

附件 9

《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）测定 离子色谱法》（征求意见稿）

编制说明

《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）测定 离子色谱法》编制组

二〇一四年四月

项目名称：环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）测定 离子色谱法

项目统一编号：865

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、李利平、刘 静、邵昶铭、袁 悦、
李生斌、王 振、古 佩

标准所技术管理负责人：谭玉菲、王宗爽

标准处项目管理负责人：于 勇

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	被测对象的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
4	标准制修订的基本原则和技术路线	5
4.1	标准制修订的基本原则.....	5
4.2	标准制修订的技术路线.....	5
5	方法研究报告	6
5.1	方法研究的目标.....	6
5.2	方法原理.....	7
5.3	试剂和材料.....	8
5.4	仪器和设备.....	8
5.5	样品.....	8
5.6	分析步骤.....	9
5.7	结果计算与表示.....	13
5.8	检出限和测定下限.....	13
5.9	精密度和准确度.....	14
5.10	质量保证与质量控制.....	17
6	方法验证	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
7	与开题报告的差异说明	18
8	标准实施建议	20
9	参考文献	20
	附一《方法验证报告》	22

《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）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^[1]，《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、自然降尘、沙尘暴尘）中水溶性阳离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的测定 离子色谱法》标准制定项目被列入国家环保总局标准制（修）订项目计划中。

本标准项目承担单位：甘肃省环境监测中心站；列入环境保护部制修订计划年度：2008 年；项目统一编号：865。

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。标准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，《科技查新报告》结论显示：国内外尚未见“使用离子色谱仪对大气颗粒物（包括 TSP、PM₁₀、降尘和沙尘暴尘）水溶性离子样品中 5 种阳离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）同时分析”的文献报道。在之后的标准方法研究中，编制组先后开展了对大气总悬浮微粒（TSP）、可吸入颗粒物（PM₁₀、PM_{2.5}）沙尘气溶胶、沙尘暴降尘和自然降尘样品对采集、离子色谱分析条件确定、干扰试验以及方法精密度、准确度及检出限等实验研究工作。同时，编写完成了标准开题论证报告和标准文本草案。

（3）开题论证，确定标准制订的技术路线

2009 年 2 月 24 日~25 日环境保护部科技标准司在兰州组织召开了本标准的开题论证会。会上论证委员会一致通过了对该标准的开题论证，认为开题报告对国内外大气颗粒物中阳离子测定技术现状调研充分。标准制订的技术方案符合现行国家污染物监测方法标准的要求。同时提出了具体修改意见和建议：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；使用超声波提取，阳离子交换分离电导检测器检测；在

空白滤膜上加标进行回收率的测定，以验证方法的可靠性；由编制单位进行样品统一采集，将样品滤膜分送到各验证单位进行方法再现性验证；检出限和测定下限参照 EPA 的方法计算确定；明确大气自然降尘采样过程的规范化要求。

(4) 开展实验研究工作，组织方法验证

2009年3月~2010年5月，编制组完成了标准方法相关试验和研究工作。

2010年6月~12月，编制组组织了六家有资质的实验室及进行了方法验证工作。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2011年1月~2012年12月，编写完成了《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）测定 离子色谱法》标准文本征求意见稿和编制说明稿。

2 标准制定的必要性分析

2.1 被测对象的环境危害

2.1.1 被测对象的基本理化性质

大气颗粒物是指悬浮在大气中粒径 $10^{-3} \sim 10 \mu\text{m}$ 固体或液体粒子。大气颗粒物的自然来源主要有海洋、土壤和生物圈以及火山喷发等。人为源主要是工业化以来人类活动直接向大气排放的大量燃烧粒子。大气颗粒物对气候变化、云的形成、能见度改变、大气微量成分的循环以及人类健康有着重要影响。随着灰霾天气出现数量和频率在我国城市群中尤其是在特大城市的逐年增加。说明我国的大气污染正由一次污染向二次污染方向转变。环境科技人员对颗粒物研究的关注点，也从TSP向PM₁₀、PM_{2.5}和PM_{1.0}方向转变。大气颗粒物是大气环境中组成最复杂、危害最大的污染物之一，它可以吸收并富集大气中的气态污染物。近年来随着研究资料的积累和分析手段不断进步，人们对大气颗粒物的认识也在不断拓展。其中对大气颗粒物中水溶性有机离子和无机离子的分析和研究，已成为大气环境科学和环境医学的前沿课题之一。大气颗粒物化学组成十分复杂，当它的来源不同时其组分构成也相差很大。一般情况下来自地表土和由污染源直接排入大气的颗粒物以及来自海水溅沫的盐粒等一次污染物，往往含有大量Fe、Al、Si、Na、Mg、Cl和Ti等元素。而来自二次污染物的颗粒物则含有大量硫酸盐（SO₄²⁻）、铵盐（NH₄⁺）和其它有机物等。本编制组重点开展了对大气颗粒物（包括 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}和沙尘气溶胶）中水溶性离子（以下简称 TSP_(H2O)、PM_{10(H2O)}和PM_{2.5(H2O)}）的分析和研究。

大气污染物按物理状态可分为：气态和气溶胶（aerosol）颗粒态两种形式。对颗粒物或气溶胶目前普遍采用的定义是：液体或固体微粒均匀地分散在气体中形成相对稳定的悬浮体系。由于人们重点关心和研究的是大气气溶胶体系中各种粒子来源、组成、迁移变化规律以及最后归宿对生物的影响和危害问题，因此，也有人将大气气溶胶体系中分散的各种粒子称为大气颗粒物（particulate matter）^[2]。大气颗粒物的水溶性离子又是颗粒物中的重要组成部分，它的浓度往往是随着粒径的减小而增加的。在同一地区颗粒物中，细颗粒所富集的无机

离子浓度要比粗颗粒高出7.59%~15.3%^[3]。颗粒物的水溶性离子组分具有吸湿性，能够在低于水的饱和蒸汽压条件下形成雾滴。因此，颗粒物水溶性组分在大气过程中起着重要的作用。

大气颗粒物按组分又可分为有机和无机两大类。按照粒径大小划分，可分为 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和 PM_{1.0} 的不同范围。小于 10 μm 的固体或液体粒子都被称为可吸入颗粒物。颗粒物在大气中停留时，由核模态粒子通过凝结、聚合、黏附等过程而形成，它会吸附空气中各种气态和固态污染物。

2.1.2 被测对象的环境危害

目前，对环境和人类可产生危害的大气污染物约有上百种，其中影响范围较广的污染物主要有以下几类：颗粒物、硫化物、氮氧化物、含卤素离子、挥发性有机物和放射性物质等。从危害人体健康的角度讲，可吸入颗粒物中的水溶性离子，它既然能溶于水那它就能溶于人的体液。粒径大于 2 μm 的粒子主要沉积在人体的鼻腔和咽喉处，而小于 2 μm 的粒子则大部分沉积在支气管和肺泡中。粒径越小的粒子越容易通过呼吸道进入肺部，其中粒径小于 1 μm 的粒子可直达肺泡内。而进入肺部的粒子，由于其本身的毒性或携带有毒物质，会造成对人体的潜在危害。严重时可能引发心脏病、肺病、呼吸道疾病，降低肺功能等。因此，对于老人、儿童和已患心肺病者等敏感人群，风险是较大的。对于它的水溶性离子状况，我们应给予更多的关注。我国一些城市大气颗粒物的污染问题较为突出。大气颗粒物水溶性离子对人体健康的危害和影响，目前尚无环境医学方面定论。但已引起国内外环境医学科技工作者的高度关注^[4-8]。一些流行病学研究证实 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的污染，与人体呼吸道和心血管系统疾病的患病率和死亡率等健康效应之间，存在统计学的极大相关性。

2.2 相关标准和环保工作的需要

本标准的制定依据，是近年来越来越多城市居民所关注的灰霾污染问题，以及越来越多有关大气颗粒物水溶性物污染研究论文的增加等环保重点热点问题。而制定本标准正是为了掌握和了解，大气颗粒物（尤其是细颗粒物 PM₁₀ 或 PM_{2.5}）、沙尘气溶胶和沙尘暴降尘、大气自然降尘中水溶性离子对环境、对人体的危害和影响问题。因此，应尽快建立快速、便捷、可同时分析多种颗粒物水溶性离子的国家环境标准分析方法。

离子色谱（以下简称 IC）分析方法，是近几十年迅速发展起来的一种独特、快速、简便、有效分析微量离子新技术^[9-10]。自 80 年代该项分析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，尤其是环境监测分析方面，被做为标准分析方法的并不多。目前，在大气总悬浮微粒（TSP）、可吸入颗粒物（PM₁₀、PM_{2.5}）、沙尘气溶胶、沙尘暴降尘和大气自然降尘的水溶性阳离子分析方面仍是空白。

在重污染地区，冬季大气中 TSP_(H₂O)、PM_{10(H₂O)} 的构成相对复杂。编制组承担者自上世纪 90 年代初，开始将 IC 分析技术尝试应用于大气颗粒物、降尘和沙尘暴降尘样品水溶性阳离子的分析和研究^[11-16]。通过对兰州市区 TSP_(H₂O)、PM_{10(H₂O)} 的测定，共检出 F⁻、Cl⁻、

