/T 84-2001	水质 无机阴离子的测定 离子色谱	国家环保总局	6	F <sup>-</sup> 0.02 mg/L、Cl <sup>-</sup> 0.02 mg/L、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 0.03 mg/L、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.08 mg/L、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 0.12 mg/L、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0.09 mg/L	地表水、地下水、饮用水、降水、工业废水和生活污水
GB 13580.5-92	大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定	国家环境保护局	5	F <sup>-</sup> 0.03 mg/L、Cl <sup>-</sup> 0.03 mg/L、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 0.05 mg/L、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.10 mg/L、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0.10 mg/L	大气降水
DZ/T 0064.51-93	地下水检验方法离子色谱法测定氟离子、氯离子、溴离子、硝酸根、硫酸根	国家地质矿产部	5	F <sup>-</sup> 0.006 mol/L、Cl <sup>-</sup> 0.1mol/L、Br <sup>-</sup> 0.03 mol/L、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 0.02 mol/L、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0.2mol/L	地下水
SL 86-1994	水中无机阴离子测定（离子色谱法）	国家水利部	6	F <sup>-</sup> 0.01 mg/L、Cl <sup>-</sup> 0.02 mg/L、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 0.013 mg/L、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.009 mg/L、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 0.009 mg/L、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0.02 mg/L	地表水、地下水、饮用水、降水、工业废水
本标准	水质 无机阴离子的测定 离子色谱	国家环保部	8	进样量 25 μl 时，F <sup>-</sup> 2.9 μg/L、Cl <sup>-</sup> 5.9 μg/L、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 3.9 μg/L、Br <sup>-</sup> 5.5 μg/L、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 3.7 μg/L、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 6.4 μg/L、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 19.8 μg/L、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 6.9μg/L	地表水、地下水、饮用水、降水、工业废水和生活污水

## 4 标准修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

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）要求，既参考了国外最新的标准、方法、技术要求和相关文献，又考虑国内现有监测机构监测能力和实际情况。同时确保了所编制标准的科学性、先进性、可行性和可操作性，并满足了以下要求内容：

(1) 方法的检出限和测定范围，能满足相关环保标准和环保工作要求。

(2) 方法准确可靠，与常规化学方法相比，离子色谱法对 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、Br<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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优势。

(3) 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。

(4) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。由于离子色谱仪在环境监测系统，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，参见图 1。

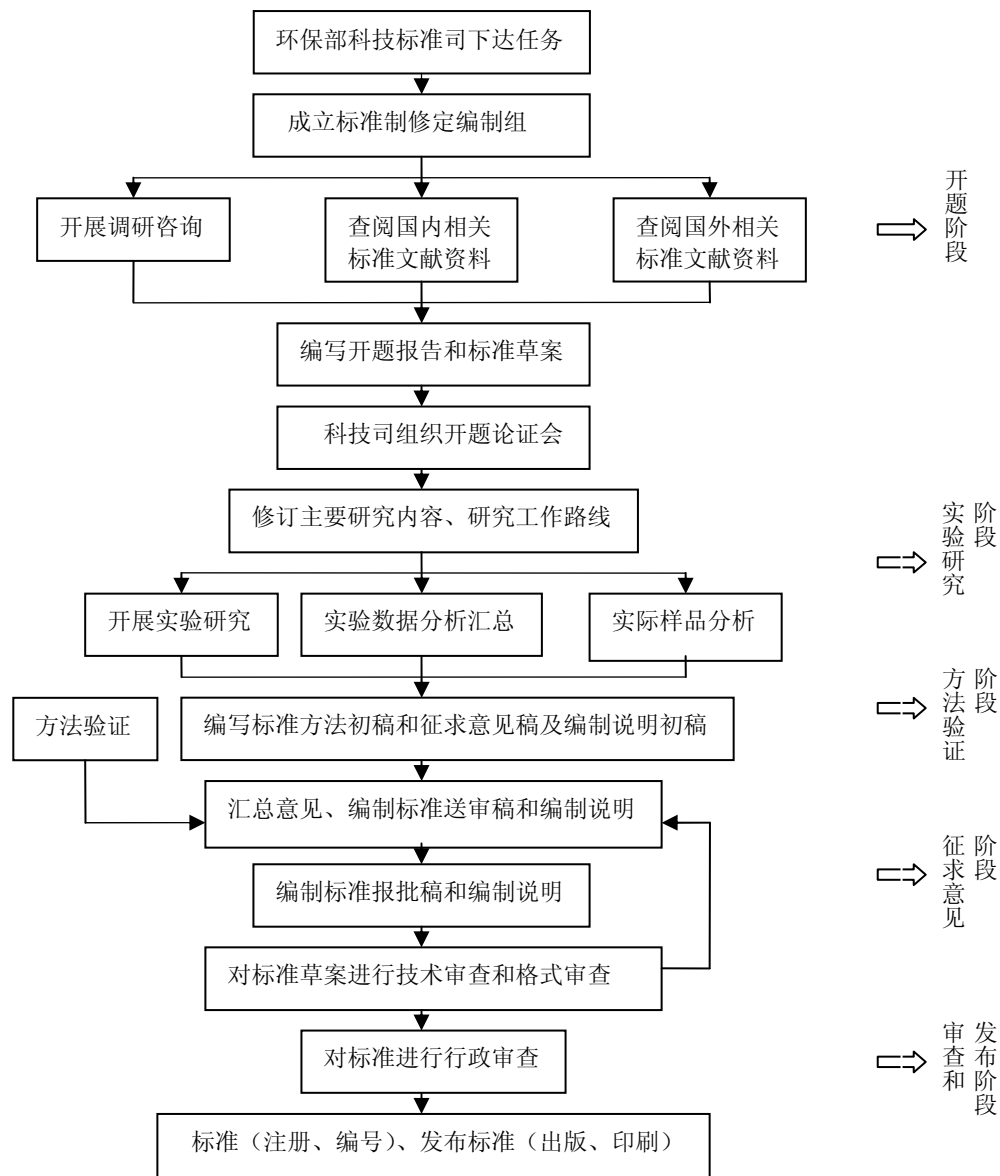


图 1 标准制修订技术路线图

### 4.3 对原标准的修订内容

#### 4.3.1 修订条款:

- 1) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“1.3 检出限”内容做了调整，提高了几种离子的检出限；
- 2) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“1.4 干扰和排除”内容做了调整。由于新标准采用了目前广泛使用的离子色谱自再生电解技术，从而改善了水负峰对 F<sup>-</sup> 或 Cl<sup>-</sup> 测定的干扰；
- 3) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“1.4.3 不被色谱柱保留或弱保留的阴离子干扰 F<sup>-</sup> 或 Cl<sup>-</sup> 的测定。若这种共淋洗的现象显著，可改用弱的淋洗液（0.005 mol/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>）进行洗脱。”内容做了调整。由于现在前处理柱已经商品化（国产与进口都有），可以非常方便买到，不需要自制。新标准所用到的“弱淋洗液”系统，可以消除乙酸对 F<sup>-</sup> 检测的干扰问题；
- 4) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“2 定义”内容做了调整，增加了检出离子的数量；

5) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“4 试剂”内容做了调整,增加了配制溴标准贮备液和亚硫酸盐标准溶液的内容,以及混合标准使用液的配制要求;

6) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“4.2 再生液”内容做了调整,去除了“再生液”有关内容;

7) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“6.3 样品的采集与保存”内容做了调整,增加了溴离子、亚硫酸根离子样品的保存时间等内容;

8) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“7.3 色谱条件”内容做了调整,去除了“再生液流速”内容;

9) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“7.5 标准曲线的校准”内容做了调整,较详细的介绍了标准曲线的制备,同时更新了分离度和形态更好的阴离子标准谱图;

10) 对原标准(HJ/T 84-2001)中“8 结果表示”内容做了调整,增加了使用样品稀释量的考虑;

11) 新增了原标准(HJ/T 84-2001)中没有的质量保证和质量控制内容;

12) 新增了原标准(HJ/T 84-2001)中没有的  $\text{Br}^-$  测定内容。通过对包含  $\text{Br}^-$  与  $\text{Cl}^-$  在内多种阴离子的同时测定,这对于预测水体中是否有溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐的存在,有着非常重要意义;

13) 新增了原标准(HJ/T 84-2001)中没有的样品前处理方法内容。

#### 4.3.2 关于被测离子中的 $\text{Br}^-$

随着人们对健康问题的日益关注,饮用水安全问题已成为一个热门课题。人们不仅对饮用水中常见污染物的危害进行了深入研究,而且随着水处理技术的发展,对水处理过程中产生的各类消毒副产物的问题也开始关注。如果原水中含有  $\text{Br}^-$ ,在臭氧的氧化作用下它会生成溴酸盐,同时水体中的  $\text{Cl}^-$ 也有可能被氧化为亚氯酸盐和氯酸盐<sup>[8]</sup>。溴酸盐已被国际癌症研究机构定为 2B 级的潜在致癌物。世界卫生组织也规定溴酸盐的最大允许浓度为  $25\mu\text{g/L}$ 。美国现行的饮用水标准中溴酸盐最大允许浓度为  $10\mu\text{g/L}$ 。因此,在环境水质样品中增加对无机阴离子  $\text{Br}^-$  的测定是非常必要的。

#### 4.3.3 关于被测离子中的 $\text{SO}_3^{2-}$

在正常情况下,使用本方法可以满足对地表水、地下水、饮用水、大气降水样品中,包括  $\text{SO}_3^{2-}$  在内多种阴离子的分析。八种阴离子标准分析谱图,参见本标准中的图 1。如果样品中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量较高时,可能会使  $\text{SO}_3^{2-}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的峰保留时间很接近,从而影响  $\text{SO}_3^{2-}$  测定结果。这种情况下可以改用电化学检器检测,来提高对  $\text{SO}_3^{2-}$  分析的灵敏度,同时  $\text{SO}_4^{2-}$  不被检出。利用电化学检测器检测  $\text{SO}_3^{2-}$  要比用电导检测器的灵敏度高很多。

## 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,离子色谱法对环境样品如地表水、地下水、饮用水、大气降水及生活污水和工业废水中,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等无机阴离子的同时快速测定。

本方法所指被测离子,为以上八种离子。

#### 5.1.2 本方法标准拟达到的特性指标

编制组参考了国家或行业中离子色谱分析的相关标准:

HJ/T 84-2001《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（表 5-1 中[A]）；

GB 13580.5-92《大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法》（表 5-1 中[B]）；

DZ/T 0064.51-93《地下水水质检验方法 离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根》（表 5-1 中[C]）；

SL 86-1994《水中无机阴离子的测定（离子色谱法）》（表 5-1 中[D]）。

编制组还查阅了公开发表的大量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：《地质与资源》（表 5-1 中[1]）、《第 10 届全国离子色谱学术报告会论文集》（表 5-1 中[2]）、《吉林地质》（表 5-1 中[3]）、《华南农业大学学报》（表 5-1 中[4]）、《实用预防医学》（表 5-1 中[5]）。编制组参阅以上资料<sup>[9-13]</sup>，结合离子色谱对实际样品的分析，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		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	备注		
国家或行业 离子色谱相 关标准	[A]	MDL	0.02	0.02	0.03		0.08	0.12		0.09		
		RSD <sub>i</sub>	14.0	5.2	9.6		4.6	16.8		8.1		
		P <sub>i</sub>	88.2-108	94.4-109	89.6-113.1		95-111.5	82.4-118.1		86.7-113		
	[B]	MDL	0.03	0.03	0.05		0.10			0.10		进样量 为 50μL 时
		RSD <sub>i</sub>	1.1	2.1	3.2		1.7			0.8		
		P <sub>i</sub>										
	[C]	MDL	0.006mol/L	0.1mol/L		0.03mol/L	0.02mol/L			0.2mol/L		进样量 为 100μL 时
		RSD <sub>i</sub>	0.67	1.24		2.97	0.71			0.35		
		P <sub>i</sub>	85-103	101-104		95-103	95-103			97-105		
	[D]	MDL	0.01	0.02	0.013		0.009	0.009		0.02		
		RSD <sub>i</sub>	1.51	1.67	1.84		1.70	1.75		1.48		
		P <sub>i</sub>	95-110	95-110	95-110		95-110	95-110		95-110		
离子色谱分 析相关文献 资料	[1]	MDL	0.0012	0.005	0.0006	0.006	0.0056	0.001		0.002		
		RSD <sub>i</sub>	<2.3	<2.3	<2.3	<2.3	<2.3	<2.3		<2.3		
		P <sub>i</sub>	98	102	98	98	101	101		99		
	[2]	MDL	0.061	1.162			0.214			0.744		
		RSD <sub>i</sub>	8.0	3.7			1.6			1.9		
		P <sub>i</sub>	87.6	101			95			92.5		
	[3]	MDL							22.4	5.0		
		RSD <sub>i</sub>							4.1	1.5		
		P <sub>i</sub>							82-109	91-113		
	[4]	MDL		0.02	0.05	0.04	0.05	0.05		0.04		
		RSD <sub>i</sub>		7.34	3.57	7.80	9.14	5.86		4.68		
		P <sub>i</sub>										
	[5]	MDL	0.0126	0.0164	0.0412	0.0626	0.0804	0.0917		0.0725		
		RSD <sub>i</sub>	1.64	1.82	1.83	2.24	2.05	2.21		2.15		
		P <sub>i</sub>	96	102.4	98	103	96.7	95.7		95.9		
本标准拟定值 (μg/L)	MDL	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.008	<0.020	<0.008			
	RSD <sub>i</sub>	≤0.005	≤0.005	≤0.006	≤0.006	≤0.005	≤0.005	≤0.008	≤0.005			
	P <sub>i</sub>	90-110	90-120	90-115	85-110	90-110	90-110	85-110	90-110			

注：MDL 为方法检出限 (mg/L)；RSD<sub>i</sub> 为相对标准偏差(%)；P<sub>i</sub> 为样品加标回收率(%)。

## 5.2 方法原理

离子色谱法测定阴离子，是在碳酸钠和碳酸氢钠淋洗液系统下，利用离子交换原理进行分离，由抑制器扣除淋洗液背景电导，然后利用电导检测器进行测定的。样品进样后根据分析柱对不同离子亲和力的不同而进行分离，并根据相对保留时间定性，峰面积或峰高定量。

## 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

离子色谱仪分析阴离子，应由下列主要部件组成：

1) 淋洗液泵。离子色谱仪的接触水部件应为PEEK管路，这样不会对分析柱造成金属污染，同时提高了分析精度和分离效果；

2) 阴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) 数据处理系统和色谱工作站，用于数据的记录、处理和存储等；

6) 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。

### 5.4.2 其它相关设备

见本标准 6.2.1-6.2.6。

### 5.4.3 仪器放置环境

离子色谱仪应安装在无腐蚀性气体、无振动、有温湿度控制的环境内。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品采集、制备和保存

水质样品和大气降水样品的采集、制备和保存，按照本标准 6.2.1-6.2.6 中的要求进行。

### 5.5.2 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的地表水、地下水、生活饮用水、废水（工业污水、生活污水）、大气降水（雨水、雪水）等水质样品，进行了实际样品的采集和阴离子测定。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	水质实际样品测定均值 (mg/L)						
		地表水	地下水	生活饮用水	废水		大气降水	
					工业污水	生活污水	雨水	雪水

1	F <sup>-</sup>	0.261	0.100	0.180	0.204	0.105	0.227	ND
2	Cl <sup>-</sup>	25.321	19.375	24.069	30.315	18.104	1.838	0.835
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.173	ND	ND	0.333	ND	0.696	ND
4	Br <sup>-</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.297	4.687	6.053	7.403	0.325	1.199	6.083
6	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ND	ND	ND	3.106	2.923	ND	ND
7	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	59.170	17.793	59.531	15.847	24.635	8.093	5.908