Br⁻、SO₃²⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等 11 种阴、阳离子。浓度含量最高的分别是 SO₄²⁻、Ca²⁺、NH₄⁺、F⁻、Na⁺ 等离子。并先后将离子色谱分析阳离子技术，成功应用于“甘肃省陇南地区降水化学组成和时空分布特征研究（1990）”、“中国西北地区沙尘暴对甘肃大气背景值影响及遥感技术应用（1997）”和“1990~2007 兰州冬季大气气溶胶水溶性离子比较研究（2007）”课题中。1992 年在国内学术刊物上发表的相关论文，同时还被 SCI、美国《化学文摘》(Chemical Abstracts)和英国《分析化学文摘》(Analytical Abstracts)等收录，这些都为建立此项标准分析方法打下了良好基础。

近几年我国环保工作者对大气颗粒物水溶性离子的关注度开始不断提高，先后开展了对中国台北、北京、重庆等城市观测水溶性阳离子观测个例的研究工作。有关大气颗粒物水溶性离子方面研究论文的年发表数量，近几年呈明显的增加趋势。图 1 为编制组对近二十年来国内外环境科学期刊上，发表的 279 篇大气颗粒物水溶性离子相关研究论文的统计结果(参考文献略)。

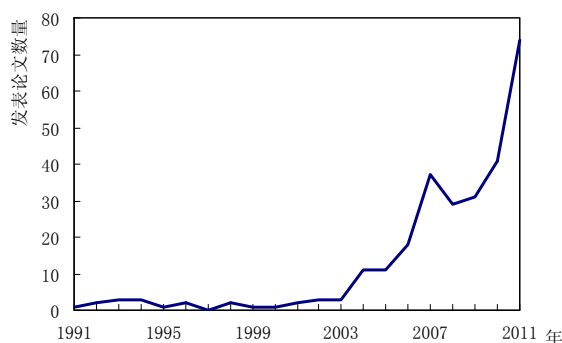


图 1 近 20 年来大气颗粒物水溶性离子相关研究论文数量统计结果

本标准所用滤膜样品，为我们通常使用的大气颗粒物样品采集方法(HJ 618、GB/T 15432 和 GB/T 194) [17-19]所得到的样品。滤膜样品通过称重得到大气颗粒物质量浓度后，使用本方法继续对样品中的无机离子进行分析。从而可得到更多、更重要和更有价值的大气环境污染信息。同样，对大气自然降尘（包括沙尘暴降尘）样品中水溶性离子的分析，也是利用已完成降尘（包括沙尘暴降尘）质量浓度分析（GB/T15265）[20]之后的样品，所继续进行的水溶性离子分析。而对大气降水的分析，则是直接进样，一次完成多种离子的同时分析。

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法

通过对其它国家和地区相关标准的检索，未见有类似的大气颗粒物水溶物阳离子标准分析方法。

国外对大气颗粒物水溶物（TSP_(H2O)、PM_{10(H2O)}、沙尘气溶胶和 PM_{2.5(H2O)}）的研究和公开发表的文献也不多。而对自然降尘和沙尘暴降尘中水溶性离子的分析研究报道，目前还未

见到。已公开发表的研究论文的时间，晚于本标准编制者早期对阳离子分析方法研究论文发表的时间(1994年)。国外近几年来使用IC法对TSP_(H2O)的分析和研究报道中，S. Karthikeyan等人^[21]利用IC法结合超声波提取法，分析测定了大气细颗粒物(PM_{2.5})中水溶性SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等离子。Silvia Canepari等人^[22]在意大利罗马附近进行大气PM₁₀采样，每次样品采集时间为24h，并用IC法测定了样品中七种阴阳离子SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻、Na⁺、Cl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺。P. ChandraMouli等人^[23]在2001年4月至9月期间，研究了Tirupati地区大气颗粒物中主要无机离子的组成，采用IC法分析了大气中主要的无机阴、阳离子SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻、Na⁺、Cl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、F⁻，测得大气颗粒物在55.64 μg/m³时，水溶性阴阳离子总和占到5.74μg。

用IC法开展大气环境科学方面的分析研究，已被越来越多的环境科技工作者所认可。在TSP_(H2O)、PM_{10(H2O)}、PM_{2.5(H2O)}和沙尘气溶胶中阳离子的分析应用研究，也成为国内外大气环境化学中最重要和最有实用意义的前沿课题之一^[24-29]。

3.2 国内相关分析方法研究

国内目前，暂无与本标准相关行业或国家标准。

4. 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

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)的要求，以国内外文献为基础进行编制，同时满足了以下要求的内容：

(1) 方法检出限和测定范围可满足相关环保标准和环保工作的要求。

(2) 方法准确可靠。与常规的化学方法相比IC法对Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的测定，无论在方法检出限、分析速度、测定范围等方面都显示出明显的优势。由于IC法在分析中所消耗的化学试剂量要远小于其它常规化学方法，从而使分析者减少了接触有害化学药品的机会。同时还减少了化学废液排放对环境的污染，满足了环保要求。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。由于离子色谱仪器在环境监测系统正被越来越多的广泛使用。同时仪器的操作也变得更简单和易于掌握。因此，本方法的适应性更具普遍性和易于推广。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 离子色谱仪在国内环境监测工作中的应用前景分析

国内离子色谱仪的用户数量正在迅速增加，目前已达到万台以上。在环境监测系统中使用的离子色谱仪，需求量每年也呈明显上升趋势。

4.2.2 标准方法研究技术路线

编制组编制标准方法的技术研究路线共分为：开题阶段、实验研究阶段、方法验证阶段、征求意见阶段、审查和发布等五个阶段。具体内容参见图2。

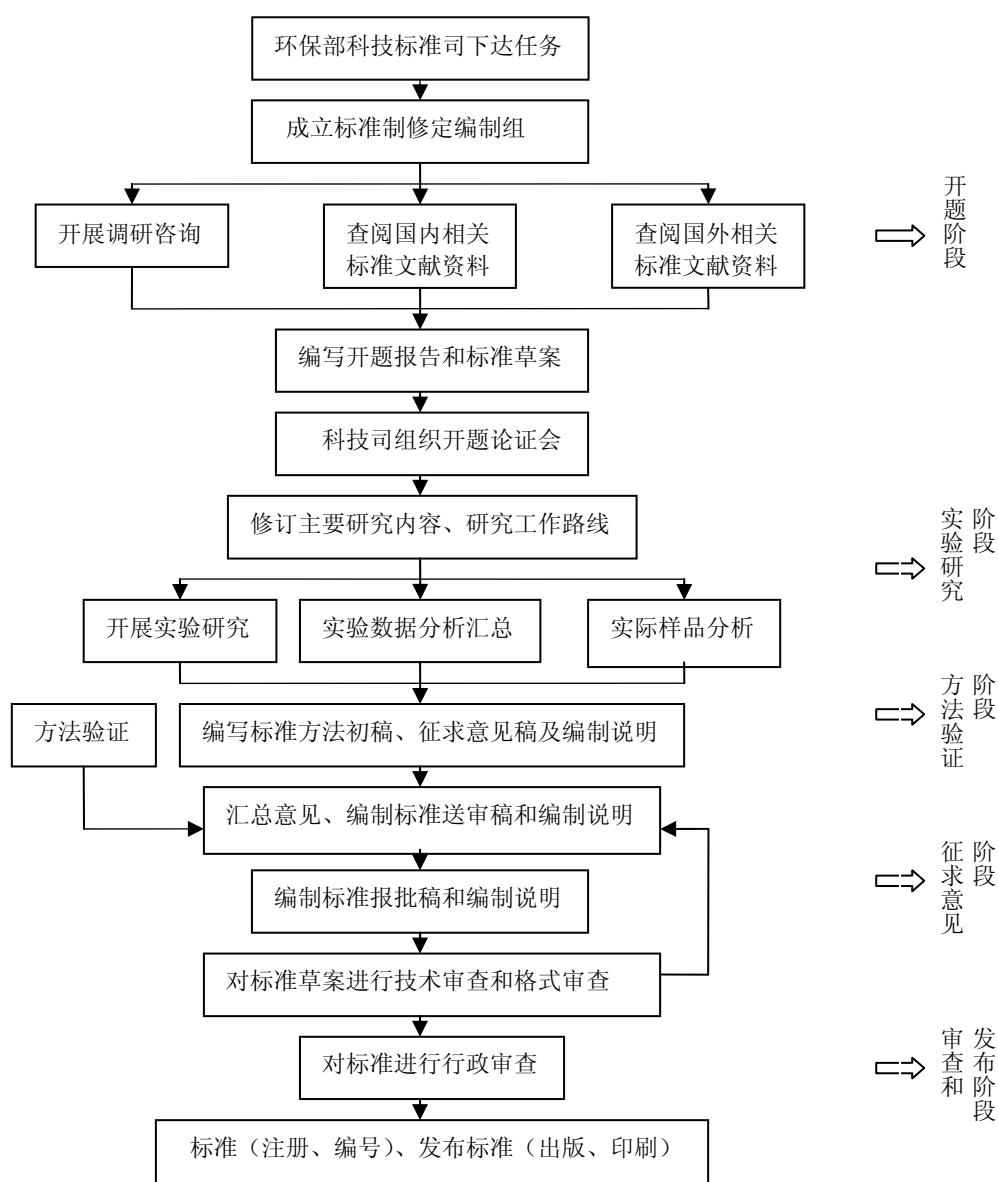


图2 标准制订技术路线图

5.方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 本方法标准适用的环境要素、被测对象

本标准适用于离子色谱法，对环境空气颗粒物（包括 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、降尘和沙尘暴降尘）样品和大气降水样品中 6 种阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的同时测定。本方法的被测离子，为以上 6 种离子。