注：ND 表示未检出。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 离子色谱工作条件

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

如使用的离子色谱仪带有梯度功能时，可参考以下色谱工作条件得到分析周期较短、响应值较高的色谱图。梯度色谱工作条件：分析柱 IonPacAS15，保护柱 IonPacAG15，抑制器 ASRS300 4-mm，淋洗液 KOH。进样量 25μL，KOH 淋洗液，流速 1.20mL/min，池温 35℃，柱温 30℃，分析时间 20min，抑制器电流 179 mA，淋洗液浓度梯度：0→2min=10mM，2→18min=10→60mM，18→19min=60mM，19→20min=10mM，20min end。

### 5.6.2 校准曲线的绘制

根据被测样品的浓度分别移取标准使用液（a）和标准使用液（b），配制成 5 种不同浓度的 8 种离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）混合标准溶液。用 1ml 注射器从低到高浓度依次进样，离子色谱仪测定混合标准使用液的峰面积（或峰高），并以各离子的浓度为横坐标，峰高为纵坐标，用最小二乘法计算标准曲线的回归方程或绘制标准曲线。8 种被测离子的回归方程统计结果和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	F <sup>-</sup>	y = 0.96348X-0.02648	r= 0.99994
2	Cl <sup>-</sup>	y = 0.78442X-0.1687	r= 0.99998
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	y = 0.4501X-0.02546	r= 0.99997
4	Br <sup>-</sup>	y = 0.27258X-0.00646	r= 0.99999
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	y = 0.41892X-0.2453	r= 0.99997
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	y = 0.13432X-0.05122	r= 0.99997
7	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	y = 0.1581x+0.0238	r= 0.99999
8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	y = 0.62582X-0.69632	r= 0.99997

### 5.6.3 样品测定

样品分析时的离子色谱条件，应与制作标准曲线时相同。

对不同种类的环境水样采取不同前处理方式进行。饮用水、降水等样品在经过 0.45μm 滤膜过滤

后可直接进样；而对含有有机物、重金属或过渡金属的废水样品，则需要分别经过 OnGuard RP 柱或者 OnGuard Na 柱，以及 0.45μm 滤膜过滤后才能进样分析；对未知浓度的废水样品，在分析之前应先稀释 50~100 倍后进样，根据所得结果选择出适当的稀释倍数后再进样分析。

## 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，参照离子色谱仪器配置的工作站软件操作要求进行。

### 5.7.2 结果计算与表示

水质样品中被测阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的质量浓度（ρ，mg/L）结果计算，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，配制成含化合物浓度值为 0.20~1.50mg/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

编制组在实验室内部建立的阴离子方法检出限和测定下限，见表 5-5。测定下限是以检出限 4 倍的方法确定的。

表 5-5 阴离子检出限测试结果

离子名称		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
测定次数 (mg/L)	1	0.2012	0.2011	0.2011	1.0022	0.2019	1.5033	1.0012	1.5033
	2	0.2011	0.2021	0.2021	1.0023	0.2019	1.5015	0.9982	1.5029
	3	0.2011	0.2013	0.2009	1.0019	0.2014	1.5018	0.9990	1.5022

	4	0.2001	0.2011	0.2011	1.0021	0.2012	1.5012	1.0002	1.5015
	5	0.2021	0.2019	0.2090	1.0019	0.2014	1.5022	0.9982	1.5022
	6	0.2010	0.2018	0.2005	1.0022	0.2009	1.5019	1.0013	1.5019
	7	0.2019	0.2014	0.2009	1.0011	0.2022	1.5013	1.0021	1.5016
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.2012	0.2015	0.2022	1.0020	0.2016	1.5019	1.0000	1.5022
标准偏差(mg/L)		0.0006	0.0004	0.0028	0.0004	0.0004	0.0007	0.0016	0.0007
相对标准偏差 (%)		0.33	0.20	1.50	0.04	0.23	0.05	0.16	0.04
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限( $\mu\text{g/L}$ )		1.9	1.2	8.8	1.2	1.3	2.1	5.0	2.1
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		7.6	4.8	35.2	4.8	5.2	8.4	19.9	8.4

## 5.9 精密度和准确度

### 5.9.1 空白加标样品精密度和准确度测试结果

按照样品的分析步骤, 编制组进行了三个不同含量空白加标样品的精密度和准确度试验, 每个含量平行测定 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

离子名称	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %	$\mu$	Pi%
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$					
F <sup>-</sup>	0.702	0.712	0.715	0.723	0.742	0.722	0.719	0.0134	1.9	0.75	95.9
Cl <sup>-</sup>	1.521	1.531	1.520	1.504	1.514	1.515	1.517	0.0087	0.6	1.50	101.2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.972	1.992	1.988	1.985	1.991	1.992	1.987	0.0076	0.4	2.00	99.3
Br <sup>-</sup>	2.423	2.427	2.404	2.393	2.391	2.380	2.403	0.0188	0.8	2.50	96.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.402	2.404	2.438	2.390	2.400	2.407	2.407	0.0164	0.7	2.50	96.3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4.038	3.997	4.027	3.996	4.065	4.094	4.036	0.0385	1.0	4.00	100.9
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.543	2.653	2.570	2.482	2.473	2.533	2.542	0.0656	2.6	2.50	101.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.732	4.662	4.716	4.759	4.717	4.683	4.711	0.0347	0.7	5.00	94.2

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<sub>i</sub> 相对标准偏差 (%);  $\mu$  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

离子名称	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %	$\mu$	Pi%
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$					
F <sup>-</sup>	1.403	1.560	1.383	1.415	1.560	1.385	1.451	0.085	5.9	1.50	96.7
Cl <sup>-</sup>	2.412	2.430	2.434	2.431	2.435	2.456	2.433	0.014	0.6	2.50	97.3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.912	3.997	4.111	3.967	4.221	4.229	4.073	0.134	3.3	4.00	101.8
Br <sup>-</sup>	3.375	3.349	3.588	3.329	3.714	3.665	3.503	0.172	4.9	3.50	100.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.406	3.352	3.473	3.326	3.544	3.565	3.444	0.099	2.9	3.50	98.4
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4.572	4.639	4.626	4.611	4.641	4.711	4.633	0.046	1.0	5.00	92.7
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5.348	5.337	5.118	5.032	4.869	4.855	5.093	0.217	4.3	5.00	101.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.616	9.511	9.553	9.533	9.546	9.533	9.549	0.036	0.4	10.00	95.5

表 5-8 高浓度空白加标水样品精密度和准确度测定结果

离子名称	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %	$\mu$	Pi%
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$					



F <sup>-</sup>	2.935	2.942	2.925	2.923	2.927	2.910	2.927	0.011	0.4	3.00	97.6
Cl <sup>-</sup>	4.420	4.430	4.448	4.445	4.440	4.447	4.438	0.011	0.3	4.50	98.6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.792	5.954	6.046	5.958	5.970	6.020	5.957	0.089	1.5	6.00	99.3
Br <sup>-</sup>	4.348	4.555	4.644	4.590	4.582	4.667	4.564	0.114	2.5	4.50	101.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.401	4.491	4.589	4.466	4.492	4.567	4.501	0.069	1.5	4.50	100.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9.783	9.914	9.731	9.787	9.769	9.857	9.807	0.067	0.7	10.00	98.1
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10.052	10.054	9.990	10.478	10.534	10.369	10.246	0.242	2.4	10.00	102.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19.355	19.439	19.355	19.377	19.345	19.314	19.364	0.042	0.2	20.00	96.8

### 5.9.2 实际样品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样，分别进行了测定。水质实际样品的分析涉及地表水、地下水、生活饮用水、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

离子名称	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$S_i$	RSD %	$\mu$	Pi%	
	1	2	3	4	5	6						
F <sup>-</sup>	x	0.283	0.277	0.277	0.243	0.249	0.234	0.261	0.0209	8.0	0.40	95.5
	y	0.649	0.640	0.643	0.643	0.640	0.639	0.642	0.0037	0.6		
Cl <sup>-</sup>	x	25.467	25.472	25.485	25.110	25.209	25.185	25.321	0.1712	0.7	10.00	115.3
	y	37.044	37.022	37.052	36.71	36.632	36.649	36.852	0.2076	0.6		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x	0.197	0.203	0.168	0.149	0.154	0.165	0.173	0.0224	13.0	0.50	91.4
	y	0.649	0.627	0.630	0.610	0.645	0.618	0.630	0.0151	2.4		
Br <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		0.25	97.2
	y	0.239	0.234	0.244	0.245	0.235	0.261	0.243	0.0099	4.1		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x	5.408	5.407	5.398	5.161	5.218	5.192	5.297	0.1186	2.2	10.00	98.0
	y	15.145	15.129	15.164	15.109	15.038	14.988	15.096	0.0683	0.5		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		6.00	92.6
	y	5.544	5.596	5.557	5.527	5.456	5.638	5.553	0.0621	1.1		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		5.00	98.1
	y	4.755	5.035	5.045	4.785	4.76	5.055	4.906	0.1529	3.1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	60.657	60.821	60.799	57.474	57.644	57.626	59.170	1.7424	2.9	20.00	95.2
	y	78.619	78.452	78.56	78.017	77.675	77.885	78.201	0.3942	0.5		

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<sub>i</sub> 相对标准偏差（%）； $\mu$  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

离子名称	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$S_i$	RSD %	$\mu$	Pi%	
	1	2	3	4	5	6						
F <sup>-</sup>	x	0.097	0.100	0.096	0.100	0.105	0.104	0.100	0.0036	3.6	0.40	104.8
	y	0.527	0.531	0.527	0.512	0.51	0.509	0.519	0.0100	1.9		
Cl <sup>-</sup>	x	19.242	19.254	19.271	19.469	19.469	19.543	19.375	0.1334	0.7	10.00	116.9
	y	31.234	31.365	31.633	30.729	30.713	30.762	31.073	0.3923	1.3		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		0.50	118.3
	y	0.604	0.6	0.582	0.583	0.595	0.586	0.592	0.0093	1.6		
Br <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		0.25	90.9
	y	0.235	0.224	0.234	0.209	0.236	0.226	0.227	0.0103	4.5		
	x	4.680	4.698	4.636	4.713	4.701	4.695	4.687	0.0272	0.6	10.00	98.1

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

	y	14.602	14.644	14.586	14.429	14.416	14.301	14.496	0.1343	0.9		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		6.00	96.2
	y	5.704	5.707	5.629	5.902	5.804	5.899	5.774	0.1125	1.9		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		5.00	85.2
	y	4.33	4.379	4.196	4.202	4.14	4.299	4.258	0.0921	2.2		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	17.735	17.812	17.755	17.882	17.784	17.791	17.793	0.0513	0.3	20.00	114.5
	y	41.621	41.675	42.506	39.437	39.416	39.484	40.690	1.3987	3.4		

表 5-11 生活饮用水加标样品精密度和准确度测定结果

离子名称		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$S_i$	<b>RSD</b> %	$\mu$	Pi%
		1	2	3	4	5	6					
F <sup>-</sup>	x	0.198	0.197	0.193	0.166	0.161	0.164	0.180	0.0178	9.9	1.00	103.6
	y	1.215	1.206	1.223	1.210	1.231	1.211	1.216	0.0093	0.8		
Cl <sup>-</sup>	x	24.005	24.009	24.028	24.096	24.158	24.119	24.069	0.0639	0.3	20.00	104.0
	y	45.018	45.071	45.026	44.966	44.585	44.590	44.876	0.2258	0.5		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		0.20	93.3
	y	0.187	0.184	0.183	0.187	0.188	0.189	0.187	0.0022	1.2		
Br <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		1.00	96.8
	y	0.970	0.975	0.964	0.968	0.960	0.969	0.968	0.0050	0.5		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x	6.046	6.093	6.049	6.042	6.024	6.064	6.053	0.0233	0.4	4.00	103.9
	y	10.218	10.206	10.205	10.214	10.242	10.190	10.212	0.0174	0.2		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		10.00	96.6
	y	9.690	9.610	9.680	9.663	9.665	9.670	9.663	0.0279	0.3		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		10.00	95.0
	y	9.449	9.560	9.446	9.442	9.575	9.529	9.500	0.0617	0.7		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	59.518	59.616	59.631	59.447	59.477	59.499	59.531	0.0752	0.1	37.00	102.3
	y	97.655	97.584	97.057	97.091	97.555	97.401	97.391	0.2591	0.3		

表 5-12 降水（雨水）加标样品精密度和准确度测定结果

离子名称		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$S_i$	<b>RSD</b> %	$\mu$	Pi%
		1	2	3	4	5	6					
F <sup>-</sup>	x	0.226	0.226	0.216	0.229	0.238	0.229	0.227	0.0071	3.1	0.40	103.3
	y	0.641	0.642	0.641	0.639	0.639	0.641	0.641	0.0012	0.2		
Cl <sup>-</sup>	x	1.819	1.820	1.849	1.851	1.841	1.846	1.838	0.0145	0.8	10.00	95.9
	y	11.401	11.467	11.44	11.401	11.411	11.419	11.423	0.0259	0.2		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x	0.694	0.694	0.699	0.699	0.698	0.694	0.696	0.0026	0.4	0.45	103.9
	y	1.17	1.169	1.182	1.108	1.175	1.179	1.164	0.0278	2.4		
Br <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		0.20	111.5
	y	0.209	0.224	0.236	0.207	0.220	0.242	0.223	0.0141	6.3		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x	1.199	1.199	1.202	1.209	1.185	1.200	1.199	0.0078	0.7	10.00	96.5
	y	10.848	10.917	10.809	10.848	10.834	10.825	10.847	0.0374	0.3		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		6.00	102.1
	y	6.124	6.067	6.056	6.166	6.2	6.145	6.126	0.0563	0.9		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		5.00	102.4
	y	5.172	5.151	5.209	5.132	5.092	4.965	5.120	0.0855	1.7		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	8.056	8.072	8.133	8.076	8.092	8.127	8.093	0.0312	0.4	20.00	100.9
	y	28.246	28.277	28.249	28.066	28.355	28.458	28.275	0.1305	0.5		

表 5-13 降水（雪水）加标样品精密度和准确度测定结果

离子名称		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$S_i$	<b>RSD %</b>	$\mu$	Pi%
		1	2	3	4	5	6					
F <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		3.00	100.7
	y	3.020	3.021	3.021	3.021	3.021	3.021	3.021	0.0004	0.0		
Cl <sup>-</sup>	x	0.835	0.834	0.835	0.835	0.834	0.835	0.835	0.0004	0.1	1.00	95.8
	y	1.796	1.794	1.791	1.792	1.792	1.792	1.793	0.0015	0.1		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		3.00	99.5
	y	2.982	2.985	2.986	2.985	2.983	2.985	2.984	0.0012	0.1		
Br <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		5.00	97.5
	y	4.879	4.874	4.877	4.877	4.875	4.874	4.876	0.0018	0.1		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x	6.084	6.083	6.082	6.083	6.083	6.082	6.083	0.0008	0.1	15.00	104.3
	y	21.723	21.723	21.723	21.723	21.722	21.723	21.723	0.0004	0.1		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		4.00	95.2
	y	3.806	3.807	3.809	3.808	3.807	3.808	3.808	0.0010	0.1		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		8.00	98.3
	y	7.864	7.862	7.863	7.862	7.864	7.863	7.863	0.0009	0.1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	5.908	5.909	5.909	5.909	5.907	5.910	5.909	0.0010	0.1	25.00	105.8
	y	32.346	32.350	32.348	32.348	32.348	32.348	32.348	0.0013	0.1		

表 5-14 废水（工业污水）加标样品精密度和准确度测定结果

离子名称		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$S_i$	<b>RSD %</b>	$\mu$	Pi%
		1	2	3	4	5	6					
F <sup>-</sup>	x	0.209	0.217	0.214	0.190	0.196	0.199	0.204	0.0108	5.3	1.00	100.4
	y	1.202	1.210	1.219	1.210	1.210	1.199	1.208	0.0073	0.6		
Cl <sup>-</sup>	x	30.300	30.314	30.315	30.311	30.321	30.330	30.315	0.0099	0.1	20.00	105.7
	y	51.454	51.443	51.445	51.453	51.461	51.465	51.454	0.0086	0.1		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x	0.331	0.332	0.335	0.336	0.331	0.332	0.333	0.0021	0.6	0.20	97.2
	y	0.527	0.523	0.521	0.526	0.538	0.531	0.528	0.0060	1.2		
Br <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		1.00	96.8
	y	0.9734	0.9754	0.9706	0.9682	0.9638	0.9594	0.968	0.0060	0.6		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x	7.403	7.400	7.400	7.404	7.404	7.409	7.403	0.0034	0.1	4.00	107.32
	y	11.690	11.692	11.688	11.691	11.709	11.708	11.696	0.0095	0.1		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	x	3.109	3.108	3.103	3.108	3.105	3.105	3.106	0.0023	0.1	10.00	98.44
	y	12.951	12.950	12.946	12.960	12.954	12.942	12.950	0.0062	0.1		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		10.00	94.81
	y	9.480	9.488	9.488	9.484	9.476	9.469	9.481	0.0076	0.1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	15.849	15.847	15.841	15.847	15.851	15.850	15.847	0.0033	0.1	37.00	106.01
	y	55.069	55.076	55.068	55.078	55.074	55.055	55.070	0.0084	0.1		

表 5-15 废水（生活污水）加标样品精密度和准确度测定结果

离子名称		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$S_i$	<b>RSD %</b>	$\mu$	Pi%
		1	2	3	4	5	6					
F <sup>-</sup>	x	0.101	0.108	0.105	0.107	0.103	0.108	0.105	0.0029	2.7	1.00	108.7
	y	1.183	1.196	1.195	1.197	1.190	1.191	1.192	0.0052	0.4		
Cl <sup>-</sup>	x	18.009	18.011	18.004	18.001	18.291	18.306	18.104	0.1510	0.8	20.00	106.4
	y	39.386	39.394	39.396	39.381	39.392	39.387	39.389	0.0056	0.0		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		0.20	98.9
	y	0.196	0.194	0.200	0.199	0.199	0.199	0.198	0.0023	1.2		

Br <sup>-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		1.00	97.4
	y	0.967	0.979	0.977	0.961	0.980	0.979	0.974	0.0079	0.8		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x	0.326	0.323	0.322	0.323	0.326	0.329	0.325	0.0025	0.8	1.00	100.5
	y	1.339	1.321	1.338	1.330	1.326	1.325	1.330	0.0071	0.5		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	x	2.921	2.929	2.922	2.921	2.923	2.920	2.923	0.0031	0.1	10.00	98.9
	y	12.821	12.808	12.817	12.819	12.802	12.809	12.813	0.0074	0.1		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	x	0	0	0	0	0	0	0	0		10.00	94.7
	y	9.466	9.467	9.472	9.465	9.477	9.464	9.469	0.0048	0.1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	24.630	24.634	24.639	24.637	24.632	24.637	24.635	0.0032	0.1	37.00	100.7
	y	61.902	61.915	61.910	61.918	61.906	61.918	61.911	0.0067	0.1		

## 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）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、回收率指标等内容，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	副研究员	5
		游辉	助理研究员	2
5	内蒙古呼伦贝尔市环境监测站	张学宽	工程师	4
		白光明	工程师	6
6	湖北省荆门市环境保护监测站	宋荆沙	高级工程师	21
		李丽	高级工程师	19
		古佩	助理工程师	3

#### 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》（HJ168-2010）规定，组织六个有资质的实验室进行了验证。验证数据包括检出限、精密度和准确度。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

六个实验室按照HJ168-2010规定测定标准方法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：各实验室对不同浓度的三个空白加标样品，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。具体数据见本报告附录《方法验证报告》。

实际加标样品回收率测定：取水质样品（地下水和地表水）各一份。对实际样品和它的加标样品按方法操作步骤进行分析测试。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。具体数据见本报告附录《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。最后由编制组对所有验证数据进行汇总，最终形成本报告附录中的《方法验证报告》。

## 6.3 方法验证报告

本方法的检出限、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

2008 年由原国家环境保护总局列入国家环保总局标准制（修）订项目计划中的名称是：《水质硝酸盐氮的测定 离子色谱、连续流动分析和流动注入分析法》（项目编号 957）和《水质 亚硝酸盐氮的测定 离子色谱、连续流动分析和流动注入分析法》（项目编号 958）。在 2009 年 2 月 24 日～25 日由环境保护部科技标准司组织召开的本标准方法开题论证会上，论证委员会一致认为：用连续流动分析和流动注入分析法对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的分析，在技术上不具备优势，国内环境监测机构尚未配备相应分析设备。目前开展此项工作的条件尚未成熟，建议暂不制定分析方法标准。采用离子色谱法分析硝酸盐氮和亚硝酸盐氮具有较好的优势和基础。《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（HJ/T84-2001）规定了水质六种离子（ $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ ）的测定方法实施时间较长，根据当前环境监测技术发展状况，其技术性能指标有待提高。因此，建议将修订 HJ/T84-2001 作为该项目的内容。该标准分析方法的名称最终确定为：《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（修订 HJ/T84-2001）。

## 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] 刘波 张凌云 . 离子色谱法在饮用水安全保障预检测体系中的应用 [J]. 现代科学仪器 2004, (2) 58-60
- [3] Small.H.Review:Twenty Years of IonChromatography [J].J.Chromatogr., 1991,546:3—15.
- [4] 牟世芬, 刘克纳, 侯小平. 离子色谱新进展 [J]. 环境化学, 1992,11(1):71—80.
- [5] HJ/T 84-2001 水质 无机阴离子的测定 离子色谱法 [S]
- [6] 张宁. 无机阴离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、Br<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 的离子色谱分析 [J]. 环境研究与监测 1990, (4) : 6-9
- [7] 张宁. 离子色谱法同时测定环境样品中多种阴离子 [J]. 分析化学 1993, 21 (5) : 619
- [8] 刘勇建、牟世芬. 饮用水消毒副产物研究状况 [J]. 环境污染治理技术与设备 2001,2(2):31-40
- [9] 郝原芳, 吴英杰 离子色谱测定环境水中阴离子 [J]. 地质与资源 2005, 14 (2)
- [10] 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 (山东威海 2004)
- [11] 时艳, 刘江潮 离子色谱法测定水样中 S<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> [J]. 吉林地质 2001, 20 (2)
- [12] 沈宏, 严小龙 菜豆有机酸和无机阴离子同时分析的离子色谱法 [J]. 华南农业大学学报 2001, 22 (2)
- [13] 盛丽娜, 林华影 离子色谱法同时测定饮用水中的十种无机阴离子 [J]. 实用预防医学 2005, 12 (5)

附一

# 方法验证报告

方法名称：《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》

项目承担单位：甘肃省环境监测中心站

项目验证单位：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、湖北省荆门市环境保护监测站

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

<b>1 原始测试数据</b> .....	22
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	
<b>2 方法验证数据汇总</b> .....	45
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	
<b>3 方法验证结论</b> .....	60



《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法（修订HJ/T 84--2001）》标准方法验证试验，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。参加验证的实验室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。《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法（修订HJ/T 84--2001）》标准方法验证的单位有：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、湖北省荆门市环境保护监测站。

## 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 参加方法验证单位及验证人员基本情况

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	副研究员	5
		游辉	助理研究员	2
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	湖北省荆门市环境保护监测站	宋荆沙	高级工程师	21
		李丽	高级工程师	19
		古佩	助理工程师	3

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	性能状况
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
湖北省荆门市环境保护监测站	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	氟离子	国家标准 GSB07-1266-2000	环保部标
	氯离子	国家标准 GSB07-1267-2000	

	溴离子 硝酸根离子 亚硝酸根离子 (以氮计) 磷酸根离子 亚硫酸根离子 硫酸根离子	国家标准 GSB07-1380-2001 国家标准 GSB05-1144-2000 国家标准 GSB05-1142-2000 国家标准 GSB07-1270-2000 / 国家标准 GSB07-1268-2000	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
湖北省荆门市环境保护监测站	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,对各种离子的检出限和测定下限的测试汇总数据见表1-4-1~1-4-8。

表1-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

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	
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$						$X_7$
F <sup>-</sup>	1	0.028	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.028	0.029	0.0004	3.143	1.2	4.7
	2	0.015	0.014	0.015	0.014	0.014	0.014	0.015	0.014	0.0002	3.143	0.5	2.0
	3	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0003	3.143	0.9	3.5
	4	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.0001	3.143	0.2	0.9
	5	0.051	0.051	0.053	0.052	0.050	0.053	0.052	0.052	0.0009	3.143	2.7	11.0
	6	0.011	0.011	0.012	0.012	0.011	0.012	0.011	0.011	0.0003	3.143	0.9	3.6

注： $\bar{x}_i$  为平均值 (mg/L)； $S_i$  为标准偏差 (mg/L)；MDL 为方法检出限(μg/L)；4MDL为测定下限(μg/L)。

表1-4-2 方法检出限、测定下限测试数据表

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	
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$						$X_7$
Cl <sup>-</sup>	1	0.034	0.034	0.035	0.034	0.033	0.034	0.035	0.034	0.0006	3.143	1.8	7.0
	2	0.056	0.058	0.057	0.055	0.057	0.057	0.056	0.057	0.0008	3.143	2.6	10.4
	3	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.0003	3.143	1.0	4.1
	4	0.070	0.069	0.070	0.069	0.070	0.070	0.069	0.069	0.0005	3.143	1.4	5.8
	5	0.055	0.054	0.056	0.057	0.057	0.055	0.054	0.055	0.0013	3.143	4.0	16.1
	6	0.139	0.139	0.139	0.140	0.140	0.140	0.139	0.139	0.0003	3.143	0.9	3.6

表1-4-3 方法检出限、测定下限测试数据表

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	
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$						$X_7$
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	0.069	0.069	0.070	0.070	0.070	0.072	0.073	0.070	0.0012	3.143	3.9	15.6

	2	0.284	0.286	0.283	0.279	0.290	0.291	0.292	0.286	0.0048	3.143	14.9	59.7
	3	0.005	0.004	0.006	0.004	0.006	0.008	0.006	0.006	0.0011	3.143	3.3	13.2
	4	0.030	0.031	0.031	0.030	0.030	0.030	0.031	0.030	0.0005	3.143	1.6	6.4
	5	0.101	0.103	0.102	0.103	0.101	0.103	0.103	0.102	0.0009	3.143	2.9	11.4
	6	0.153	0.154	0.154	0.155	0.155	0.154	0.155	0.154	0.0005	3.143	1.6	6.5

表1-4-4 方法检出限、测定下限测试数据表

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
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$					
Br <sup>-</sup>	1	0.096	0.093	0.096	0.096	0.097	0.098	0.099	0.097	0.0017	3.143	5.5	21.9
	2	0.028	0.026	0.022	0.025	0.027	0.028	0.026	0.026	0.0018	3.143	5.7	22.8
	3	0.004	0.006	0.005	0.009	0.006	0.004	0.007	0.006	0.0017	3.143	5.2	21.0
	4	0.023	0.023	0.024	0.023	0.023	0.024	0.023	0.023	0.0002	3.143	0.5	2.1
	5	0.117	0.117	0.114	0.117	0.115	0.116	0.117	0.116	0.0010	3.143	3.3	13.0
	6	0.136	0.136	0.136	0.136	0.136	0.137	0.135	0.136	0.0006	3.143	1.7	7.0

表1-4-5 方法检出限、测定下限测试数据表

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
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0.119	0.119	0.120	0.118	0.119	0.120	0.121	0.120	0.0009	3.143	2.9	11.4
	2	1.181	1.193	1.193	1.190	1.193	1.190	1.190	1.190	0.0044	3.143	13.8	55.4
	3	0.004	0.004	0.005	0.006	0.005	0.004	0.006	0.005	0.0007	3.143	2.2	8.9
	4	0.071	0.069	0.072	0.069	0.071	0.071	0.069	0.070	0.0010	3.143	3.0	12.1
	5	0.106	0.106	0.105	0.107	0.104	0.107	0.106	0.106	0.0011	3.143	3.5	13.9
	6	0.195	0.194	0.195	0.196	0.195	0.196	0.196	0.195	0.0005	3.143	1.7	6.6

表1-4-6 方法检出限、测定下限测试数据表

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
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$					
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	0.344	0.344	0.343	0.344	0.345	0.343	0.342	0.343	0.0008	3.143	2.5	9.9
	2	0.279	0.279	0.284	0.289	0.288	0.286	0.278	0.283	0.0046	3.143	14.4	57.5
	3	0.003	0.005	0.002	0.003	0.003	0.004	0.005	0.004	0.0009	3.143	2.8	11.3
	4	0.080	0.077	0.080	0.077	0.078	0.078	0.077	0.078	0.0011	3.143	3.5	13.9
	5	0.211	0.209	0.206	0.210	0.209	0.208	0.207	0.208	0.0016	3.143	5.0	20.0
	6	0.310	0.310	0.309	0.310	0.310	0.308	0.310	0.310	0.0006	3.143	2.0	8.0

表1-4-7 方法检出限、测定下限测试数据表

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
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$					
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	0.106	0.104	0.106	0.106	0.098	0.099	0.099	0.103	0.0037	3.143	11.8	47.1
	2	0.096	0.095	0.095	0.094	0.096	0.096	0.095	0.095	0.0008	3.143	2.4	9.7
	3	0.016	0.019	0.017	0.012	0.017	0.019	0.014	0.016	0.0025	3.143	7.9	31.5
	4	0.029	0.032	0.029	0.032	0.028	0.029	0.031	0.030	0.0013	3.143	4.1	16.5
	5	0.213	0.224	0.219	0.211	0.218	0.207	0.208	0.214	0.0063	3.143	19.8	79.3
	6	0.101	0.100	0.099	0.101	0.100	0.100	0.100	0.100	0.0005	3.143	1.4	5.7

表1-4-8 方法检出限、测定下限测试数据表

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
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0.096	0.096	0.096	0.091	0.093	0.095	0.093	0.094	0.0018	3.143	5.5	22.2
	2	0.078	0.073	0.078	0.075	0.078	0.079	0.079	0.077	0.0022	3.143	6.9	27.6
	3	0.007	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.006	0.006	0.0007	3.143	2.1	8.4
	4	0.085	0.086	0.085	0.086	0.085	0.085	0.087	0.085	0.0008	3.143	2.4	9.5
	5	0.253	0.254	0.253	0.258	0.257	0.258	0.254	0.255	0.0022	3.143	6.9	27.6
	6	0.156	0.156	0.157	0.156	0.157	0.156	0.156	0.156	0.0006	3.143	2.0	8.1

### 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）不同浓度的空白加标水样。数据结果分别汇总于表1-5-1~1-5-8（低浓度）、表1-6-1~1-6-8（中浓度）、表1-7-1~1-7-8（高浓度）。

表 1-5-1 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
F <sup>-</sup>	1	0.046	0.047	0.048	0.048	0.047	0.045	0.0469	0.0012	2.5
	2	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.0452	0.0002	0.4
	3	0.046	0.048	0.051	0.046	0.047	0.046	0.0473	0.0020	4.2
	4	0.043	0.044	0.044	0.044	0.044	0.049	0.0447	0.0019	4.3
	5	0.051	0.051	0.051	0.051	0.050	0.05	0.0507	0.0005	1.0
	6	0.048	0.046	0.048	0.045	0.047	0.050	0.0473	0.0016	3.4

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(%)。

表 1-5-2 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Cl <sup>-</sup>	1	0.533	0.533	0.534	0.529	0.531	0.525	0.5308	0.0034	0.6
	2	0.480	0.499	0.501	0.500	0.500	0.501	0.497	0.0082	1.7
	3	0.527	0.549	0.537	0.529	0.527	0.543	0.5353	0.0092	1.7
	4	0.530	0.542	0.540	0.531	0.535	0.541	0.5365	0.0052	1.0
	5	0.489	0.493	0.490	0.516	0.499	0.518	0.5008	0.0130	2.6
	6	0.545	0.561	0.527	0.537	0.525	0.543	0.5396	0.0135	2.5