通过实验和验证，确定本方法的可行性、普遍适用性和易于推广性。同时，按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ168）的要求编写出标准文本。

5.1.2 本方法标准拟达到的特性指标

由于目前国家或行业暂无与本标准相关的离子色谱分析标准。编制组查阅了已公开发

表的大量有关离子色谱检测阳离子的文献，从中检索出有最小检出、相对标准偏差和平均加标回收率等内容的资料：《平顶山工学院学报》（表 5-1 中[1]）、《中国科学院研究生院学报》（表 5-1 中[2]）、《第 10 届全国离子色谱学术报告会论文集》（表 5-1 中[3]）、《化学分析计量》（表 5-1 中[4]）、《现代科学仪器》（表 5-1 中[5]）^[30-34]。

编制组参阅以上资料，最终确定了本标准拟达到的各被测离子的方法检出限等参数（见表 5-1）。本标准中的测定下限是依据 6 个验证实验室方法检出限最大值的 4 倍建立。同时，参考以上有关文献资料制定了本标准质控指标中的相对标准偏差和平均加标回收率参数。

表 5-1 相关资料中的检出限及本方法拟定参数一览表

离子名称		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	备注
国家或行业离子色谱相关标准								暂无标准
离子色谱分析相关资料	[1]	MDL	0.01	0.04	0.2			
		RSD _i	2.38	1.60	2.65			
		Pi						
	[2]	MDL	0.0046	0.0041	0.0105	0.0098	0.0091	
		RSD _i						
		Pi						
	[3]	MDL	0.103		0.371	0.678	0.151	
		RSD _i	0.23		5.8	0.76	2.04	
		Pi	99.3		98.2	97	93.6	
	[4]	MDL	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	
		RSD _i	4.08	2.35	1.53	1.05	1.30	
		Pi	109.6	90.3	104.5	101.6	92.2	
	[5]	MDL	0.013	0.034	0.018	0.018	0.017	
		RSD _i	2.31	4.13	1.64	3.01	2.65	
		Pi	100.4	100	99.6	102.9	99.2	
本标准拟定值	MDL	<0.005	<0.015	<0.015	<0.015	<0.025	<0.015	
	RSD _i	≤0.008	≤0.008	≤0.008	≤0.008	≤0.008	≤0.008	
	Pi	90-110	90-110	90-110	90-110	90-110	90-110	

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

5.2 方法原理

离子色谱法测定阳离子，是在甲烷磺酸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。

对大气颗粒物水溶性阳离子的分析原理：使用普通的大气采样器和滤膜，采集不少于 10m³ 的环境空气颗粒物（包括 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶）样品。将采集到的大气颗粒物滤膜样品剪碎后，用去离子水浸泡。并使用小型超声波清洗器对滤膜样品充分提取，经 0.45μm 的微孔滤膜过滤后，得到大气颗粒物水溶性阳离子提取液。使用离子色谱仪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。根据混合标准溶液中各阳离子出峰的保留时间以及峰高，最终完成对大气颗粒物样品中多种水溶性阳离子的定性和定量测定。

对采集在集缸内的大气自然降尘或沙尘暴降尘样品，定量称取固体样品后，再经以上步

骤提取完成其阳离子的测定。

对采集的大气降水（雨水和雪水）样品，经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后，可以直接进样分析。

5.3 试剂和材料

5.3.1 所采用的试剂和去离子水

本标准所用试剂除非另有说明，均应使用符合国家标准的优级纯化学试剂。实验用水为新制备电阻率大于18.0 M $\Omega\cdot\text{cm}$ 去离子水或蒸馏水。并经过0.45 μm 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。

5.3.2 淋洗液的制备

1) 分析所用的甲烷磺酸、碳酸锂、氯化钠、氯化氨、氯化钾、氧化镁、硝酸钠等化学试剂，均应是符合国家标准的分析纯或优级纯试剂。

2) 淋洗贮备液：准确吸取 32.36ml 甲烷磺酸溶于水，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，配制成 1mol/L 的甲烷磺酸贮备液，贮存于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱 4 $^{\circ}\text{C}$ 内保存。

3) 淋洗使用液：吸取淋洗贮备液 20.00ml 于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮于聚乙烯塑料瓶中，此溶液的浓度为 20mM。

4) 被测离子的标准贮备液和使用液配置方法，详见本标准方法（6.3~6.10）。

5.4 仪器和设备

5.4.1 离子色谱仪

离子色谱仪的接触水部件最好为PEEK管路，这样才不会对分析柱造成金属污染，同时有利于提高分析精度和分离效果。分析阳离子时应由下列主要部件组成：

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

5.4.2 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

大气颗粒物滤膜（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶）样品、大气自然降尘和沙尘暴降尘样品，以及降水样品的采集，参照本标准方法（8.1）中要求进行。

5.5.2 样品制备

大气颗粒物滤膜（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶）样品、大气自然降尘和沙尘暴降尘样品，以及降水样品的制备，参照本标准方法（8.3）中要求进行。

在大气颗粒物水溶物样品制备的超声波提取时，应注意事项：

① 为防止样品瓶在超声器内倾倒，可将装满水的瓶子与样品瓶捆扎在一起增加稳定性。

② 每抽滤一个样品时，需用去离子水和提取液对抽滤瓶涮洗。由于抽滤瓶体积较大，为防止样品浪费和频繁清洗抽滤瓶的麻烦。可采用本标准附录 A 图中的方法，用 40ml 样品瓶在抽滤瓶内直接接取提取液。

③ 在样品量较少的情况下，也可将已经过超声波提取的样品，直接吸入医用微量注射器内，再将 0.22μm 或 0.45μm 针筒式微孔滤膜过滤器安装在微量注射器上。将样品直接推入离子色谱仪进样口。这种方法虽然简便，但操作不当容易污染分离柱，所以不提倡长期使用。

5.5.3 样品保存

大气颗粒物滤膜（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶）样品、大气自然降尘和沙尘暴降尘样品，以及降水样品的保存，参照本标准方法（8.4）中要求进行。

5.5.4 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中涉及的大气总悬浮微粒（TSP）、大气可吸入颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）、沙尘气溶胶、大气自然降尘、大气降水（雨水和雪水）等内容进行了实际样品的采集和测定。以上各种大气颗粒物实际样品水溶性阳离子的测定结果均值和检出状况，汇总于表 5-2 中。

表 5-2 大气颗粒物实际样品中水溶性阳离子测定结果

序号	离子名称	大气颗粒物样品测定均值 (mg/L)						
		TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	沙尘气溶胶	大气降尘	大气降水	
							雨水	雪水
1	Li ⁺	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	Na ⁺	2.115	0.918	1.332	0.914	5.137	8.572	2.318
3	NH ₄ ⁺	6.266	0.512	ND	0.128	4.076	2.587	2.255
4	K ⁺	0.625	0.383	ND	0.604	2.551	1.377	1.183
5	Ca ²⁺	4.054	3.217	3.845	6.549	44.524	48.475	2.721
6	Mg ²⁺	0.672	0.404	ND	4.537	3.592	3.498	0.102

注：ND 表示未检出。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱分析条件

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。本方法推荐的色谱分析条件（见本标准 9.1），是经过对大气总悬浮微粒（TSP）、大气可吸入颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）、沙尘暴降尘、大气自然降尘、沙尘暴降尘、大气降水（雨水和雪水）等实际样品的测定后得出。

5.6.2 校准曲线的绘制

根据被测样品的浓度，课题组由混合标准使用液，配制成 5 种不同浓度的 6 种离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})混合标准溶液。按照从低浓度到高浓度的次序和离子色谱推荐的分析条件，测定混合标准使用液的峰面积(或峰高)。以各离子的测定浓度为横坐标，峰高为纵坐标，绘制标准曲线。被测离子的回归方程统计结果和各种离子校准曲线测定值见表 5-3。

表 5-3 回归方程统计结果

序号	离子名称	回归方程	相关系数 r
1	Li^+	$y = 3.4288x - 0.0240$	$y = 0.99999$
2	Na^+	$y = 1.12842X - 0.01092$	$y = 0.99998$
3	NH_4^+	$y = 0.3982X + 0.25572$	$y = 0.99974$
4	K^+	$y = 0.69446X - 0.00658$	$y = 0.99999$
5	Ca^{2+}	$y = 1.34112X + 0.04536$	$y = 0.99997$
6	Mg^{2+}	$y = 1.99954X + 0.08638$	$y = 0.99997$

5.6.3 样品测定

离子色谱分析样品时的条件，应在与制作标准曲线相同。图 3~图 5 为大气颗粒物(TSP、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$)样品中水溶性阳离子分析色谱图；图 6 为使用大气自然降尘常规手工采样与本分析方法结合，得到的阳离子色谱图；图 7 为使用“大气干湿沉降物在线自动监测装置”采集样品并结合本分析方法，得到的大气降尘阳离子色谱图；图 8 为沙尘气溶胶样品的水溶性阳离子色谱图。