表 1-5-3 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	0.173	0.172	0.174	0.173	0.173	0.174	0.1731	0.0006	0.3
	2	0.161	0.161	0.163	0.161	0.161	0.161	0.1615	0.0009	0.6
	3	0.175	0.176	0.169	0.173	0.168	0.177	0.1730	0.0037	2.2
	4	0.165	0.165	0.163	0.173	0.176	0.174	0.1693	0.0055	3.3

	5	0.165	0.166	0.164	0.169	0.172	0.172	0.1680	0.0035	2.1
	6	0.180	0.188	0.187	0.188	0.180	0.183	0.1843	0.0037	2.0

表 1-5-4 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Br <sup>-</sup>	1	0.148	0.158	0.148	0.148	0.148	0.143	0.1487	0.0050	3.4
	2	0.139	0.145	0.146	0.144	0.148	0.144	0.1444	0.003	2.1
	3	0.142	0.159	0.147	0.151	0.150	0.153	0.1503	0.0057	3.8
	4	0.149	0.151	0.152	0.143	0.150	0.149	0.1489	0.0030	2.0
	5	0.152	0.151	0.148	0.144	0.149	0.146	0.1483	0.0030	2.0
	6	0.152	0.151	0.157	0.154	0.155	0.153	0.1537	0.0018	1.2

表 1-5-5 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0.528	0.527	0.528	0.528	0.528	0.524	0.5272	0.0015	0.3
	2	0.478	0.447	0.457	0.451	0.456	0.460	0.4582	0.0107	2.3
	3	0.522	0.524	0.541	0.526	0.524	0.545	0.5303	0.0100	1.9
	4	0.505	0.540	0.544	0.529	0.527	0.540	0.5308	0.0145	2.7
	5	0.518	0.517	0.510	0.513	0.508	0.515	0.5135	0.0039	0.8
	6	0.540	0.544	0.534	0.547	0.530	0.522	0.5363	0.0094	1.8

表 1-5-6 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	0.466	0.466	0.469	0.466	0.466	0.463	0.4660	0.0018	0.4
	2	0.460	0.464	0.417	0.463	0.462	0.462	0.4546	0.0186	4.1
	3	0.468	0.46	0.472	0.465	0.471	0.46	0.4656	0.0058	1.2
	4	0.460	0.492	0.493	0.451	0.501	0.489	0.4812	0.0203	4.2
	5	0.478	0.476	0.487	0.482	0.49	0.481	0.4823	0.0053	1.1
	6	0.479	0.467	0.467	0.479	0.472	0.468	0.4718	0.0057	1.2

表 1-5-7 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	0.224	0.222	0.222	0.229	0.222	0.224	0.2238	0.0027	1.2
	2	0.218	0.213	0.213	0.212	0.217	0.213	0.2144	0.0024	1.1
	3	0.210	0.226	0.204	0.227	0.215	0.209	0.2152	0.0095	4.4
	4	0.225	0.209	0.201	0.230	0.209	0.209	0.2139	0.0112	5.2
	5	0.226	0.215	0.226	0.207	0.200	0.210	0.2140	0.0105	4.9
	6	0.217	0.216	0.211	0.213	0.217	0.209	0.2138	0.0032	1.5

表 1-5-8 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0.423	0.424	0.423	0.426	0.426	0.423	0.4241	0.0012	0.3
	2	0.365	0.400	0.371	0.368	0.370	0.403	0.3795	0.0173	4.6
	3	0.422	0.419	0.435	0.426	0.420	0.416	0.4230	0.0068	1.6
	4	0.432	0.445	0.441	0.441	0.454	0.444	0.4428	0.0070	1.6
	5	0.454	0.457	0.463	0.463	0.473	0.469	0.4632	0.0071	1.5
	6	0.430	0.451	0.431	0.431	0.432	0.414	0.4313	0.0117	2.7

表 1-6-1 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
F <sup>-</sup>	1	0.075	0.075	0.075	0.075	0.076	0.078	0.0758	0.0013	1.7
	2	0.076	0.076	0.076	0.076	0.076	0.076	0.0760	0.0002	0.2
	3	0.073	0.076	0.078	0.073	0.073	0.077	0.0750	0.0023	3.0
	4	0.071	0.076	0.076	0.069	0.078	0.076	0.0742	0.0037	4.9
	5	0.073	0.072	0.070	0.069	0.070	0.071	0.0708	0.0015	2.1
	6	0.076	0.079	0.074	0.078	0.073	0.071	0.0751	0.0028	3.7

注： 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 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Cl <sup>-</sup>	1	0.671	0.674	0.672	0.678	0.672	0.674	0.6735	0.0026	0.4
	2	0.658	0.659	0.651	0.671	0.689	0.672	0.6666	0.0135	2.0
	3	0.673	0.675	0.664	0.672	0.676	0.666	0.6710	0.0049	0.7
	4	0.710	0.703	0.695	0.703	0.724	0.697	0.7053	0.0107	1.5
	5	0.652	0.647	0.658	0.660	0.653	0.649	0.6532	0.0050	0.8
	6	0.666	0.644	0.648	0.645	0.650	0.645	0.6496	0.0082	1.3

表 1-6-3 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	0.390	0.386	0.389	0.389	0.389	0.385	0.3880	0.0019	0.5
	2	0.381	0.386	0.386	0.385	0.386	0.387	0.3850	0.0018	0.5
	3	0.393	0.387	0.389	0.386	0.379	0.398	0.3887	0.0065	1.7
	4	0.416	0.389	0.381	0.390	0.429	0.385	0.3983	0.0193	4.8
	5	0.409	0.410	0.412	0.408	0.408	0.410	0.4095	0.0015	0.4
	6	0.406	0.402	0.406	0.397	0.400	0.399	0.4016	0.0036	0.9

表 1-6-4 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

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

Br <sup>-</sup>	1	0.448	0.449	0.445	0.448	0.443	0.448	0.4468	0.0024	0.5
	2	0.432	0.430	0.438	0.437	0.431	0.442	0.4351	0.0047	1.1
	3	0.456	0.449	0.435	0.44	0.458	0.453	0.4485	0.0092	2.0
	4	0.489	0.490	0.477	0.470	0.462	0.470	0.4761	0.0113	2.4
	5	0.451	0.453	0.446	0.452	0.450	0.448	0.4500	0.0026	0.6
	6	0.450	0.454	0.450	0.456	0.459	0.452	0.4534	0.0035	0.8

表 1-6-5 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	1.667	1.667	1.663	1.667	1.664	1.667	1.6657	0.0019	0.1
	2	1.459	1.477	1.486	1.483	1.479	1.490	1.4791	0.0108	0.7
	3	1.678	1.671	1.654	1.651	1.658	1.689	1.6668	0.0150	0.9
	4	1.669	1.686	1.676	1.662	1.669	1.696	1.6763	0.0126	0.8
	5	1.608	1.602	1.609	1.595	1.610	1.615	1.6065	0.0070	0.4
	6	1.532	1.575	1.581	1.587	1.596	1.588	1.5763	0.0227	1.4

表 1-6-6 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	1.501	1.511	1.500	1.501	1.515	1.502	1.5051	0.0065	0.4
	2	1.493	1.503	1.497	1.508	1.495	1.508	1.5004	0.0066	0.4
	3	1.509	1.497	1.493	1.489	1.512	1.486	1.5000	0.0125	0.8
	4	1.527	1.487	1.496	1.477	1.527	1.493	1.5012	0.0210	1.4
	5	1.520	1.509	1.513	1.517	1.515	1.515	1.5148	0.0037	0.2
	6	1.607	1.601	1.600	1.597	1.583	1.588	1.5957	0.0088	0.5

表 1-6-7 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	0.863	0.884	0.889	0.874	0.883	0.885	0.8797	0.0095	1.1
	2	0.863	0.873	0.879	0.875	0.876	0.882	0.8746	0.0065	0.7
	3	0.879	0.865	0.893	0.887	0.882	0.878	0.8807	0.0095	1.1
	4	0.848	0.873	0.900	0.917	0.932	0.892	0.8936	0.0302	3.4
	5	0.972	0.956	0.950	0.981	0.943	0.938	0.9567	0.0168	1.8
	6	0.837	0.835	0.839	0.836	0.832	0.838	0.8360	0.0023	0.3

表 1-6-8 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	1.642	1.649	1.641	1.646	1.641	1.647	1.6445	0.0034	0.2
	2	1.580	1.624	1.555	1.578	1.611	1.586	1.5891	0.0249	1.6
	3	1.629	1.637	1.645	1.656	1.647	1.622	1.6393	0.0125	0.8
	4	1.643	1.629	1.634	1.616	1.643	1.632	1.6328	0.0101	0.6

	5	1.538	1.547	1.521	1.525	1.54	1.533	1.5340	0.0097	0.6
	6	1.546	1.551	1.560	1.549	1.570	1.570	1.5576	0.0106	0.7

表 1-7-1 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
F <sup>-</sup>	1	0.159	0.156	0.160	0.160	0.155	0.157	0.1577	0.0019	1.2
	2	0.155	0.158	0.163	0.163	0.161	0.160	0.1600	0.0032	2.0
	3	0.165	0.168	0.154	0.148	0.153	0.159	0.1578	0.0076	4.8
	4	0.165	0.159	0.157	0.157	0.157	0.161	0.1593	0.0029	1.8
	5	0.151	0.154	0.153	0.149	0.154	0.150	0.1518	0.0021	1.4
	6	0.154	0.157	0.158	0.166	0.157	0.162	0.1591	0.0043	2.7

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(%)。

表 1-7-2 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Cl <sup>-</sup>	1	1.156	1.157	1.159	1.158	1.158	1.158	1.1577	0.0010	0.1
	2	1.157	1.178	1.179	1.202	1.153	1.173	1.1736	0.0178	1.5
	3	1.154	1.159	1.147	1.139	1.162	1.153	1.1523	0.0083	0.7
	4	1.143	1.150	1.150	1.145	1.150	1.143	1.1468	0.0035	0.3
	5	1.178	1.193	1.198	1.200	1.185	1.170	1.1873	0.0118	1.0
	6	1.061	1.118	1.127	1.140	1.132	1.131	1.1181	0.0290	2.6

表 1-7-3 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	0.613	0.614	0.615	0.615	0.616	0.614	0.6144	0.0011	0.2
	2	0.596	0.606	0.606	0.608	0.607	0.600	0.6038	0.0047	0.8
	3	0.612	0.609	0.597	0.623	0.591	0.617	0.6082	0.0121	2.0
	4	0.599	0.602	0.609	0.599	0.609	0.600	0.6031	0.0046	0.8
	5	0.605	0.602	0.611	0.608	0.610	0.61	0.6077	0.0035	0.6
	6	0.615	0.629	0.623	0.624	0.633	0.641	0.6275	0.0090	1.4

表 1-7-4 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Br <sup>-</sup>	1	0.633	0.638	0.629	0.625	0.629	0.627	0.6301	0.0048	0.8
	2	0.605	0.606	0.611	0.626	0.626	0.583	0.6094	0.0160	2.6
	3	0.627	0.618	0.634	0.658	0.627	0.633	0.6328	0.0136	2.1
	4	0.629	0.614	0.630	0.634	0.630	0.632	0.6283	0.0070	1.1
	5	0.635	0.636	0.647	0.650	0.648	0.643	0.6432	0.0064	1.0
	6	0.613	0.608	0.597	0.601	0.588	0.595	0.6002	0.0091	1.5



表 1-7-5 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	2.054	2.062	2.063	2.078	2.076	2.077	2.0682	0.0098	0.5
	2	1.885	1.892	1.893	1.903	1.912	1.873	1.8930	0.0138	0.7
	3	2.075	2.059	2.067	2.063	2.057	2.072	2.0655	0.0071	0.3
	4	2.032	2.032	2.045	2.037	2.045	2.030	2.0368	0.0067	0.3
	5	2.008	2.025	2.006	2.017	2.019	2.016	2.0152	0.0071	0.4
	6	1.890	1.937	1.952	1.951	1.951	1.954	1.9390	0.0249	1.3

表 1-7-6 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	4.694	4.695	4.653	4.638	4.628	4.637	4.6576	0.0298	0.6
	2	4.936	4.933	4.978	4.917	4.978	4.944	4.9475	0.0250	0.5
	3	4.672	4.654	4.643	4.667	4.659	4.646	4.6568	0.0114	0.2
	4	4.785	4.998	4.844	4.987	5.026	4.974	4.9357	0.0972	2.0
	5	4.538	4.544	4.54	4.563	4.551	4.57	4.5510	0.0130	0.3
	6	4.613	4.824	4.707	4.656	4.566	4.692	4.6764	0.0892	1.9

表 1-7-7 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	1.438	1.436	1.439	1.437	1.436	1.432	1.4363	0.0023	0.2
	2	1.423	1.437	1.448	1.450	1.450	1.414	1.4368	0.0152	1.1
	3	1.441	1.437	1.391	1.382	1.439	1.445	1.4192	0.0302	2.1
	4	1.498	1.326	1.348	1.449	1.441	1.429	1.4152	0.0653	4.6
	5	1.525	1.536	1.511	1.505	1.521	1.507	1.5175	0.0120	0.8
	6	1.388	1.386	1.387	1.378	1.376	1.375	1.3814	0.0060	0.4

表 1-7-8 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	2.081	2.081	2.090	2.082	2.081	2.081	2.0827	0.0038	0.2
	2	2.009	2.033	2.041	1.995	1.995	2.014	2.0145	0.0189	0.9
	3	2.074	2.086	2.076	2.063	2.089	2.081	2.0782	0.0094	0.5
	4	2.122	2.181	2.052	2.086	2.199	2.120	2.1267	0.0556	2.6
	5	2.015	2.013	2.025	2.028	2.022	2.017	2.0200	0.0059	0.3
	6	1.862	1.859	1.854	1.885	1.869	1.867	1.8661	0.0108	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 1-8-1~1-8-8 和表 1-9-1~1-9-8。

表 1-8-1 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
F <sup>-</sup>	1	0.630	0.635	0.628	0.651	0.630	0.630	0.6340	0.0086	1.4
	2	0.651	0.650	0.648	0.644	0.644	0.641	0.6463	0.0039	0.6
	3	0.627	0.626	0.630	0.635	0.628	0.651	0.6328	0.0095	1.5
	4	0.630	0.630	0.651	0.650	0.648	0.644	0.6422	0.0097	1.5
	5	0.644	0.641	0.649	0.640	0.643	0.643	0.6433	0.0031	0.5
	6	0.643	0.640	0.639	0.642	0.639	0.642	0.6408	0.0017	0.3

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(%)。

表 1-8-2 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Cl <sup>-</sup>	1	36.064	36.18	36.215	37.299	35.827	35.847	36.2387	0.5444	1.5
	2	36.660	36.896	36.967	36.992	37.077	37.076	36.9447	0.1555	0.4
	3	35.898	35.939	36.064	36.180	36.215	37.299	36.2658	0.5216	1.4
	4	35.827	35.847	36.660	36.896	36.967	36.992	36.5315	0.5506	1.5
	5	37.077	37.076	37.044	37.022	37.052	36.710	36.9968	0.1420	0.4
	6	36.710	36.632	36.649	36.713	36.738	36.747	36.6982	0.0472	0.1

表 1-8-3 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	0.627	0.647	0.629	0.607	0.623	0.612	0.6242	0.0141	2.3
	2	0.678	0.630	0.640	0.616	0.640	0.643	0.6412	0.0206	3.2
	3	0.634	0.629	0.627	0.647	0.629	0.627	0.6322	0.0077	1.2
	4	0.623	0.612	0.678	0.630	0.640	0.616	0.6332	0.0241	3.8
	5	0.640	0.643	0.649	0.627	0.630	0.610	0.6332	0.0140	2.2
	6	0.610	0.645	0.618	0.646	0.635	0.637	0.6318	0.0147	2.3

表 1-8-4 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Br <sup>-</sup>	1	0.238	0.242	0.235	0.241	0.240	0.238	0.2390	0.0025	1.1
	2	0.226	0.246	0.241	0.231	0.223	0.229	0.2327	0.0090	3.9
	3	0.227	0.230	0.238	0.242	0.235	0.241	0.2355	0.0060	2.6
	4	0.240	0.238	0.226	0.246	0.241	0.231	0.2370	0.0073	3.1
	5	0.223	0.229	0.239	0.234	0.244	0.245	0.2357	0.0087	3.7
	6	0.245	0.235	0.261	0.261	0.232	0.254	0.2480	0.0127	5.1