样品分析中注意事项：

- ① 一般以信噪比不大于 3 ($S/N \leq 3$) 时视为仪器稳定，便可分析样品。
- ② 分析实际样品前，首先需要进一针空白水样，以确定没有其它杂质干扰。
- ③ 同一批实际样品应尽可能的从低浓度到高浓度依次分析。
- ④ 同一个实际样品应平行分析至少三针，尽可能的保证其准确度。

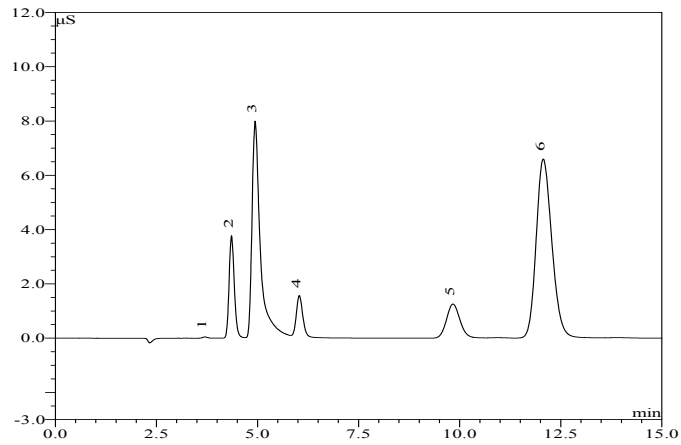


图3 大气颗粒物（TSP）样品中水溶性阳离子色谱图
 (1- Li^+ 、2- Na^+ 、3- NH_4^+ 、4- K^+ 、5- Mg^{2+} 、6- Ca^{2+})

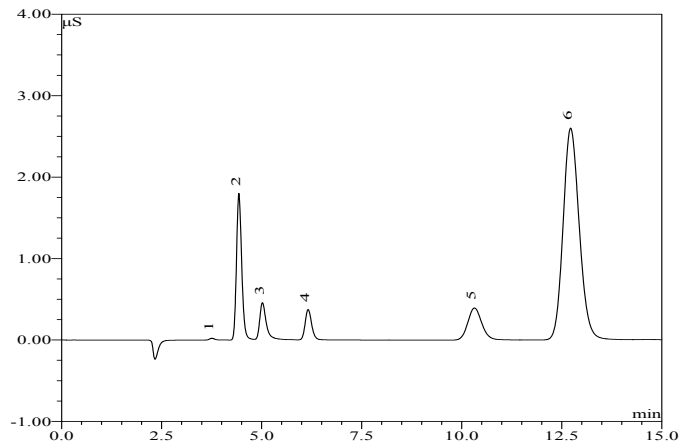


图4 大气颗粒物（ PM_{10} ）样品中水溶性阳离子色谱图
 (1- Li^+ 、2- Na^+ 、3- NH_4^+ 、4- K^+ 、5- Mg^{2+} 、6- Ca^{2+})

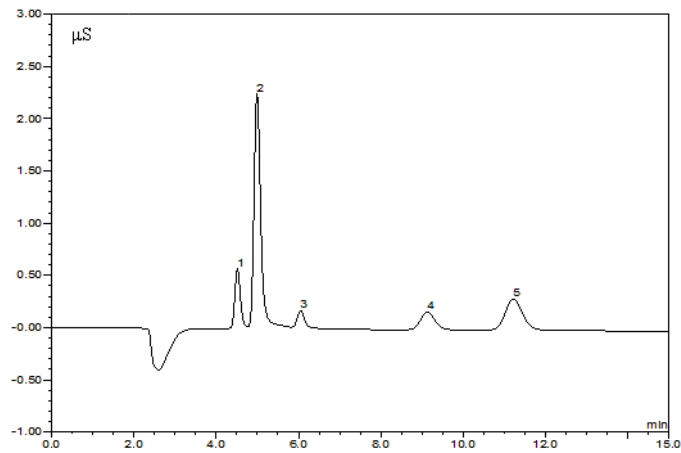


图5 大气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）样品中水溶性阳离子色谱图
 (1- Na^+ 、2- NH_4^+ 、3- K^+ 、4- Mg^{2+} 、5- Ca^{2+})

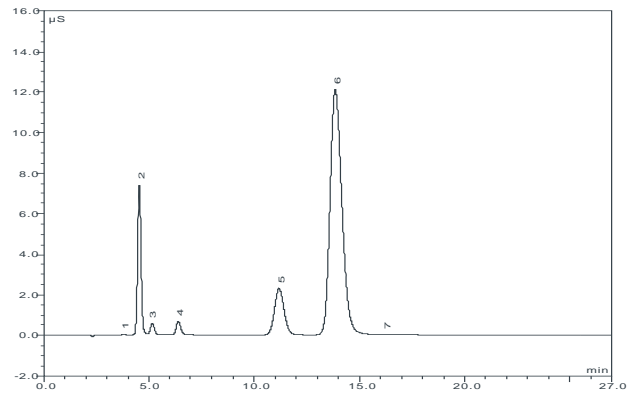


图 6 大气自然降尘样品中水溶性阳离子色谱图
(1-Li⁺、2-Na⁺、3-NH₄⁺、4-K⁺、5-Mg²⁺、6-Ca²⁺、7-Sr)

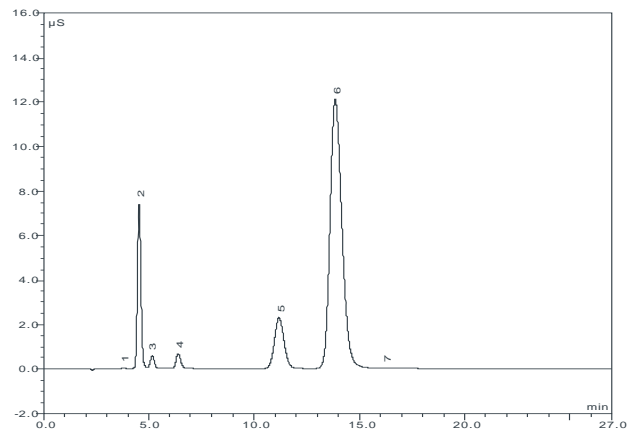


图 7 用大气干湿沉降物在线自动监测装置采集和分析的大气降尘阳离子色谱图
(1-Li⁺、2-Na⁺、3-NH₄⁺、4-K⁺、5-Mg²⁺、6-Ca²⁺、7-Sr)

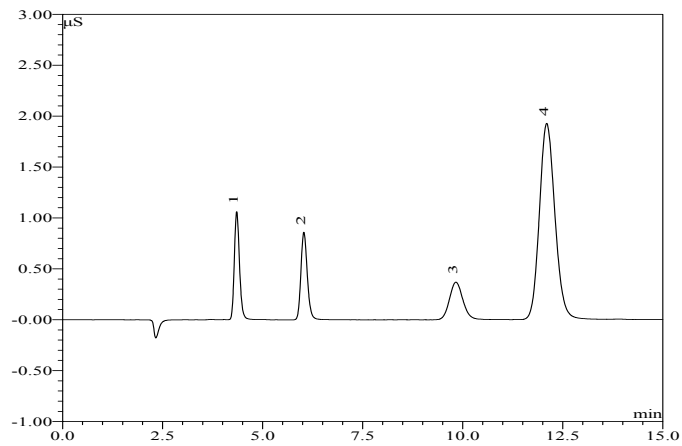


图 8 沙尘气溶胶样品中水溶性阳离子色谱图
(1- Na⁺、2- K⁺、3- Mg²⁺、4- Ca²⁺)

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要求进行。

5.7.2 结果计算与表示

环境空气颗粒物样品（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、降尘和沙尘暴降尘）中各类水溶性阳离子可分别用 ρ_{TSP} 、 ρ_{PM10} 、 $\rho_{\text{PM2.5}}$ 、 $\rho_{\text{沙尘气溶胶}}$ 、 $\rho_{\text{降尘}}$ 、 $\rho_{\text{沙尘暴降尘}}$ 或 $\rho_{\text{降水}}$ 来表示。而某一种被测水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的浓度用以下方式来表示。例如，Na⁺可分别用 ρ_{TSPNa^+} 、 ρ_{PM10Na^+} 、 $\rho_{\text{PM2.5Na}^+}$ 、 $\rho_{\text{沙尘气溶胶Na}^+}$ 、 $\rho_{\text{降尘Na}^+}$ 和 $\rho_{\text{沙尘暴降尘Na}^+}$ 。

TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 和沙尘气溶胶样品中水溶性阳离子的质量浓度（ ρ ，mg/L）的结果计算，参考本标准（10.1）中要求进行。

降尘和沙尘暴降尘样品中水溶性阳离子质量分数（ ω ，mg/g）的结果计算，参考本标准（10.2）中要求进行。

大气降水样品中水溶性阳离子质量浓度（ ρ ，mg/L）的结果计算，参考本标准（10.3）中要求进行。

5.8 检出限和测定下限

按照样品分析的步骤，编制组对浓度值为估计方法检出限(相应于 2~5 倍仪器信噪比的浓度值)的样品进行 7 次平行测定，并计算出标准偏差，按下列公式计算方法检出限：