表 1-8-5 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
------	-----	--------	--	--	--	--	--	-------------	-------	-------

称	编号	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	14.788	14.844	14.862	14.846	15.316	14.663	14.8865	0.2228	1.5
	2	15.165	15.177	15.132	15.146	15.186	15.176	15.1637	0.0207	0.1
	3	14.735	14.788	14.844	14.862	14.846	15.316	14.8985	0.2099	1.4
	4	14.663	14.737	15.165	15.177	15.132	15.146	15.0033	0.2366	1.6
	5	15.186	15.176	15.145	15.129	15.164	15.109	15.1515	0.0293	0.2
	6	15.109	15.038	14.988	14.987	15.068	15.046	15.0393	0.0471	0.3

表 1-8-6 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSD %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	5.966	5.842	5.931	5.913	5.864	5.941	5.9095	0.0475	0.8
	2	5.408	5.375	5.471	5.495	5.530	5.588	5.4778	0.0783	1.4
	3	5.959	5.966	5.842	5.931	5.913	5.864	5.9125	0.0504	0.9
	4	5.941	5.881	5.408	5.375	5.471	5.495	5.5952	0.2491	4.5
	5	5.530	5.588	5.544	5.596	5.557	5.527	5.5570	0.0293	0.5
	6	5.527	5.456	5.638	5.551	5.498	5.562	5.5387	0.0619	1.1

表 1-8-7 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSD %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	5.345	5.333	5.329	5.382	5.266	5.137	5.2987	0.0876	1.7
	2	5.125	5.084	5.043	4.817	4.998	4.902	4.9950	0.1660	3.3
	3	4.821	4.639	4.722	4.594	4.510	4.645	4.6890	0.1781	3.8
	4	4.500	4.559	4.407	4.178	4.087	4.344	4.3458	0.1834	4.2
	5	4.549	4.511	4.521	4.208	4.139	4.262	4.3650	0.1821	4.2
	6	4.642	4.697	4.662	5.108	5.101	5.079	4.882	0.2358	4.8

表 1-8-8 水质加标样品（地表水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSD %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	78.474	78.89	79.316	79.537	82.114	78.622	79.4922	1.3464	1.7
	2	80.213	80.240	80.399	78.612	78.750	78.680	79.4823	0.8816	1.1
	3	78.429	78.474	78.89	79.316	79.537	82.114	79.4600	1.3733	1.7
	4	78.622	78.632	80.213	80.240	80.399	78.612	79.4530	0.9126	1.1
	5	78.750	78.680	78.619	78.452	78.560	78.017	78.5130	0.2635	0.3
	6	78.017	77.675	77.885	78.008	78.024	78.207	77.9693	0.1772	0.2

表 1-9-1 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSD %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
F <sup>-</sup>	1	0.494	0.498	0.509	0.493	0.491	0.489	0.4957	0.0072	1.5
	2	0.492	0.494	0.492	0.493	0.494	0.493	0.4930	0.0009	0.2
	3	0.505	0.505	0.498	0.504	0.495	0.504	0.5018	0.0043	0.8

	4	0.502	0.511	0.500	0.507	0.509	0.508	0.5062	0.0043	0.8
	5	0.527	0.531	0.527	0.512	0.510	0.509	0.5193	0.0100	1.9
	6	0.512	0.51	0.509	0.506	0.507	0.508	0.5087	0.0022	0.4

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(%)。

表 1-9-2 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Cl <sup>-</sup>	1	30.497	31.138	30.714	30.209	30.217	30.194	30.4948	0.3771	1.2
	2	30.495	30.519	30.509	30.524	30.525	30.528	30.5167	0.0125	0.1
	3	30.700	30.731	30.518	30.712	30.738	30.729	30.6880	0.0844	0.3
	4	30.746	30.73	30.749	30.836	30.899	31.271	30.8718	0.2061	0.7
	5	31.234	31.365	31.633	30.729	30.713	30.762	31.0727	0.3923	1.3
	6	30.729	30.713	30.762	30.868	30.878	30.88	30.8050	0.0788	0.3

表 1-9-3 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	0.504	0.527	0.513	0.594	0.515	0.506	0.5265	0.0341	6.5
	2	0.513	0.513	0.511	0.506	0.512	0.511	0.5110	0.0026	0.5
	3	0.581	0.580	0.579	0.571	0.570	0.580	0.5768	0.0050	0.9
	4	0.562	0.559	0.562	0.575	0.59	0.549	0.5662	0.0143	2.5
	5	0.604	0.600	0.582	0.583	0.595	0.586	0.5917	0.0093	1.6
	6	0.583	0.595	0.586	0.585	0.592	0.583	0.5873	0.0050	0.9

表 1-9-4 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Br <sup>-</sup>	1	0.211	0.216	0.213	0.210	0.208	0.210	0.2113	0.0028	1.3
	2	0.211	0.209	0.211	0.211	0.208	0.210	0.2100	0.0013	0.6
	3	0.234	0.227	0.220	0.225	0.223	0.227	0.2260	0.0047	2.1
	4	0.230	0.232	0.221	0.234	0.241	0.238	0.2327	0.0070	3.0
	5	0.235	0.224	0.234	0.209	0.236	0.226	0.2273	0.0103	4.5
	6	0.229	0.236	0.226	0.245	0.243	0.220	0.2332	0.0099	4.2

表 1-9-5 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	14.370	14.590	14.322	14.256	14.288	14.255	14.3468	0.1268	0.9
	2	14.332	14.359	14.344	14.300	14.298	14.298	14.3218	0.0268	0.2
	3	14.690	14.585	14.617	14.549	14.587	14.645	14.6122	0.0500	0.3
	4	14.690	14.652	14.622	14.542	14.594	14.545	14.6075	0.0589	0.4
	5	14.602	14.644	14.586	14.429	14.416	14.301	14.4963	0.1343	0.9
	6	14.429	14.416	14.301	14.561	14.487	14.496	14.4483	0.0890	0.6

表 1-9-6 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	6.115	6.059	6.193	6.113	6.151	6.107	6.1230	0.0452	0.7
	2	6.157	6.151	6.075	6.156	6.066	6.147	6.1253	0.0427	0.7
	3	5.904	5.921	5.899	5.834	5.917	5.906	5.8968	0.0319	0.5
	4	5.927	5.943	5.916	5.885	5.899	5.922	5.9153	0.0207	0.3
	5	5.704	5.707	5.629	5.902	5.804	5.899	5.7742	0.1125	1.9
	6	5.902	5.804	5.899	5.948	5.987	5.911	5.9085	0.0613	1.0

表 1-9-7 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	4.355	4.356	4.356	4.357	4.496	4.443	4.3938	0.0610	1.4
	2	4.139	4.065	4.072	4.131	4.155	4.113	4.1125	0.0367	0.9
	3	4.355	4.456	4.32	4.293	4.311	4.23	4.3275	0.0752	1.7
	4	4.425	4.492	4.395	4.267	4.304	4.302	4.3642	0.0871	2.0
	5	4.224	4.310	4.227	4.368	4.383	4.378	4.3150	0.0741	1.7
	6	4.379	4.395	4.425	4.417	4.577	4.539	4.4553	0.0820	1.8

表 1-9-8 水质加标样品（地下水）精密度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD %
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	37.680	38.095	37.229	37.51	37.369	37.561	37.5740	0.2993	0.8
	2	37.770	37.617	37.739	37.864	37.704	37.672	37.7277	0.0853	0.2
	3	37.923	37.926	38.863	38.723	38.765	38.847	38.5078	0.4548	1.2
	4	38.418	38.579	38.468	38.837	38.883	39.343	38.7547	0.3452	0.9
	5	41.621	41.675	42.506	39.437	39.416	39.484	40.6898	1.3987	3.4
	6	39.437	39.416	39.484	38.904	38.993	38.946	39.1967	0.2751	0.7

### 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1-10-1~1-10-8（低浓度）、表1-11-1~1-11-8（中浓度）、表1-12-1~1-12-8（高浓度）。

表 1-10-1 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
F <sup>-</sup>	1	0.758	0.750	0.721	0.735	0.735	0.732	0.7385	0.75	98.5
	2	0.754	0.754	0.757	0.750	0.758	0.753	0.754	0.75	100.5
	3	0.743	0.761	0.754	0.768	0.744	0.742	0.7520	0.75	100.3
	4	0.744	0.747	0.770	0.769	0.765	0.766	0.7601	0.75	98.7

	5	0.700	0.710	0.710	0.720	0.720	0.720	0.7133	0.75	95.1
	6	0.729	0.725	0.740	0.751	0.743	0.736	0.7375	0.75	98.3

注:  $\bar{x}_i$  为平均值(mg/L);  $\mu$  为加标量(mg/L);  $P_i$  为回收率(%)。

表 1-10-2 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	$P_i\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Cl <sup>-</sup>	1	1.506	1.507	1.508	1.502	1.509	1.507	1.5064	1.50	100.4
	2	1.529	1.471	1.438	1.410	1.473	1.466	1.4646	1.50	97.6
	3	1.486	1.478	1.493	1.502	1.487	1.514	1.4933	1.50	99.6
	4	1.516	1.511	1.567	1.541	1.530	1.531	1.5327	1.50	97.9
	5	1.540	1.520	1.530	1.510	1.540	1.500	1.5233	1.50	101.6
	6	1.446	1.470	1.462	1.456	1.473	1.463	1.4615	1.50	97.4

表 1-10-3 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	$P_i\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	2.038	2.044	2.048	2.047	2.044	2.045	2.0443	2.00	102.2
	2	2.097	2.077	2.073	2.051	2.095	2.030	2.0705	2.00	103.5
	3	1.973	1.984	2.016	1.993	2.011	1.976	1.9922	2.00	99.6
	4	2.003	1.990	2.111	2.056	2.065	2.071	2.0493	2.00	97.6
	5	2.030	2.020	2.030	2.000	2.020	2.010	2.0183	2.00	100.9
	6	1.924	1.881	1.876	1.948	1.948	1.962	1.9231	2.00	96.2

表 1-10-4 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	$P_i\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Br <sup>-</sup>	1	2.484	2.478	2.471	2.431	2.430	2.429	2.4539	2.50	98.2
	2	2.531	2.513	2.523	2.485	2.498	2.507	2.5094	2.50	100.4
	3	2.507	2.487	2.493	2.491	2.498	2.489	2.4942	2.50	99.8
	4	2.432	2.432	2.509	2.473	2.459	2.471	2.4627	2.50	101.5
	5	2.450	2.430	2.460	2.470	2.410	2.440	2.4433	2.50	97.7
	6	2.331	2.395	2.391	2.363	2.383	2.368	2.3716	2.50	94.9

表 1-10-5 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	$P_i\%$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	2.500	2.501	2.501	2.502	2.502	2.501	2.5011	2.50	100.0
	2	2.419	2.386	2.390	2.357	2.394	2.373	2.3866	2.50	95.5
	3	2.491	2.503	2.496	2.485	2.507	2.491	2.4955	2.50	99.8
	4	2.338	2.339	2.381	2.363	2.355	2.367	2.3572	2.50	106.1
	5	2.550	2.550	2.530	2.520	2.550	2.550	2.5417	2.50	101.7
	6	2.369	2.462	2.387	2.382	2.384	2.407	2.3983	2.50	95.9

表 1-10-6 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	4.011	4.000	4.003	4.008	4.007	4.010	4.0064	4.00	100.2
	2	4.021	3.970	3.972	3.862	4.017	3.986	3.9714	4.00	99.3
	3	3.879	3.896	3.974	4.012	4.139	3.998	3.9830	4.00	99.6
	4	3.857	3.881	3.916	3.765	3.880	3.873	3.8620	4.00	103.6
	5	4.110	4.160	4.130	4.120	4.110	4.130	4.1267	4.00	103.2
	6	3.860	3.715	3.739	3.840	3.985	3.918	3.8429	4.00	96.1

表 1-10-7 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	2.501	2.500	2.501	2.501	2.502	2.501	2.5011	2.50	100.0
	2	2.421	2.561	2.390	2.357	2.400	2.407	2.4228	2.50	96.9
	3	2.493	2.487	2.489	2.476	2.512	2.509	2.4943	2.50	99.8
	4	2.476	2.477	2.509	2.509	2.477	2.477	2.4875	2.50	100.5
	5	2.570	2.430	2.400	2.520	2.350	2.300	2.4283	2.50	97.1
	6	2.468	2.457	2.456	2.448	2.458	2.452	2.4565	2.50	98.3

表 1-10-8 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	5.003	5.002	5.006	5.000	5.003	5.008	5.0035	5.00	100.1
	2	4.970	4.922	4.897	4.936	4.985	5.028	4.9562	5.00	99.1
	3	4.987	4.863	4.977	5.023	5.019	4.992	4.9768	5.00	99.5
	4	4.848	4.864	4.889	4.888	4.864	4.864	4.8695	5.00	102.7
	5	5.230	5.210	5.200	5.200	5.220	5.190	5.2083	5.00	104.2
	6	4.892	4.926	4.866	4.824	4.867	4.867	4.8737	5.00	97.5

表 1-11-1 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
F <sup>-</sup>	1	1.442	1.445	1.444	1.438	1.448	1.458	1.4459	1.50	96.4
	2	1.470	1.502	1.506	1.504	1.506	1.494	1.4971	1.50	99.8
	3	1.484	1.487	1.509	1.513	1.511	1.507	1.5018	1.50	100.1
	4	1.514	1.562	1.483	1.517	1.532	1.556	1.5273	1.50	98.2
	5	1.510	1.510	1.500	1.510	1.510	1.520	1.5100	1.50	100.7
	6	1.469	1.490	1.480	1.477	1.459	1.453	1.4714	1.50	98.1

注： $\bar{x}_i$  为平均值(mg/L)； $\mu$  为加标量(mg/L)；Pi 为回收率(%)。

表 1-11-2 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			

Cl <sup>-</sup>	1	2.506	2.499	2.500	2.503	2.506	2.507	2.5037	2.50	100.1
	2	2.408	2.453	2.457	2.455	2.462	2.545	2.4633	2.50	98.5
	3	2.487	2.499	2.512	2.505	2.522	2.486	2.5018	2.50	100.1
	4	2.432	2.499	2.380	2.472	2.461	2.508	2.4587	2.50	101.7
	5	2.470	2.500	2.520	2.490	2.500	2.500	2.4967	2.50	99.9
	6	2.413	2.532	2.464	2.429	2.415	2.498	2.4584	2.50	98.3

表 1-11-3 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	4.182	4.196	4.193	4.008	4.029	4.035	4.1073	4.00	102.7
	2	4.155	4.273	4.264	4.253	4.263	4.205	4.2353	4.00	105.9
	3	3.983	3.876	3.865	3.936	3.981	4.024	3.9442	4.00	98.6
	4	3.968	4.111	3.792	3.913	3.846	4.110	3.9567	4.00	101.1
	5	3.970	4.020	3.990	4.000	4.030	4.010	4.0033	4.00	100.1
	6	3.822	3.899	3.885	3.864	3.916	3.835	3.8699	4.00	96.7

表 1-11-4 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Br <sup>-</sup>	1	3.349	3.353	3.356	3.355	3.363	3.367	3.3571	3.50	95.9
	2	3.527	3.521	3.559	3.545	3.599	3.586	3.5563	3.50	101.6
	3	3.518	3.487	3.479	3.496	3.489	3.478	3.4912	3.50	99.7
	4	3.551	3.638	3.395	3.516	3.483	3.663	3.5410	3.50	98.8
	5	3.500	3.520	3.530	3.530	3.510	3.510	3.5167	3.50	100.5
	6	3.314	3.350	3.302	3.251	3.316	3.366	3.3165	3.50	94.8