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

其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；N 为重复分析的样品数，连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t(6, 0.99) = 3.143$ 。检出限测定数据见表 5-4。

表 5-4 阳离子检出限测试结果

离子名称		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
测定次数 (mg/L)	1	0.0145	0.0969	0.1142	0.1525	0.2696	0.1361
	2	0.0136	0.0972	0.1127	0.1549	0.2736	0.1379
	3	0.0155	0.0985	0.1136	0.1487	0.2723	0.1382
	4	0.0142	0.0963	0.1205	0.1490	0.2721	0.1429
	5	0.0134	0.0994	0.1200	0.1480	0.2721	0.1438
	6	0.0157	0.0950	0.1150	0.1527	0.2764	0.1408
	7	0.0137	0.1010	0.1141	0.1504	0.2803	0.1417
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.0144	0.0978	0.1157	0.1509	0.2738	0.1402
标准偏差 (mg/L)		0.00092	0.0020	0.0032	0.0025	0.0035	0.0029
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(μg/L)		2.9	6.4	10.0	8.0	11.1	9.0

测定下限 (μg/L)	11.6	25.4	39.8	32.0	44.4	35.9
-------------	------	------	------	------	------	------

5.9 精密度和准确度

5.9.1 空白加标样品的精密度和准确度测试结果

按照样品分析的全部步骤，编制组进行了三个含量空白加标样品的精密度和准确度试验，每个含量测定 6 次，统计结果见表 5-5~表 5-7。

表 5-5 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_i	μ	P_i
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6					
Li ⁺	0.2040	0.2041	0.2040	0.2041	0.2040	0.2040	0.2040	0.0001	0.03	0.20	102.0
Na ⁺	1.0404	1.0403	1.0405	1.0400	1.0404	1.0403	1.0403	0.0002	0.02	1.00	104.0
NH ₄ ⁺	0.5130	0.5133	0.5133	0.5131	0.5129	0.5130	0.5131	0.0002	0.03	0.50	102.6
K ⁺	1.0020	1.0019	1.0019	1.0020	1.0022	1.0019	1.0020	0.0001	0.01	1.00	100.2
Ca ²⁺	1.0159	1.0156	1.0156	1.0158	1.0153	1.0141	1.0154	0.0007	0.06	1.00	107.5
Mg ²⁺	1.0096	1.0099	1.0099	1.0099	1.0098	1.0096	1.0098	0.0001	0.01	1.00	107.0

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

表 5-6 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_i	μ	P_i
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6					
Li ⁺	1.0098	1.0099	1.01	1.0097	1.0099	1.0097	1.0098	0.0001	0.01	1.00	101.0
Na ⁺	5.0588	5.0577	5.0588	5.0579	5.0579	5.0582	5.0582	0.0005	0.01	5.00	101.2
NH ₄ ⁺	2.5525	2.5529	2.5526	2.5525	2.5525	2.5527	2.5526	0.0002	0.01	2.50	102.1
K ⁺	4.7595	4.7595	4.7581	4.7581	4.7587	4.7589	4.7588	0.0006	0.01	5.00	95.2
Ca ²⁺	5.0183	5.0182	5.0179	5.0181	5.0176	5.0183	5.0181	0.0003	0.01	5.00	100.4
Mg ²⁺	4.9774	4.9775	4.9785	4.9786	4.9779	4.9785	4.9781	0.0005	0.01	5.00	100.4

表 5-7 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_i	μ	P_i
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6					
Li ⁺	2.0403	2.0406	2.0406	2.0405	2.0404	2.0405	2.0405	0.0001	0.01	2.00	98.0
Na ⁺	10.060	10.061	10.061	10.060	10.060	10.060	10.060	0.0003	0.01	10.00	99.4
NH ₄ ⁺	5.055	5.0566	5.0557	5.0536	5.0539	5.0541	5.0548	0.0012	0.02	5.00	98.9
K ⁺	9.562	9.5632	9.5629	9.5618	9.5619	9.5626	9.5624	0.0006	0.01	10.00	104.6
Ca ²⁺	10.0383	10.038	10.0394	10.0394	10.0388	10.039	10.0388	0.0006	0.01	10.00	100.2
Mg ²⁺	9.979	9.978	9.978	9.979	9.978	9.978	9.9785	0.0003	0.01	10.00	99.6

5.9.2 实际样品的精密度和准确度测试结果

为评估本标准在实际监测工作中的使用效果，编制组采集了各类颗粒物样品进行了实际测定。对大气颗粒物样品的分析涉及大气总悬浮微粒 (TSP)、大气可吸入颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5})、沙尘气溶胶、大气自然降尘、大气降水 (雨水和雪水) 等。测定结果均值见表 5-8~

表 5-14。

表 5-8 大气颗粒物(TSP)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_i	μ	P_i	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		1.00	103.6	
	y	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	0.0001			0.012
Na ⁺	x	2.114	2.115	2.114	2.114	2.115	2.115	2.115	0.0003	0.015	1.00	101.2
	y	3.127	3.127	3.127	3.127	3.127	3.127	3.127	0.0001	0.003		
NH ₄ ⁺	x	6.268	6.267	6.264	6.269	6.267	6.264	6.266	0.0021	0.033	5.00	100.5
	y	11.293	11.293	11.292	11.294	11.293	11.294	11.293	0.0009	0.008		
K ⁺	x	0.624	0.625	0.625	0.625	0.624	0.625	0.625	0.0006	0.093	0.50	97.8
	y	1.115	1.112	1.113	1.113	1.114	1.115	1.114	0.0010	0.090		
Ca ²⁺	x	4.053	4.053	4.054	4.053	4.054	4.055	4.054	0.0007	0.018	2.50	100.4
	y	6.564	6.564	6.563	6.564	6.563	6.563	6.563	0.0004	0.006		
Mg ²⁺	x	0.672	0.672	0.672	0.672	0.673	0.672	0.672	0.0004	0.061	0.50	98.7
	y	1.165	1.166	1.166	1.166	1.165	1.166	1.165	0.0005	0.044		

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

表 5-9 大气颗粒物(PM₁₀)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_i	μ	P_i	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		0.10	101.6	
	y	0.101	0.102	0.102	0.101	0.101	0.102	0.102	0.0003			0.249
Na ⁺	x	0.884	0.882	0.888	0.871	0.944	1.041	0.918	0.0653	7.111	2.00	98.1
	y	2.901	2.903	2.936	2.844	2.849	2.853	2.881	0.0375	1.301		
NH ₄ ⁺	x	0.544	0.530	0.539	0.498	0.426	0.538	0.512	0.0456	8.892	2.00	105.7
	y	2.665	2.635	2.644	2.629	2.534	2.651	2.626	0.0469	1.786		
K ⁺	x	0.373	0.373	0.375	0.360	0.421	0.399	0.383	0.0224	5.839	1.00	94.9
	y	1.351	1.342	1.359	1.345	1.356	1.344	1.349	0.0071	0.528		
Ca ²⁺	x	3.091	3.086	3.100	3.223	3.728	3.072	3.217	0.2566	7.977	6.00	96.2
	y	9.307	9.339	9.510	8.913	8.912	8.938	9.153	0.2636	2.880		
Mg ²⁺	x	0.392	0.395	0.395	0.393	0.418	0.433	0.404	0.0170	4.216	2.00	94.8
	y	2.298	2.316	2.302	2.276	2.298	2.310	2.300	0.0138	0.601		

表 5-10 大气颗粒物(PM_{2.5})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_i	μ	P_i	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		0.10	105.2	
	y	0.110	0.109	0.106	0.106	0.100	0.101	0.105	0.0041			3.857
Na ⁺	x	1.327	1.331	1.340	1.337	1.329	1.331	1.332	0.0048	0.360	1.00	100.6
	y	2.2812	2.255	2.311	2.423	2.406	2.354	2.338	0.0676	2.892		
NH ₄ ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		2.50	90.1	
	y	2.235	2.255	2.272	2.242	2.266	2.246	2.253	0.0147			0.652
K ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		2.50	90.3	
	y	2.263	2.246	2.287	2.222	2.295	2.235	2.258	0.0290			1.285
Ca ²⁺	x	3.794	3.849	3.861	3.859	3.841	3.866	3.845	0.0264	0.686	2.00	87.0
	y	5.641	5.612	5.549	5.551	5.532	5.621	5.584	0.0459	0.821		
Mg ²⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		10.00	94.0	
	y	9.375	9.487	9.246	9.450	9.416	9.422	9.399	0.0840			0.893

表 5-11 大气颗粒物(沙尘气溶胶)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_i	μ	P_i	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		0.10	103.1	
	y	0.104	0.102	0.100	0.109	0.105	0.098	0.103	0.0038			3.7
Na ⁺	x	0.872	0.926	0.960	0.945	0.905	0.874	0.914	0.0365	4.0	2.50	81.7
	y	2.802	2.853	3.070	3.025	2.990	3.001	2.957	0.1051	3.6		
NH ₄ ⁺	x	0.129	0.124	0.127	0.139	0.128	0.119	0.128	0.0066	5.2	2.50	92.1
	y	2.457	2.402	2.457	2.406	2.435	2.424	2.430	0.0240	1.0		
K ⁺	x	0.599	0.611	0.630	0.612	0.590	0.583	0.604	0.0170	2.8	2.50	83.7
	y	2.614	2.711	2.633	2.702	2.712	2.814	2.698	0.0709	2.6		
Ca ²⁺	x	6.667	6.567	6.578	6.506	6.357	6.618	6.549	0.1082	1.7	10.00	97.2
	y	16.247	16.016	16.439	16.637	16.129	16.142	16.268	0.2300	1.4		
Mg ²⁺	x	4.527	4.508	4.601	4.567	4.513	4.506	4.537	0.0387	0.9	4.00	96.9
	y	8.146	8.112	8.529	8.562	8.591	8.530	8.412	0.2204	2.6		

表 5-12 大气颗粒物(自然降尘)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_i	μ	P_i	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		1.00	103.6	
	y	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	0.0001			0.013
Na ⁺	x	5.137	5.138	5.137	5.137	5.137	5.138	5.137	0.0002	0.004	6.00	102.2
	y	11.271	11.272	11.272	11.272	11.271	11.271	11.271	0.0003	0.003		
NH ₄ ⁺	x	4.075	4.076	4.076	4.075	4.076	4.076	4.076	0.0005	0.013	10.00	100.5
	y	14.123	14.127	14.127	14.125	14.125	14.126	14.126	0.0015	0.011		
K ⁺	x	2.551	2.551	2.551	2.551	2.550	2.551	2.551	0.0003	0.011	6.50	100.1
	y	9.055	9.057	9.056	9.056	9.056	9.056	9.056	0.0006	0.007		
Ca ²⁺	x	44.525	44.525	44.524	44.523	44.525	44.524	44.524	0.0008	0.002	40.00	98.7
	y	84.017	84.016	84.016	84.016	84.016	84.016	84.016	0.0003	0.000		
Mg ²⁺	x	3.592	3.592	3.592	3.592	3.592	3.592	3.592	0.0002	0.006	6.00	101.5
	y	9.681	9.681	9.683	9.682	9.682	9.682	9.682	0.0008	0.008		

表 5-13 大气降水(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	RSD_i	μ	P_i	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0		1.00	99.3	
	y	0.993	0.994	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.0002			0.019
Na ⁺	x	8.572	8.573	8.572	8.572	8.572	8.573	8.572	0.0004	0.004	8.00	105.0
	y	16.973	16.973	16.973	16.973	16.973	16.972	16.973	0.0003	0.002		
NH ₄ ⁺	x	2.587	2.586	2.587	2.587	2.588	2.587	2.587	0.0006	0.024	14.00	102.2
	y	16.899	16.900	16.901	16.900	16.900	16.900	16.900	0.0005	0.003		
K ⁺	x	1.376	1.377	1.377	1.378	1.377	1.377	1.377	0.0004	0.030	7.50	97.1
	y	8.662	8.661	8.662	8.661	8.662	8.662	8.662	0.0005	0.006		
Ca ²⁺	x	48.456	48.457	48.456	48.457	48.456	48.457	48.457	0.0007	0.001	30.00	100.8
	y	78.700	78.702	78.703	78.701	78.701	78.701	78.701	0.0009	0.001		
Mg ²⁺	x	3.499	3.499	3.497	3.498	3.498	3.498	3.498	0.0006	0.018	8.00	99.1
	y	11.427	11.426	11.425	11.427	11.426	11.426	11.426	0.0007	0.006		

表 5-14 大气降水(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	RSD_i	μ	P_i	
	1	2	3	4	5	6						
Li ⁺	x	0	0	0	0	0	0	0			1.00	104.0
	y	1.040	1.040	1.040	1.040	1.040	1.040	1.040	0.0000	0.004		
Na ⁺	x	2.318	2.317	2.318	2.318	2.318	2.318	2.318	0.0002	0.010	8.00	100.4
	y	10.339	10.340	10.348	10.350	10.349	10.349	10.346	0.0049	0.047		
NH ₄ ⁺	x	2.254	2.254	2.255	2.254	2.257	2.256	2.255	0.0011	0.051	15.00	93.8
	y	16.327	16.326	16.326	16.327	16.327	16.326	16.326	0.0003	0.002		
K ⁺	x	1.183	1.183	1.183	1.183	1.183	1.183	1.183	0.0001	0.003	8.00	94.3
	y	8.729	8.727	8.728	8.728	8.729	8.728	8.728	0.0007	0.005		
Ca ²⁺	x	2.721	2.721	2.721	2.721	2.721	2.721	2.721	0.0002	0.006	10.00	100.3
	y	12.749	12.748	12.749	12.748	12.749	12.749	12.749	0.0003	0.003		
Mg ²⁺	x	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.0001	0.001	1.00	100.6
	y	1.108	1.108	1.108	1.108	1.108	1.108	1.108	0.0001	0.009		

5.10 质量保证与质量控制

本方法参照 HJ168 中的部分规定，并结合实验室内及实验室间的验证结果，以保留时间定性、空白试验、校准曲线检查、平行样测定、回收率指标等方面制定了质量保证和质量控制的建议和要求。

6. 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参加方法验证的实验室基本情况

参加本标准方法验证的实验室和验证人员基本情况，参见表 6-1。

表 6-1 参加本标准验证实验室基本情况

实验室序号	验证实验室名称	参加验证人员		从事相关分析工作年限
		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	中科院生态环境研究中心	史亚利	助理研究员	6
4	中科院冰冻圈科学国家重点实验室	崔晓庆	博士研究生	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	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

6.1.2 方法验证方案

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

证单位完成方法验证报告。

(1) 方法检出限及测定下限验证

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

(2) 精密度和准确度验证

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

实际样品和实际加标样品回收率测定：取大气颗粒物（PM₁₀）和沙尘气溶胶样品各一份。对实际样品和实际加标样品按方法操作步骤全过程进行分析测试，每个样品平行测定6次，计算出相对标准偏差和加标回收率。在计算回收率时，样品中某个离子浓度若为未检出或是小于检出限时，则以“0”计。具体数据见本报告附录《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，与验证单位确定验证时间。同时对验证人员提出操作步骤、分析中注意事项、数据处理等要求，确保方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤符合本方法相关要求。最后由编写组对所有验证数据进行汇总，最终形成本报告附录中的《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

7.1 考虑到公众对灰霾污染的关注度新增了PM_{2.5}内容

2008年由美国环境保护局（USEPA）和美国国家环保局研究和发展办公室，联合编写的美国环境保护局公共文件《颗粒物环境空气质量 USEPA 基准》中，将1971年颁布的颗粒物国家环境空气质量标准中所确定的：TSP为粗颗粒，PM₁₀为细颗粒的原规定。重新做了调整：将PM₁₀调整为粗颗粒，将PM_{2.5}调整为细颗粒。欧洲委员会也认识到PM_{2.5}的重要性，已将其纳入监测内容之中，并要求将削减PM_{2.5}的浓度作为削减PM₁₀浓度总体规划的一部分。编制组根据国际上对大气颗粒物的研究进展，我国大气污染特征的最新研究状况和市民对PM_{2.5}的关注，PM_{2.5}与PM₁₀样品的采集方法的相似性方面（只是采样滤膜前使用的切割器不同而已），以及样品提取与分析步骤一致性的特点。在本标准的编写中新增大气颗粒物PM_{2.5}测定内容。同时将原标准名称修改为：《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、

Mg²⁺) 测定 离子色谱法》。

7.2 为准确区分沙尘暴尘与沙尘气溶胶和沙尘暴降尘，对原标准名称做了修改

为准确区分沙尘暴尘与沙尘气溶胶和沙尘暴降尘，对标准中的沙尘暴尘原名称做了修改。去除了沙尘暴尘，改为沙尘气溶胶和沙尘暴降尘。将原名称《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、自然降尘和沙尘暴尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的测定 离子色谱法》，改为：《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘和沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的测定 离子色谱法》。

7.3 考虑到大气灰霾污染，新增了颗粒物水溶性离子在线连续监测内容

我国大中城市近年来灰霾天气出现的天数，已由上世纪五十至七十年代的每年 10 多天，猛增到现在的每年 100~200 天以上。灰霾是大气气溶胶和气体污染形成的城市和区域性污染现象，对空气质量以及人体健康造成的影响极大。灰霾的组成成分非常复杂且大部分为有害元素和离子。目前所知的主要成分有硫酸盐、硝酸盐、铵盐、含碳颗粒(包括元素碳和有机碳)等。资料显示，人们对城市灰霾天气、大气二次颗粒物——水溶性离子组分变化特征分析的研究报告数量和关注度，正呈逐年增长趋势。本标准方法今后可能会被越来越多的用到。