表 1-11-5 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	3.624	3.532	3.536	3.554	3.581	3.506	3.5552	3.50	101.6
	2	3.275	3.296	3.321	3.304	3.328	3.301	3.3042	3.50	94.4
	3	3.493	3.489	3.476	3.527	3.519	3.558	3.5103	3.50	100.3
	4	3.459	3.431	3.365	3.332	3.422	3.443	3.4087	3.50	102.7
	5	3.520	3.530	3.530	3.500	3.510	3.490	3.5133	3.50	100.4
	6	3.230	3.420	3.260	3.484	3.252	3.424	3.3449	3.50	95.6

表 1-11-6 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	5.025	5.043	5.037	5.035	5.051	5.073	5.0441	5.00	100.9
	2	4.854	5.022	5.023	5.004	5.025	5.005	4.9886	5.00	99.8
	3	5.034	5.022	4.879	4.984	4.937	4.912	4.9613	5.00	99.2
	4	4.854	4.820	4.857	4.840	4.847	4.820	4.8397	5.00	103.3



	5	5.080	5.110	5.150	5.060	5.160	5.120	5.1133	5.00	102.3
	6	5.028	4.878	4.862	4.823	4.891	4.894	4.8960	5.00	97.9

表 1-11-7 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	5.011	5.008	5.021	5.014	5.021	5.008	5.0138	5.00	100.3
	2	5.108	5.096	5.171	5.105	5.085	5.032	5.0994	5.00	102.0
	3	4.956	4.983	4.892	5.013	5.015	4.973	4.9720	5.00	99.4
	4	4.972	4.823	4.972	4.823	4.777	4.823	4.8650	5.00	102.8
	5	4.930	4.850	4.950	4.830	4.800	4.880	4.8733	5.00	97.5
	6	4.949	4.948	4.951	4.936	4.944	4.936	4.9441	5.00	98.9

表 1-11-8 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	9.957	9.962	9.948	9.954	9.983	9.972	9.9627	10.00	99.6
	2	10.215	10.815	10.576	10.403	10.457	10.452	10.4865	10.00	104.9
	3	9.989	10.021	9.976	9.924	9.714	10.013	9.9846	10.00	99.8
	4	9.811	9.734	9.812	9.734	9.745	9.734	9.7617	10.00	102.4
	5	9.900	9.920	9.890	10.030	9.950	10.100	9.9650	10.00	99.7
	6	9.412	10.039	9.624	9.539	9.375	9.785	9.6290	10.00	96.3

表 1-12-1 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
F <sup>-</sup>	1	2.968	2.985	2.981	2.992	2.991	2.987	2.9842	3.00	99.5
	2	2.920	2.949	2.950	2.947	2.953	2.951	2.9449	3.00	98.2
	3	3.097	3.136	2.989	2.997	2.837	2.798	2.9757	3.00	99.2
	4	2.704	2.892	2.892	2.943	2.892	2.889	2.8687	3.00	104.6
	5	3.080	3.070	3.090	3.060	3.070	3.100	3.0783	3.00	102.6
	6	2.966	3.033	3.046	3.063	3.054	3.044	3.0342	3.00	101.1

注:  $\bar{x}_i$  为平均值(mg/L);  $\mu$  为加标量(mg/L);  $P_i$  为回收率(%)。

表 1-12-2 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Cl <sup>-</sup>	1	4.502	4.503	4.503	4.503	4.502	4.509	4.5037	4.50	100.1
	2	4.389	4.421	4.364	4.426	4.431	4.431	4.4103	4.50	98.0
	3	4.485	4.497	4.436	4.492	4.596	4.523	4.5048	4.50	100.1
	4	4.470	4.458	4.470	4.458	4.403	4.403	4.4437	4.50	101.3
	5	4.600	4.550	4.630	4.580	4.610	4.560	4.5883	4.50	102.0
	6	4.495	4.491	4.508	4.477	4.482	4.500	4.4923	4.50	99.8

表 1-12-3 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	6.012	6.006	6.004	6.013	6.008	6.010	6.0087	6.00	100.1
	2	6.458	6.485	6.395	6.455	6.487	6.466	6.4577	6.00	107.6
	3	5.977	5.865	5.937	6.014	6.178	5.982	5.9922	6.00	99.9
	4	6.058	5.937	6.147	5.992	6.055	6.107	6.0493	6.00	99.2
	5	5.970	5.910	5.950	5.900	5.880	5.960	5.9283	6.00	98.8
	6	5.975	6.140	6.146	6.134	6.140	6.104	6.1064	6.00	101.8

表 1-12-4 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
Br <sup>-</sup>	1	4.556	4.555	4.563	4.561	4.561	4.561	4.5595	4.50	101.3
	2	4.581	4.599	4.580	4.524	4.545	4.575	4.5674	4.50	101.5
	3	4.507	4.489	4.473	4.478	4.486	4.481	4.4857	4.50	99.7
	4	4.522	4.476	4.517	4.476	4.495	4.402	4.4813	4.50	100.4
	5	4.550	4.530	4.620	4.510	4.480	4.600	4.5483	4.50	101.1
	6	4.426	4.413	4.394	4.428	4.469	4.440	4.4285	4.50	98.4

表 1-12-5 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	4.501	4.504	4.501	4.506	4.503	4.506	4.5034	4.50	100.1
	2	4.241	4.263	4.268	4.255	4.258	4.263	4.2579	4.50	94.6
	3	4.483	4.527	4.518	4.479	4.524	4.509	4.5067	4.50	100.1
	4	4.398	4.399	4.403	4.400	4.401	4.401	4.4002	4.50	102.3
	5	4.520	4.490	4.450	4.400	4.480	4.510	4.4750	4.50	99.4
	6	4.483	4.475	4.483	4.502	4.478	4.468	4.4813	4.50	99.6

表 1-12-6 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	10.034	10.052	10.152	10.058	10.105	10.006	10.0677	10.00	100.7
	2	10.228	10.170	10.282	10.243	10.073	10.268	10.2108	10.00	102.1
	3	10.213	9.976	10.034	10.164	9.984	10.174	10.0762	10.00	100.8
	4	10.010	9.848	9.800	10.030	9.795	9.861	9.8906	10.00	101.1
	5	10.190	10.130	10.100	10.220	10.210	10.150	10.1667	10.00	101.7
	6	9.952	9.938	9.807	10.186	10.056	9.870	9.9679	10.00	99.7

表 1-12-7 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	10.011	10.009	10.011	10.015	10.021	10.015	10.0137	10.00	100.1

	2	9.603	9.948	9.748	9.600	9.611	9.601	9.6853	10.00	96.9
	3	9.791	10.021	10.076	9.896	10.077	9.813	9.9703	10.00	99.7
	4	10.370	9.552	9.361	10.560	9.532	9.894	9.8782	10.00	101.2
	5	9.830	9.760	9.780	9.660	9.620	9.720	9.7283	10.00	97.3
	6	9.935	9.935	9.943	9.962	9.963	9.947	9.9476	10.00	99.5

表 1-12-8 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	20.012	20.008	20.026	20.002	20.023	20.006	20.0130	20.00	100.1
	2	20.900	20.759	20.783	20.777	20.809	20.868	20.8157	20.00	104.1
	3	20.091	19.783	20.043	19.891	19.793	19.946	19.9245	20.00	99.6
	4	20.060	20.070	20.140	20.000	19.890	19.810	19.9950	20.00	100.0
	5	20.430	20.580	20.400	20.390	20.520	20.500	20.4700	20.00	102.4
	6	20.037	19.976	19.997	19.971	20.023	19.905	19.9846	20.00	99.9

### 1.6 实际水质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1-13-1~1-13-8 水质加标样品（地表水）准确度测试结果汇总表，表1-14-1~1-14-8 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

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
F <sup>-</sup>	1	x	0.222	0.222	0.222	0.220	0.225	0.223	0.222	0.40	102.9
		y	0.630	0.635	0.628	0.651	0.630	0.630	0.634		
	2	x	0.241	0.240	0.254	0.244	0.246	0.248	0.246	0.40	100.2
		y	0.651	0.650	0.648	0.644	0.644	0.641	0.646		
	3	x	0.220	0.236	0.222	0.222	0.222	0.220	0.224	0.40	102.3
		y	0.627	0.626	0.630	0.635	0.628	0.651	0.633		
	4	x	0.225	0.223	0.241	0.240	0.254	0.244	0.238	0.40	101.1
		y	0.630	0.630	0.651	0.650	0.648	0.644	0.642		
	5	x	0.246	0.248	0.233	0.237	0.237	0.243	0.241	0.40	100.7
		y	0.644	0.641	0.649	0.640	0.643	0.643	0.643		
	6	x	0.243	0.249	0.234	0.238	0.243	0.245	0.242	0.40	99.7
		y	0.643	0.640	0.639	0.642	0.639	0.642	0.641		

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)； $\mu$  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

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
	1	x	24.469	24.367	24.399	24.481	24.44	24.83	24.498	10.00	117.4
		y	36.064	36.18	36.215	37.299	35.827	35.847	36.239		
		x	25.320	25.324	25.343	25.192	25.212	25.293	25.281	10.00	116.6

Cl <sup>-</sup>	3	y	36.660	36.896	36.967	36.992	37.077	37.076	36.945	10.00	118.2
		x	24.457	24.504	24.469	24.367	24.399	24.481	24.446		
	4	y	35.898	35.939	36.064	36.180	36.215	37.299	36.266	10.00	114.6
		x	24.440	24.830	25.320	25.324	25.343	25.192	25.075		
	5	y	35.827	35.847	36.660	36.896	36.967	36.992	36.532	10.00	116.6
		x	25.212	25.293	25.467	25.472	25.485	25.110	25.340		
	6	y	37.077	37.076	37.044	37.022	37.052	36.710	36.997	10.00	114.1
		x	25.110	25.209	25.185	25.383	25.408	25.423	25.286		
		y	36.710	36.632	36.649	36.713	36.738	36.747	36.698		
		x									

表 1-13-3 水质（地表水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	x	0.212	0.186	0.156	0.163	0.166	0.177	0.177	0.50	89.5
		y	0.627	0.647	0.629	0.607	0.623	0.612	0.624		
	2	x	0.190	0.156	0.198	0.161	0.150	0.183	0.173	0.50	93.6
		y	0.678	0.630	0.640	0.616	0.640	0.643	0.641		
	3	x	0.147	0.219	0.212	0.186	0.156	0.163	0.181	0.50	90.3
		y	0.634	0.629	0.627	0.647	0.629	0.627	0.632		
	4	x	0.166	0.177	0.190	0.156	0.198	0.161	0.175	0.50	91.7
		y	0.623	0.612	0.678	0.630	0.640	0.616	0.633		
	5	x	0.150	0.183	0.197	0.203	0.168	0.149	0.175	0.50	91.6
		y	0.640	0.643	0.649	0.627	0.630	0.610	0.633		
	6	x	0.149	0.154	0.165	0.159	0.191	0.183	0.167	0.50	93.0
		y	0.610	0.645	0.618	0.646	0.635	0.637	0.632		

表 1-13-4 水质（地表水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Br <sup>-</sup>	1	x	0	0	0	0	0	0	0	0.25	95.6
		y	0.238	0.242	0.235	0.241	0.240	0.238	0.239		
	2	x	0	0	0	0	0	0	0	0.25	93.1
		y	0.226	0.246	0.241	0.231	0.223	0.229	0.233		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0	0.25	94.2
		y	0.227	0.230	0.238	0.242	0.235	0.241	0.236		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0	0.25	94.8
		y	0.240	0.238	0.226	0.246	0.241	0.231	0.237		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0	0.25	94.3
		y	0.223	0.229	0.239	0.234	0.244	0.245	0.236		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0	0.25	99.2
		y	0.245	0.235	0.261	0.261	0.232	0.254	0.248		

表 1-13-5 水质（地表水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
	1	x	4.877	4.838	4.921	4.942	4.864	5.018	4.910	10.00	99.8
		y	14.788	14.844	14.862	14.846	15.316	14.663	14.887		
		x	5.198	5.202	5.232	5.222	5.164	5.169	5.198	10.00	99.7

2

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3	y	15.165	15.177	15.132	15.146	15.186	15.176	15.164	10.00	100.0
		x	4.931	4.877	4.838	4.921	4.942	4.864	4.896		
	4	y	14.735	14.788	14.844	14.862	14.846	15.316	14.899	10.00	98.3
		x	5.018	5.155	5.198	5.202	5.232	5.222	5.171		
	5	y	14.663	14.737	15.165	15.177	15.132	15.146	15.003	10.00	98.7
		x	5.164	5.169	5.408	5.407	5.398	5.161	5.285		
	6	y	15.186	15.176	15.145	15.129	15.164	15.109	15.152	10.00	98.1
		x	5.161	5.218	5.192	5.247	5.282	5.268	5.228		
		y	15.109	15.038	14.988	14.987	15.068	15.046	15.039		
		x									

表 1-13-6 水质（地表水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	x	0	0	0	0	0	0	6.00	98.5
		y	5.966	5.842	5.931	5.913	5.864	5.941		
	2	x	0	0	0	0	0	0	6.00	91.3
		y	5.408	5.375	5.471	5.495	5.530	5.588		
	3	x	0	0	0	0	0	0	6.00	98.5
		y	5.959	5.966	5.842	5.931	5.913	5.864		
	4	x	0	0	0	0	0	0	6.00	93.3
		y	5.941	5.881	5.408	5.375	5.471	5.495		
	5	x	0	0	0	0	0	0	6.00	92.6
		y	5.530	5.588	5.544	5.596	5.557	5.527		
	6	x	0	0	0	0	0	0	6.00	92.3
		y	5.527	5.456	5.638	5.551	5.498	5.562		

表 1-13-7 水质（地表水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	x	0	0	0	0	0	0	5.00	106.0
		y	5.345	5.333	5.329	5.382	5.266	5.137		
	2	x	0	0	0	0	0	0	5.00	99.9
		y	5.125	5.084	5.043	4.817	4.998	4.902		
	3	x	0	0	0	0	0	0	5.00	93.1
		y	4.821	4.639	4.722	4.594	4.51	4.645		
	4	x	0	0	0	0	0	0	5.00	86.9
		y	4.500	4.559	4.407	4.178	4.087	4.344		
	5	x	0	0	0	0	0	0	5.00	87.3
		y	4.549	4.511	4.521	4.208	4.139	4.262		
	6	x	0	0	0	0	0	0	5.00	93.0
		y	4.142	4.197	4.262	5.108	5.101	5.079		

表 1-13-8 水质（地表水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
	1	x	56.234	56.096	55.976	55.626	56.249	55.953	20.00	117.3
		y	78.474	78.890	79.316	79.537	82.114	78.622		
		x	57.826	57.872	57.876	57.632	57.749	57.856	57.802	20.00

2

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3	y	80.213	80.240	80.399	78.612	78.750	78.680	79.482	20.00	117.2
		x	55.888	56.234	56.096	55.976	55.626	56.249	56.012		
	4	y	78.429	78.474	78.890	79.316	79.537	82.114	79.460	20.00	110.9
		x	55.953	56.430	57.826	57.872	57.876	57.632	57.265		
	5	y	78.622	78.632	80.213	80.240	80.399	78.612	79.453	20.00	96.4
		x	57.749	57.856	60.657	60.821	60.799	57.474	59.226		
	6	y	78.750	78.680	78.619	78.452	78.560	78.017	78.513	20.00	97.3
		x	57.474	57.644	57.626	59.373	59.663	59.295	58.513		
		y	78.017	77.675	77.885	78.008	78.024	78.207	77.969		
		x									