本标准对大气颗粒物水溶物的采样和分析内容，所使用的是手工采样、人工提取和离子色谱分析相结合的方法。但随着环境科技的迅速发展，采样和分析设备正被不断更新，一些手工分析方法终将会被在线自动检测设备所替代（简称在线自动测定方法）。目前，国内已有重点城市在灰霾和大气二次颗粒物污染的研究与监测中开始使用的“在线连续监测（取样）装置与离子色谱联用技术”，实现了不间断的对大气颗粒物（PM_{2.5}）水溶性离子的连续自动在线取样和分析。在标准方法的研究过程中，编制组曾对本标准的手工方法和在线方法进行了连续五天比对试验，试验在甘肃省环境监测中心站进行，试验结果见表 7-1。根据比对试验结果看，编制组认为本标准分析方法，同样适用于在线自动测定方法。

表 7-1 大气颗粒物水溶物的手工方法与在线自动监测方法小时均值结果比较

被测离子	检测方法	分析结果 (μg/m ³)					平均值	标准偏差	相关性
		第一天	第二天	第三天	第四天	第五天			
Li ⁺	在线测定	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	手工测定	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	
Na ⁺	在线测定	0.2816	0.0693	0.0556	0.036	0.0256	0.0936	0.1064	0.7897
	手工测定	0.0046	0.0044	0.0045	0.0043	0.0042	0.0044	0.0002	
NH ₄ ⁺	在线测定	0.0697	0.3664	0.2248	0.3198	0.2339	0.2429	0.1135	/
	手工测定	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	
K ⁺	在线测定	0.1039	0.0795	0.0716	0.0375	0.0179	0.0621	0.0343	0.9254
	手工测定	0.077	0.0814	0.0631	0.0535	0.0345	0.0619	0.0189	
Ca ²⁺	在线测定	0.0423	0.0283	0.0165	0.0158	0.0102	0.0226	0.0128	0.8424
	手工测定	0.1103	0.1092	0.0903	0.0677	0.0769	0.0909	0.019	
Mg ²⁺	在线测定	0.0671	0.074	0.0694	0.0463	0.0351	0.0584	0.0168	0.7903
	手工测定	2.173	2.8044	2.5515	2.1463	2.0693	2.3489	0.3157	

注 1: 在线测定: 指使用在线连续监测(取样)装置与离子色谱联用技术方法, 对大气颗粒物水溶性离子完成的测定结果;

注 2: 手工测定: 指使用手工采样设备将大气颗粒物采集在滤膜上后, 再使用本标准方法对样品提取后用离子色谱测定的结果。

8 标准实施建议

建议在大气灰霾的环境监测和研究中, 开展更多的手工与在线方法对颗粒物水溶性无机离子的分析和研究。

9 参考文献

- [1] 国环办函[2008]44号文件 关于印发《“十一五”国家环境保护标准规划》的通知
- [2] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版)[M] 高等教育出版社 2006.5
- [3] 张宁, 李利平, 王式功等. 兰州城区与背景点冬季大气气溶胶主要无机离子的组成特征研究[J]. 环境化学 2008, 27(4): 498-502
- [4] 钱孝琳, 阚海东. 大气颗粒物污染对心血管系统影响的流行病学研究进展 [J]. 中华流行病学杂志 . 2005,(12)
- [5] 姜薇, 赵晓红 大气可吸入颗粒物对肺组织损伤机制的研究进展 [J]. 生命科学 2007, 19(1): 78—81
- [6] 李红, 曾凡刚, 邵龙义等 可吸入颗粒物对人体健康危害的研究进展 [J]. 环境与健康杂志 2002, 19(1): 85-87
- [7] 陈晓燕, 牛静萍, 丁国武,等 沙尘暴对呼吸系统疾病的影响 [J]. 环境与健康杂志 2007, 24(2): 63-65
- [8] 魏爱丽, 孟紫强, 牛瑞芳 沙尘暴细颗粒物对人外周血淋巴细胞微核形成的影响 [J]. 环境科学学报 2006, 26(3): 509-514
- [9] Small.H.Review:Twenty Years of IonChromatography.J.Chromatogr. [M] ,1991,546:3—15.
- [10] 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.
- [11] 张宁, 魏群. 大气TSP中水溶性离子化学组成和分布特征研究 [J]. 干旱环境监测 1992,(2):69-76
- [12] 张宁. 大气样品中阳离子的离子色谱法测定 [J]. 上海环境科学 1992, 11(12): 27-29
- [13] 张宁. 离子色谱法对 TSP 样品中水溶性无机离子的测定方法研究 [J]. 甘肃环境研究与监测 1993, 6(3): 11-14
- [14] 张宁, 吴仁铭. 兰州市大气颗粒物中水溶性离子研究 [J]. 环境化学 1994, 13(5): 453-459
- [15] 张锐, 晁开, 张宁. 兰州市大气颗粒物和可溶性离子及其降水中元素组成的关系 [J]. 中国沙漠 1995, 15(4): 357-361
- [16] 张宁, 洪竹, 李利平. IC 法分析大气颗粒物水溶性离子的国内外研究进展 [J]. 中国环境监测 2007, 23(5): 14-18
- [17] GB/T 15432--1995 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法 [S]
- [18] HJ 618-2011 环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法 [S]
- [19] HJ/T 194-2005 环境空气质量手工监测技术规范 [S]
- [20] GB/T15265--94 环境空气 降尘的测定 重量法 [S]
- [21] S. Karthikeyan, R. Balasubramanian, Determination of water-soluble inorganic and organic species in

- atmospheric fine particulate matter [J]. *Microchemical Journal* , 2006, 81: 49-55
- [22] Silvia Canepari , Enrico Cardarelli , Two-stage chemical fractionation method for the analysis of elements and non-volatile inorganic ions in PM10 samples: Application to ambient samples collected in Rome (Italy) [J]. *Atmospheric Environment*
- [23] P. ChandraMouli ,S.Venkata Mohan, A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols at Tirupati [J]. *Journal of Hazardous Materials B* 96,2003:217-228
- [24] 陈克军, 陈刚才, 王定勇等. 重庆市大气 TSP 特征分析 [J]. *重庆环境科学* 2003,(4).
- [25] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化 [J]. *生态学报*,2005,(12)
- [26] 周福民, 邵可声, 胡敏, 唐孝炎. 北京大气气溶胶部分无机组分及相关气体的浓度变化 [J]. *环境科学* 2002, 23 (1): 11-15
- [27] 孟紫强, 胡敏, 郭新彪等. 沙尘暴对人体健康影响的研究现状 [J]. *中国公共卫生* 2003,19(4):471-474
- [28] 刘明哲, 魏文寿, 周宏飞, Sadayo Yabuki. 中国西北沙尘源区与日本沉降区大气气溶胶粒子理化特征及对比 [J]. *中国沙漠* 2003,23 (4): 408-414
- [29] 陈昌国, 詹忻, 李纳, 孟梅等. 重庆城区大气颗粒物的元素、离子及物相组成研究 [J]. *重庆环境科学* 2002, 24 (6) :26-30
- [30] 袁英贤, 张岩. 离子色谱法测定降水中钾、钠、铵 [J]. *平顶山工学院学报*, 2002, 11 (4)
- [31] 李丽珍, 沈振兴 等. 霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征 [J]. *中国科学院研究生院学报* 2007, 24 (5) :674-679
- [32] 姚永锋, 李军. 离子色谱法检测水中钾、钠、钙、镁及氟化物氯化物、硝酸盐、硫酸盐 [J]. 第10届全国离子色谱学术报告会论文集: 2004
- [33] 钱飞中, 李应群. 离子色谱测定 TSP 中的水溶性离子 [J]. *化学分析计量* 2002, 11(2) :18-20
- [34] 姚素莹. 离子色谱法同时测定酸雨中的五种阳离子 [J]. *现代科学仪器* 2005, (4)

附一:

方法验证报告

方法名称: 《环境空气 颗粒物 (TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、
降尘和沙尘暴降尘) 中水溶性阳离子 (Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、
K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺) 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、中科院环境生态研究中心、中科院冰冻圈科学国家重点实验室、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站、甘肃省嘉峪关市环境保护监测站

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 号环境科技大厦内省监测站

电 话: 0931-8682963

报告编写人及职称: 张宁 教授级高级工程师

报告日期: 2010 年 9 月 30 日

目 录

1 原始测试数据.....	24
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 颗粒物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 颗粒物实际加标样品准确度测试结果	
2 方法验证数据汇总.....	42
2.1 方法检出限、测定下限汇总	
2.2 方法精密度数据汇总	
2.3 方法准确度数据汇总	
3 方法验证结论.....	53

《环境空气 颗粒物（TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶、自然降尘、沙尘暴降尘）中水溶性阳离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的测定 离子色谱法》方法的验证试验，严格按照国家环保部颁发的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中“方法验证报告”内容和要求进行。参加验证实验室的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用试剂、材料、仪器及分析步骤均符合方法相关要求。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、中科院环境生态研究中心、中科院冰冻圈科学国家重点实验室、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站和甘肃省嘉峪关市环境保护监测站。

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		从事相关分析工作年限
		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	中科院生态环境研究中心	史亚利	助研	6
4	中科院冰冻圈科学国家重点实验室	崔晓庆	博士研究生	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	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

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
中科院生态环境研究中心	离子色谱分析仪	ICS-3000	良好
中科院冰冻圈科学国家重点实验室	离子色谱分析仪	ICS-2000	良好
内蒙古呼伦贝尔市环境监测站	离子色谱分析仪	ICS-1000	良好
甘肃省嘉峪关市环境保护监测站	离子色谱分析仪	ICS-900	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室名称	标准物质名称	规格型号	标准级别
厦门大学化学化工学院	锂离子	国家标准 GSB	环保部标准样品研究所标样
	钠离子	07-1378-2001	
	铵离子	国家标准 GSB	