表 1-14-1 水质（地下水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
F <sup>-</sup>	1	x	0.098	0.105	0.101	0.104	0.104	0.103	0.103	0.40	98.3
		y	0.494	0.498	0.509	0.493	0.491	0.489	0.496		
	2	x	0.102	0.103	0.106	0.106	0.102	0.109	0.105	0.40	97.1
		y	0.492	0.494	0.492	0.493	0.494	0.493	0.493		
	3	x	0.089	0.090	0.088	0.097	0.097	0.092	0.092	0.40	102.4
		y	0.505	0.505	0.498	0.504	0.495	0.504	0.502		
	4	x	0.103	0.097	0.100	0.107	0.094	0.106	0.101	0.40	101.3
		y	0.502	0.511	0.500	0.507	0.509	0.508	0.506		
	5	x	0.097	0.100	0.096	0.100	0.105	0.104	0.100	0.40	104.8
		y	0.527	0.531	0.527	0.512	0.510	0.509	0.519		
	6	x	0.100	0.105	0.104	0.113	0.113	0.118	0.109	0.40	100.0
		y	0.512	0.510	0.509	0.506	0.507	0.508	0.509		

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)；  $\mu$  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

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Cl <sup>-</sup>	1	x	19.513	19.496	19.500	19.466	19.470	19.509	19.492	10.00	110.3
		y	30.497	31.138	30.714	30.209	30.217	30.194	30.495		
	2	x	19.460	19.464	19.792	19.325	19.452	20.034	19.588	10.00	109.3
		y	30.495	30.519	30.509	30.524	30.525	30.528	30.517		
	3	x	19.240	19.280	19.300	19.280	19.660	19.460	19.370	10.00	113.2
		y	30.700	30.731	30.518	30.712	30.738	30.729	30.688		
	4	x	19.366	19.355	19.347	19.412	19.411	19.446	19.390	10.00	114.8
		y	30.746	30.730	30.749	30.836	30.899	31.271	30.872		
	5	x	19.242	19.254	19.271	19.469	19.469	19.543	19.375	10.00	117.0
		y	31.234	31.365	31.633	30.729	30.713	30.762	31.073		
	6	x	19.469	19.469	19.543	19.223	19.316	19.337	19.393	10.00	114.1
		y	30.729	30.713	30.762	30.868	30.878	30.880	30.805		

表 1-14-3 水质（地下水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
	1	x	0	0	0	0	0	0	0.50	105.3	
		y	0.504	0.527	0.513	0.594	0.515	0.506			0.527

NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2	x	0	0	0	0	0	0	0	0.50	102.2
		y	0.513	0.513	0.511	0.506	0.512	0.511	0.511		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0	0.50	115.3
		y	0.581	0.580	0.579	0.571	0.570	0.580	0.577		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0	0.50	113.2
		y	0.562	0.559	0.562	0.575	0.590	0.549	0.566		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0	0.50	118.3
		y	0.604	0.600	0.582	0.583	0.595	0.586	0.592		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0	0.50	117.5
		y	0.583	0.595	0.586	0.585	0.592	0.583	0.587		

表 1-14-4 水质（地下水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Br <sup>-</sup>	1	x	0	0	0	0	0	0	0.25	84.5
		y	0.211	0.216	0.213	0.210	0.208	0.210		
	2	x	0	0	0	0	0	0	0.25	84.0
		y	0.211	0.209	0.211	0.211	0.208	0.210		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0.25	90.4
		y	0.234	0.227	0.220	0.225	0.223	0.227		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0.25	93.1
		y	0.230	0.232	0.221	0.234	0.241	0.238		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0.25	90.9
		y	0.235	0.224	0.234	0.209	0.236	0.226		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0.25	93.3
		y	0.229	0.236	0.226	0.245	0.243	0.220		

表 1-14-5 水质（地下水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	x	4.694	4.712	4.725	4.68	4.644	4.638	4.682	10.00	96.6
		y	14.37	14.59	14.322	14.256	14.288	14.255	14.347		
	2	x	4.718	4.699	4.682	4.593	4.583	4.703	4.663	10.00	96.7
		y	14.332	14.359	14.344	14.300	14.298	14.298	14.322		
	3	x	4.692	4.708	4.699	4.724	4.795	4.722	4.723	10.00	98.9
		y	14.690	14.585	14.617	14.549	14.587	14.645	14.612		
	4	x	4.767	4.786	4.753	4.724	4.683	4.701	4.736	10.00	98.7
		y	14.690	14.652	14.622	14.542	14.594	14.545	14.608		
	5	x	4.680	4.698	4.636	4.713	4.701	4.695	4.687	10.00	98.1
		y	14.602	14.644	14.586	14.429	14.416	14.301	14.496		
	6	x	4.713	4.701	4.695	4.809	4.756	4.748	4.737	10.00	97.1
		y	14.429	14.416	14.301	14.561	14.487	14.496	14.448		

表 1-14-6 水质（地下水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
	1	x	0	0	0	0	0	0	6.00	102.1
		y	6.115	6.059	6.193	6.113	6.151	6.107		

PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2	x	0	0	0	0	0	0	0	6.00	102.1
		y	6.157	6.151	6.075	6.156	6.066	6.147	6.125		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0	6.00	98.3
		y	5.904	5.921	5.899	5.834	5.917	5.906	5.897		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0	6.00	98.6
		y	5.927	5.943	5.916	5.885	5.899	5.922	5.915		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0	6.00	96.2
		y	5.704	5.707	5.629	5.902	5.804	5.899	5.774		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0	6.00	98.5
		y	5.902	5.804	5.899	5.948	5.987	5.911	5.909		

表 1-14-7 水质（地下水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	x	0	0	0	0	0	0	5.00	87.9
		y	4.355	4.356	4.356	4.357	4.496	4.443		
	2	x	0	0	0	0	0	0	5.00	82.3
		y	4.139	4.065	4.072	4.131	4.155	4.113		
	3	x	0	0	0	0	0	0	5.00	86.6
		y	4.355	4.456	4.32	4.293	4.311	4.23		
	4	x	0	0	0	0	0	0	5.00	87.3
		y	4.425	4.492	4.395	4.267	4.304	4.302		
	5	x	0	0	0	0	0	0	5.00	86.3
		y	4.224	4.31	4.227	4.368	4.383	4.378		
	6	x	0	0	0	0	0	0	5.00	89.1
		y	4.379	4.395	4.425	4.417	4.577	4.539		

表 1-14-8 水质（地下水）加标样品准确度测定结果

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$	$\mu$	Pi%	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	x	17.268	17.307	17.300	17.271	17.366	17.257	17.295	20.00	101.4
		y	37.680	38.095	37.229	37.510	37.369	37.561	37.574		
	2	x	17.338	17.350	17.304	17.297	17.300	17.349	17.338	20.00	102.0
		y	37.77	37.617	37.739	37.864	37.704	37.672	37.77		
	3	x	17.405	17.351	17.378	17.421	17.831	17.556	17.490	20.00	105.1
		y	37.923	37.926	38.863	38.723	38.765	38.847	38.508		
	4	x	17.512	17.561	17.638	17.610	17.537	17.609	17.578	20.00	105.9
		y	38.418	38.579	38.468	38.837	38.883	39.343	38.755		
	5	x	17.735	17.812	17.755	17.882	17.784	17.791	17.793	20.00	114.5
		y	41.621	41.675	42.506	39.437	39.416	39.484	40.690		
	6	x	17.882	17.784	17.791	18.822	19.191	19.152	18.437	20.00	103.8
		y	39.437	39.416	39.484	38.904	38.993	38.946	39.197		

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

对8种阴离子的检出限和测定下限测定结果，见表2-1-1~2-1-8。



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 (F <sup>-</sup> ) 单位: µg/L	
	检出限	测定下限
1	1.2	4.7
2	0.5	2.0
3	0.9	3.5
4	0.2	0.9
5	2.7	11.0
6	0.9	3.6
最大值	2.7	11.0

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 (Cl <sup>-</sup> ) 单位: µg/L	
	检出限	测定下限
1	1.8	7.0
2	2.6	10.4
3	1.0	4.1
4	1.4	5.8
5	4.0	16.1
6	0.9	3.6
最大值	4.0	16.1

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 (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) 单位: µg/L	
	检出限	测定下限
1	3.9	15.6
2	14.9	59.7
3	3.3	13.2
4	1.6	6.4
5	2.9	11.4
6	1.6	6.5
最大值	14.9	59.7

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 (Br <sup>-</sup> ) 单位: µg/L	
	检出限	测定下限
1	5.5	21.9
2	5.7	22.8
3	5.2	21.0
4	0.5	2.1
5	3.3	13.0
6	1.7	7.0
最大值	5.7	22.8

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 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	2.9	11.4
2	13.8	55.4
3	2.2	8.9
4	3.0	12.1
5	3.5	13.9
6	1.7	6.6
最大值	13.8	55.4

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 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	2.5	9.9
2	14.4	57.5
3	2.8	11.3
4	3.5	13.9
5	5.0	20.0
6	2.0	8.0
最大值	14.4	57.5

表 2-1-7 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	11.8	47.1
2	2.4	9.7
3	7.9	31.5
4	4.1	16.5
5	19.8	79.3
6	1.4	5.7
最大值	19.8	79.3

表 2-1-8 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	5.5	22.2
2	6.9	27.6
3	2.1	8.4
4	2.4	9.5
5	6.9	27.6
6	2.0	8.1
最大值	6.9	27.6

**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，水质阴离子的方法检出限在2.7~19.8 $\mu\text{g/L}$  之间，达到预期拟定要求。

当进样量为 25 $\mu\text{l}$  时，本方法的检出限分别为： $\text{F}^-$  2.7  $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{Cl}^-$  4.0 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{NO}_2^-$  14.9  $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{Br}^-$  5.7 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{NO}_3^-$  13.8 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  14.4 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  19.8  $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  6.9  $\mu\text{g/L}$ 。测定下限分别为： $\text{F}^-$  10.8  $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{Cl}^-$  16.1 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{NO}_2^-$  59.6 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{Br}^-$  22.8 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{NO}_3^-$  55.2 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  57.6 $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  79.2  $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  27.6  $\mu\text{g/L}$ 。

## 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2-2-1~2-2-8。

表2-2-1 空白加标水样精密度测试数据汇总表 ( $\text{F}^-$ ) 单位: mg/L

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	0.0469	0.0012	2.5	0.0758	0.0013	1.7	0.1577	0.0019	1.2
2	0.0452	0.0002	0.4	0.0760	0.0002	0.2	0.1600	0.0032	2.0
3	0.0473	0.0020	4.2	0.0750	0.0023	3.0	0.1578	0.0076	4.8
4	0.0447	0.0019	4.3	0.0742	0.0037	4.9	0.1593	0.0029	1.8
5	0.0507	0.0005	1.0	0.0708	0.0015	2.1	0.1518	0.0021	1.4
6	0.0473	0.0016	3.4	0.0751	0.0028	3.7	0.1591	0.0043	2.7
$\bar{x}$	0.047			0.074			0.158		
$S'$	0.0021			0.0019			0.0030		
$RSD'$	4.5			2.6			1.9		
重复性限 $r$	0.0039			0.0063			0.0116		
再现性限 $R$	0.0069			0.0079			0.0135		

注： $x_i$  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 ( $\text{Cl}^-$ ) 单位: mg/L

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	0.5308	0.0034	0.6	0.6735	0.0026	0.4	1.1577	0.0010	0.1
2	0.497	0.0082	1.7	0.6666	0.0135	2.0	1.1736	0.0178	1.5
3	0.5353	0.0092	1.7	0.6710	0.0049	0.7	1.1523	0.0083	0.7
4	0.5365	0.0052	1.0	0.7053	0.0107	1.5	1.1468	0.0035	0.3
5	0.5008	0.0130	2.6	0.6532	0.0050	0.8	1.1873	0.0118	1.0
6	0.5396	0.0135	2.5	0.6496	0.0082	1.3	1.1181	0.0290	2.6
$\bar{x}$	0.523			0.670			1.156		

$S'$	0.0192	0.0198	0.0238
$RSD'$	3.7	3.0	2.1
重复性限 $r$	0.0266	0.0234	0.0425
再现性限 $R$	0.0589	0.0595	0.0770

表 2-2-3 空白加标水样精密度测试数据汇总表 ( $\text{NO}_2^-$ ) 单位: mg/L

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	0.1731	0.0006	0.3	0.3880	0.0019	0.5	0.6144	0.0011	0.2
2	0.1615	0.0009	0.6	0.3850	0.0018	0.5	0.6038	0.0047	0.8
3	0.1730	0.0037	2.2	0.3887	0.0065	1.7	0.6082	0.0121	2.0
4	0.1693	0.0055	3.3	0.3983	0.0193	4.8	0.6031	0.0046	0.8
5	0.1680	0.0035	2.1	0.4095	0.0015	0.4	0.6077	0.0035	0.6
6	0.1843	0.0037	2.0	0.4016	0.0036	0.9	0.6275	0.0090	1.4
$\bar{x}$	0.172			0.395			0.611		
$S'$	0.0076			0.0095			0.0091		
$RSD'$	4.4			2.4			1.5		
重复性限 $r$	0.0096			0.0239			0.0193		
再现性限 $R$	0.0229			0.0344			0.0310		

表 2-2-4 空白加标水样精密度测试数据汇总表 ( $\text{Br}^-$ ) 单位: mg/L

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	0.1487	0.0050	3.4	0.4468	0.0024	0.5	0.6301	0.0048	0.8
2	0.1444	0.003	2.1	0.4351	0.0047	1.1	0.6094	0.0160	2.6
3	0.1503	0.0057	3.8	0.4485	0.0092	2.0	0.6328	0.0136	2.1
4	0.1489	0.0030	2.0	0.4761	0.0113	2.4	0.6283	0.0070	1.1
5	0.1483	0.0030	2.0	0.4500	0.0026	0.6	0.6432	0.0064	1.0
6	0.1537	0.0018	1.2	0.4534	0.0035	0.8	0.6002	0.0091	1.5
$\bar{x}$	0.149			0.452			0.624		
$S'$	0.0030			0.0135			0.0160		
$RSD'$	2.0			3.0			2.6		
重复性限 $r$	0.0107			0.0184			0.0288		
再现性限 $R$	0.0129			0.0414			0.0520		

表 2-2-5 空白加标水样精密度测试数据汇总表 ( $\text{NO}_3^-$ ) 单位: mg/L

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	0.5272	0.0015	0.3	1.6657	0.0019	0.1	2.0682	0.0098	0.5
2	0.4582	0.0107	2.3	1.4791	0.0108	0.7	1.8930	0.0138	0.7
3	0.5303	0.0100	1.9	1.6668	0.0150	0.9	2.0655	0.0071	0.3

4	0.5308	0.0145	2.7	1.6763	0.0126	0.8	2.0368	0.0067	0.3
5	0.5135	0.0039	0.8	1.6065	0.0070	0.4	2.0152	0.0071	0.4
6	0.5363	0.0094	1.8	1.5763	0.0227	1.4	1.9390	0.0249	1.3
$\bar{x}$	0.516			1.612			2.003		
$S'$	0.0294			0.0761			0.0716		
$RSD'$	5.7			4.7			3.6		
重复性限 $r$	0.0263			0.0374			0.0371		
再现性限 $R$	0.0856			0.2159			0.2034		

表 2-2-6 空白加标水样精密度测试数据汇总表 ( $PO_4^{3-}$ ) 单位: mg/L

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	0.4660	0.0018	0.4	1.5051	0.0065	0.4	4.6576	0.0298	0.6
2	0.4546	0.0186	4.1	1.5004	0.0066	0.4	4.9475	0.0250	0.5
3	0.4656	0.0058	1.2	1.5000	0.0125	0.8	4.6568	0.0114	0.2
4	0.4812	0.0203	4.2	1.5012	0.0210	1.4	4.9357	0.0972	2.0
5	0.4823	0.0053	1.1	1.5148	0.0037	0.2	4.5510	0.0130	0.3
6	0.4718	0.0057	1.2	1.5957	0.0088	0.5	4.6764	0.0892	1.9
$\bar{x}$	0.470			1.520			4.738		
$S'$	0.0105			0.0377			0.1642		
$RSD'$	2.2			2.5			3.5		
重复性限 $r$	0.0334			0.0318			0.1585		
再现性限 $R$	0.0424			0.1095			0.4820		

表 2-2-7 空白加标水样精密度测试数据汇总表 ( $SO_3^{2-}$ ) 单位: mg/L

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	0.2238	0.0027	1.2	0.8797	0.0095	1.1	1.4363	0.0023	0.2
2	0.2144	0.0024	1.1	0.8746	0.0065	0.7	1.4368	0.0152	1.1
3	0.2152	0.0095	4.4	0.8807	0.0095	1.1	1.4192	0.0302	2.1
4	0.2139	0.0112	5.2	0.8936	0.0302	3.4	1.4152	0.0653	4.6
5	0.2140	0.0105	4.9	0.9567	0.0168	1.8	1.5175	0.0120	0.8
6	0.2138	0.0032	1.5	0.8360	0.0023	0.3	1.3814	0.0060	0.4
$\bar{x}$	0.216			0.887			1.434		
$S'$	0.0039			0.0394			0.0454		
$RSD'$	1.8			4.4			3.2		
重复性限 $r$	0.0214			0.0431			0.0855		
再现性限 $R$	0.0224			0.1170			0.1493		

表 2-2-8 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 单位: mg/L

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 <sub>i</sub>	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub>	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub>
1	0.4241	0.0012	0.3	1.6445	0.0034	0.2	2.0827	0.0038	0.2
2	0.3795	0.0173	4.6	1.5891	0.0249	1.6	2.0145	0.0189	0.9
3	0.4230	0.0068	1.6	1.6393	0.0125	0.8	2.0782	0.0094	0.5
4	0.4428	0.0070	1.6	1.6328	0.0101	0.6	2.1267	0.0556	2.6
5	0.4632	0.0071	1.5	1.5340	0.0097	0.6	2.0200	0.0059	0.3
6	0.4313	0.0117	2.7	1.5576	0.0106	0.7	1.8661	0.0108	0.6
$\bar{x}$	0.427			1.600			2.031		
$S'$	0.0278			0.0466			0.0913		
$RSD'$	6.5			2.9			4.5		
重复性限 $r$	0.0276			0.0378			0.0696		
再现性限 $R$	0.0818			0.1351			0.2633		

### 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2-3-1~2-3-8。

表2-3-1 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (F<sup>-</sup>) 单位: mg/L

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub>	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub>
1	0.6340	0.0086	1.4	0.4957	0.0072	1.5
2	0.6463	0.0039	0.6	0.4930	0.0009	0.2
3	0.6328	0.0095	1.5	0.5018	0.0043	0.8
4	0.6422	0.0097	1.5	0.5062	0.0043	0.8
5	0.6433	0.0031	0.5	0.5193	0.0100	1.9
6	0.6408	0.0017	0.3	0.5087	0.0022	0.4
$\bar{x}$	0.640			0.504		
$S'$	0.0054			0.0095		
$RSD'$	0.8			1.9		
重复性限 $r$	0.0193			0.0159		
再现性限 $R$	0.0232			0.0304		

注:  $\bar{x}_i$  为平均值(mg/L);  $S_i$  为标准偏差(mg/L); RSD<sub>i</sub> 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 (Cl<sup>-</sup>) 单位: mg/L

实验室号	浓度 (地表水)			浓度 (地下水)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub>	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub>
1	36.2387	0.5444	1.5	30.4948	0.3771	1.2

2	36.9447	0.1555	0.4	30.5167	0.0125	0.1
3	36.2658	0.5216	1.4	30.6880	0.0844	0.3
4	36.5315	0.5506	1.5	30.8718	0.2061	0.7
5	36.9968	0.1420	0.4	31.0727	0.3923	1.3
6	36.6982	0.0472	0.1	30.8050	0.0788	0.3
$\bar{x}$	36.613			30.742		
$S'$	0.3262			0.2213		
$RSD'$	0.9			0.7		
重复性限 $r$	1.0953			0.6783		
再现性限 $R$	1.3542			0.8761		

表2-3-3 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 单位: mg/L

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	0.6242	0.0141	2.3	0.5265	0.0341	6.5
2	0.6412	0.0206	3.2	0.5110	0.0026	0.5
3	0.6322	0.0077	1.2	0.5768	0.0050	0.9
4	0.6332	0.0241	3.8	0.5662	0.0143	2.5
5	0.6332	0.0140	2.2	0.5917	0.0093	1.6
6	0.6318	0.0147	2.3	0.5873	0.0050	0.9
$\bar{x}$	0.633			0.560		
$S'$	0.0054			0.0334		
$RSD'$	0.9			6.0		
重复性限 $r$	0.0468			0.0444		
再现性限 $R$	0.0453			0.1021		

表2-3-4 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Br<sup>-</sup>) 单位: mg/L

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	0.2390	0.0025	1.1	0.2113	0.0028	1.3
2	0.2327	0.0090	3.9	0.2100	0.0013	0.6
3	0.2355	0.0060	2.6	0.2260	0.0047	2.1
4	0.2370	0.0073	3.1	0.2327	0.0070	3.0
5	0.2357	0.0087	3.7	0.2273	0.0103	4.5
6	0.2480	0.0127	5.1	0.2332	0.0099	4.2
$\bar{x}$	0.238			0.223		
$S'$	0.0053			0.0103		
$RSD'$	2.2			4.6		

重复性限 $r$	0.0232	0.0193
再现性限 $R$	0.0259	0.0338

表2-3-5 实际加标水样准确度测试数据汇总表 ( $\text{NO}_3^-$ ) 单位: mg/L

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	14.8865	0.2228	1.5	14.3468	0.1268	0.9
2	15.1637	0.0207	0.1	14.3218	0.0268	0.2
3	14.8985	0.2099	1.4	14.6122	0.0500	0.3
4	15.0033	0.2366	1.6	14.6075	0.0589	0.4
5	15.1515	0.0293	0.2	14.4963	0.1343	0.9
6	15.0393	0.0471	0.3	14.4483	0.0890	0.6
$\bar{x}$	15.024			14.472		
$S'$	0.1192			0.1244		
$RSD'$	0.8			0.9		
重复性限 $r$	0.4474			0.2523		
再现性限 $R$	0.5275			0.4176		

表2-3-6 实际加标水样准确度测试数据汇总表 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 单位: mg/L

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	5.9095	0.0475	0.8	6.1230	0.0452	0.7
2	5.4778	0.0783	1.4	6.1253	0.0427	0.7
3	5.9125	0.0504	0.9	5.8968	0.0319	0.5
4	5.5952	0.2491	4.5	5.9153	0.0207	0.3
5	5.5570	0.0293	0.5	5.7742	0.1125	1.9
6	5.5387	0.0619	1.1	5.9085	0.0613	1.0
$\bar{x}$	5.665			5.957		
$S'$	0.1942			0.1393		
$RSD'$	3.4			2.3		
重复性限 $r$	0.3186			0.1685		
再现性限 $R$	0.6166			0.4193		

表2-3-7 实际加标水样准确度测试数据汇总表 ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) 单位: mg/L

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	5.2987	0.0876	1.7	4.3938	0.0610	1.4



2	4.9950	0.1660	3.3	4.1125	0.0367	0.9
3	4.6890	0.1781	3.8	4.3275	0.0752	1.7
4	4.3458	0.1834	4.2	4.3642	0.0871	2.0
5	4.3650	0.1821	4.2	4.3150	0.0741	1.7
6	4.8820	0.2358	4.8	4.4553	0.0820	1.8
$\bar{x}$	4.763			4.328		
$S'$	0.3723			0.1170		
$RSD'$	7.8			2.7		
重复性限 $r$	0.4974			0.1997		
再现性限 $R$	1.1369			0.3749		

表2-3-8 实际加标水样准确度测试数据汇总表 ( $SO_4^{2-}$ ) 单位: mg/L

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	79.4922	1.3464	1.7	37.5740	0.2993	0.8
2	79.4823	0.8816	1.1	37.7277	0.0853	0.2
3	79.4600	1.3733	1.7	38.5078	0.4548	1.2
4	79.4530	0.9126	1.1	38.7547	0.3452	0.9
5	78.5130	0.2635	0.3	40.6898	1.3987	3.4
6	77.9693	0.1772	0.2	39.1967	0.2751	0.7
$\bar{x}$	79.062			38.742		
$S'$	0.6585			1.1357		
$RSD'$	0.8			2.9		
重复性限 $r$	2.6587			1.7910		
再现性限 $R$	3.0480			3.5756		

### 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 $\leq 6.5\%$ 。

6个验证实验室对浓度为0.75~5.00mg/L、1.50~10.00mg/L、3.00~20.0mg/L空白加标样品测定结果: 实验室内相对标准偏差分别为0.3~5.2%、0.1~4.9%、0.1~4.8%; 实验室间相对标准偏差分别为1.8~6.5%、2.4~4.7%、1.5~4.5%; 重复性限 ( $r$ ) 范围为0.0039~0.0334 mg/L、0.0063~0.0431 mg/L、0.0116~0.1585 mg/L; 再现性限 ( $R$ ) 范围为0.0069~0.0856 mg/L、0.0079~0.1351 mg/L、0.0135~0.4820mg/L。

6个验证实验室对加标浓度为0.25~20.00mg/L的地表水和地下水实际样品的测定结果: 实验室内相对标准偏差分别为0.1~5.1%和 0.1~6.5%; 实验室间相对标准偏差分别为0.8~

7.8%和0.7~6.0%；重复性限（ $r$ ）范围为0.0193~2.6587 mg/L和0.0159~1.7910 mg/L；再现性限（ $R$ ）范围为0.0232~3.0480mg/L和0.0304~3.5756mg/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2-4-1~2-4-8。

表2-4-1 空白加标水样准确度测试数据汇总表（F<sup>-</sup>）

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	98.5	96.4	99.5
2	100.5	99.8	98.2
3	100.3	100.1	99.2
4	98.7	98.2	104.6
5	95.1	100.7	102.6
6	98.3	98.1	101.1
$\bar{P}$	98.6	98.9	100.9
$S_{\bar{P}}$	1.94	1.60	2.40

注： $P_i$  为加标回收率(%)； $\bar{P}$  为平均加标回收率 (%)； $S_{\bar{P}}$  为平均加标回收率相对标准偏差(%)；

表2-4-2 空白加标水样准确度测试数据汇总表（Cl<sup>-</sup>）

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	100.1	100.1
2	97.6	98.5	98.0
3	99.6	100.1	100.1
4	97.9	101.7	101.3
5	101.6	99.9	102.0
6	97.4	98.3	99.8
$\bar{P}$	99.1	99.8	100.2
$S_{\bar{P}}$	1.72	1.24	1.38

表2-4-3 空白加标水样准确度测试数据汇总表（NO<sub>2</sub><sup>-</sup>）

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	102.2	102.7	100.1
2	103.5	105.9	107.6
3	99.6	98.6	99.9
4	97.6	101.1	99.2
5	100.9	100.1	98.8

6	96.2	96.7	101.8
$\bar{P}$	100.0	100.9	101.2
$S_{\bar{P}}$	2.77	3.22	3.29

表2-4-4 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Br<sup>-</sup>)

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	98.2	95.9	101.3
2	100.4	101.6	101.5
3	99.8	99.7	99.7
4	101.5	98.8	100.4
5	97.7	100.5	101.1
6	94.9	94.8	98.4
$\bar{P}$	98.8	98.6	100.4
$S_{\bar{P}}$	2.35	2.67	1.18

表2-4-5 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

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	100.0	101.6	100.1
2	95.5	94.4	94.6
3	99.8	100.3	100.1
4	106.1	102.7	102.3
5	101.7	100.4	99.4
6	95.9	95.6	99.6
$\bar{P}$	99.8	99.2	99.4
$S_{\bar{P}}$	3.93	3.37	2.55

表2-4-6 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

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	100.9	100.7
2	99.3	99.8	102.1
3	99.6	99.2	100.8
4	103.6	103.3	101.1
5	103.2	102.3	101.7
6	96.1	97.9	99.7
$\bar{P}$	100.3	100.6	101.0
$S_{\bar{P}}$	2.77	2.01	0.84

表2-4-7 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

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	100.0	100.3	100.1
2	96.9	102.0	96.9
3	99.8	99.4	99.7
4	100.5	102.8	101.2
5	97.1	97.5	97.3
6	98.3	98.9	99.5
$\bar{P}$	98.8	100.2	99.1
$S_{\bar{P}}$	1.55	1.98	1.67

表2-4-8 空白加标水样准确度测试数据汇总表 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

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	99.6	100.1
2	99.1	104.9	104.1
3	99.5	99.8	99.6
4	102.7	102.4	100.0
5	104.2	99.7	102.4
6	97.5	96.3	99.9
$\bar{P}$	100.5	100.5	101.0
$S_{\bar{P}}$	2.48	2.92	1.82

### 2.3.2 实际加标水质样品准确度测试

对实际加标水质样品准确度测试结果见表2-5-1~2-5-8。

表 2-5-1 实际加标水样准确度测试数据汇总表 ( $\text{F}^-$ )

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	102.9	98.3
2	100.2	97.1
3	102.3	102.4
4	101.1	101.3
5	100.7	104.8
6	99.7	100.0
$\bar{P}$	101.2	100.7
$S_{\bar{P}}$	1.23	2.80

注： $P_i$  为加标回收率(%)； $\bar{P}$  为平均加标回收率 (%)； $S_{\bar{P}}$  为平均加标回收率相对标准偏差(%)

表 2-5-2 实际加标水样准确度测试数据汇总表 ( $\text{Cl}^-$ )

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	117.4	110.3
2	116.6	109.3
3	118.2	113.2
4	114.6	114.8

5	116.6	117.0
6	114.1	114.1
$\bar{P}$	116.3	113.1
$S_{\bar{P}}$	1.59	2.88

表 2-5-3 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	89.5	105.3
2	93.6	102.2
3	90.3	115.3
4	91.7	113.2
5	91.6	118.3
6	93.0	117.5
$\bar{P}$	91.6	112.0
$S_{\bar{P}}$	1.55	6.68

表 2-5-4 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (Br<sup>-</sup>)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	95.6	84.5
2	93.1	84.0
3	94.2	90.4
4	94.8	93.1
5	94.3	90.9
6	99.2	93.3
$\bar{P}$	95.2	89.4
$S_{\bar{P}}$	2.12	4.13

表 2-5-5 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	99.8	96.6
2	99.7	96.7
3	100.0	98.9
4	98.3	98.7
5	98.7	98.1
6	98.1	97.1
$\bar{P}$	99.1	97.7
$S_{\bar{P}}$	0.83	1.02

表 2-5-6 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	98.5	102.1
2	91.3	102.1
3	98.5	98.3
4	93.3	98.6
5	92.6	96.2
6	92.3	98.5
$\bar{P}$	94.4	99.3
$S_{\bar{P}}$	3.23	2.34

表 2-5-7 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	106.0	87.9
2	99.9	82.3
3	93.1	86.6
4	86.9	87.3
5	87.3	86.3
6	93.0	89.1
$\bar{P}$	94.4	86.6
$S_{\bar{P}}$	7.42	2.32

表 2-5-8 实际加标水样准确度测试数据汇总表 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

实验室号	样品 (地表水)	样品 (地下水)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	117.3	101.4
2	108.4	102.0
3	117.2	105.1
4	110.9	105.9
5	96.4	114.5
6	97.31	103.8
$\bar{P}$	107.9	105.5
$S_{\bar{P}}$	9.26	4.76

### 小结

6 个验证实验室对空白加标浓度为 0.75~5.00mg/L、1.50~10.00mg/L、3.00~20.0mg/L 的样品进行了回收率测定，其回收率分别为：94.9~106.1%，94.4~105.9%，94.6~107.6%，平均值在 98~102%之间。

对加标浓度为 0.25~20.0mg/L 的地表水和地下水实际样品，进行的加标回收率测定结果分别为：86.9~118.2%和 82.3~118.3%，平均值在 86~117%之间。

6 个验证实验室的方法准确度测定结果，基本达到预期拟定值要求。

### 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。水质阴离子的方法检出限在 2.7~19.8 $\mu\text{g/L}$  之间，达到预期拟定值要求。

(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 $\leq 6\%$ 。

(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。空白加标平均回收率在 98~102%之间，基体加标平均回收率在 86~117%之间。