	钾离子 镁离子 钙离子	05-1262-2000 (新研制) 国家标 准 GSB 07-1261-2000 国家标 准 GSB 05-1285-2000 国家标 准 GSB 07-1263-2000	
广州大学分析测试中心	同上	同上	同上
中科院生态环境研究中心	同上	同上	同上
中科院冰冻圈科学国家重点实验室	同上	同上	同上
内蒙古呼伦贝尔市环境监测站	同上	同上	同上
甘肃省嘉峪关市环境保护监测站	同上	同上	同上

1.2 检出限和测定下限测试数据

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

表1-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							\bar{x}_i	S_i	t值	MDL	4MDL
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7					
Li ⁺	1	0.025	0.025	0.026	0.024	0.024	0.026	0.025	0.025	0.0007	3.143	2.2	9.0
	2	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.0002	3.143	0.6	2.3
	3	0.101	0.101	0.101	0.102	0.101	0.102	0.103	0.102	0.0007	3.143	2.2	8.6
	4	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002	0.0001	0.0003	0.0001	0.0002	0.0001	3.143	0.2	0.9
	5	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.0001	3.143	0.3	1.3
	6	0.019	0.019	0.018	0.020	0.019	0.020	0.020	0.019	0.0007	3.143	2.4	9.5

注： \bar{x}_i 平均值 (mg/L)； S_i 标准偏差 (mg/L)；MDL 方法检出限 (μg/L)；4MDL 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					
Na ⁺	1	0.196	0.205	0.196	0.194	0.201	0.200	0.200	0.199	0.0034	3.143	10.8	43.3
	2	0.022	0.028	0.029	0.030	0.026	0.024	0.028	0.027	0.003	3.143	9.3	37.1
	3	0.099	0.099	0.097	0.098	0.098	0.099	0.100	0.098	0.0010	3.143	3.2	12.7
	4	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.0002	3.143	0.6	2.6
	5	0.032	0.024	0.025	0.023	0.025	0.024	0.024	0.025	0.0032	3.143	9.9	39.6
	6	0.239	0.241	0.240	0.238	0.243	0.245	0.240	0.241	0.0022	3.143	7.0	28.1

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					

NH ₄ ⁺	1	0.087	0.089	0.089	0.090	0.090	0.091	0.094	0.090	0.0019	3.143	6.0	24.1
	2	0.002	0.004	0.004	0.007	0.006	0.002	0.005	0.004	0.0019	3.143	5.9	23.8
	3	0.111	0.117	0.109	0.107	0.120	0.115	0.113	0.113	0.0044	3.143	10.6	42.0
	4	0.035	0.030	0.030	0.029	0.030	0.034	0.035	0.032	0.0023	3.143	7.3	29.1
	5	0.003	0.006	0.004	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.0012	3.143	3.9	15.6
	6	0.121	0.126	0.123	0.119	0.125	0.123	0.120	0.122	0.0024	3.143	7.5	29.9

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					
K ⁺	1	0.249	0.251	0.251	0.257	0.256	0.258	0.250	0.253	0.0034	3.143	10.7	42.8
	2	0.208	0.200	0.208	0.207	0.206	0.206	0.205	0.206	0.0028	3.143	8.9	35.5
	3	0.164	0.161	0.163	0.160	0.162	0.165	0.166	0.163	0.0020	3.143	6.2	24.7
	4	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.0008	3.143	2.5	10.1
	5	0.025	0.021	0.024	0.020	0.022	0.021	0.025	0.023	0.0021	3.143	6.6	26.5
	6	0.127	0.124	0.119	0.120	0.125	0.124	0.120	0.123	0.0028	3.143	8.8	35.4

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					
Ca ²⁺	1	0.367	0.371	0.375	0.377	0.382	0.383	0.389	0.378	0.0070	3.143	21.9	87.5
	2	0.032	0.032	0.025	0.030	0.031	0.027	0.034	0.030	0.0031	3.143	9.7	38.7
	3	0.310	0.312	0.315	0.314	0.308	0.317	0.311	0.312	0.0028	3.143	8.9	35.6
	4	0.008	0.006	0.006	0.005	0.005	0.012	0.008	0.007	0.0022	3.143	6.9	27.8
	5	0.031	0.028	0.025	0.029	0.026	0.032	0.032	0.029	0.0030	3.143	9.4	37.6
	6	0.578	0.564	0.573	0.569	0.561	0.568	0.565	0.568	0.0053	3.143	16.8	67.1

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					
Mg ²⁺	1	0.197	0.198	0.198	0.198	0.198	0.199	0.199	0.198	0.0006	3.143	1.8	7.2
	2	0.011	0.015	0.015	0.015	0.011	0.016	0.017	0.014	0.0023	3.143	7.2	28.8
	3	0.148	0.153	0.153	0.150	0.155	0.147	0.150	0.151	0.0027	3.143	8.4	33.6
	4	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.0003	3.143	0.8	3.3
	5	0.016	0.016	0.015	0.014	0.013	0.017	0.014	0.015	0.0015	3.143	4.7	18.6
	6	0.206	0.209	0.204	0.211	0.203	0.207	0.205	0.206	0.0026	3.143	8.2	32.8

1.3 方法精密度测试数据

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

表 1-5-1 低浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.020	0.021	0.0004	2.0
	2	0.023	0.023	0.024	0.023	0.023	0.024	0.023	0.0003	1.3
	3	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.0002	1.0
	4	0.020	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.019	0.0001	0.5
	5	0.024	0.023	0.024	0.023	0.023	0.024	0.024	0.0002	1.0
	6	0.025	0.022	0.024	0.022	0.023	0.022	0.023	0.0011	4.9

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

表 1-5-2 低浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	0.243	0.237	0.237	0.261	0.250	0.253	0.247	0.0095	3.8
	2	0.241	0.239	0.242	0.237	0.243	0.244	0.241	0.0026	1.1
	3	0.260	0.260	0.257	0.259	0.261	0.263	0.260	0.0020	0.8
	4	0.236	0.236	0.236	0.235	0.235	0.234	0.235	0.0008	0.4
	5	0.239	0.244	0.244	0.239	0.238	0.235	0.240	0.0037	1.6
	6	0.248	0.243	0.243	0.242	0.246	0.243	0.244	0.0022	0.9

表 1-5-3 低浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	0.118	0.127	0.128	0.122	0.125	0.121	0.123	0.0039	3.2
	2	0.118	0.126	0.120	0.121	0.123	0.119	0.121	0.0031	2.6
	3	0.131	0.137	0.135	0.139	0.136	0.134	0.135	0.0027	2.0
	4	0.141	0.144	0.147	0.149	0.145	0.152	0.146	0.0039	2.6
	5	0.125	0.129	0.133	0.126	0.130	0.129	0.129	0.0029	2.2
	6	0.124	0.126	0.125	0.123	0.122	0.123	0.124	0.0015	1.2

表 1-5-4 低浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	0.127	0.129	0.127	0.128	0.128	0.129	0.128	0.0008	0.6
	2	0.127	0.125	0.127	0.123	0.128	0.132	0.127	0.0032	2.5
	3	0.110	0.114	0.108	0.106	0.105	0.111	0.109	0.0033	3.1
	4	0.124	0.124	0.122	0.124	0.123	0.123	0.123	0.0010	0.8
	5	0.125	0.121	0.123	0.132	0.133	0.135	0.128	0.0060	4.7
	6	0.126	0.128	0.122	0.122	0.121	0.123	0.124	0.0025	2.1

表 1-5-5 低浓度空白加标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_i
------	-------	--------	--	--	--	--	--	-------------	-------	---------

		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca^{2+}	1	0.553	0.560	0.559	0.569	0.576	0.594	0.569	0.0150	2.6
	2	0.531	0.560	0.556	0.550	0.509	0.530	0.540	0.0194	3.6
	3	0.526	0.542	0.538	0.540	0.533	0.521	0.533	0.0083	1.6
	4	0.587	0.589	0.589	0.583	0.587	0.580	0.586	0.0036	0.6
	5	0.577	0.536	0.532	0.542	0.550	0.567	0.550	0.0177	3.2
	6	0.566	0.569	0.565	0.569	0.568	0.567	0.567	0.0017	0.3

表 1-5-6 低浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg^{2+}	1	0.217	0.216	0.215	0.216	0.217	0.218	0.216	0.0011	0.5
	2	0.190	0.203	0.195	0.195	0.188	0.178	0.192	0.0085	4.4
	3	0.192	0.195	0.191	0.201	0.198	0.204	0.197	0.0051	2.6
	4	0.187	0.187	0.187	0.186	0.186	0.184	0.186	0.0010	0.5
	5	0.189	0.195	0.200	0.202	0.191	0.210	0.198	0.0078	3.9
	6	0.206	0.204	0.207	0.207	0.209	0.206	0.206	0.0018	0.9

表 1-6-1 中浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li^+	1	0.043	0.041	0.042	0.044	0.041	0.045	0.043	0.0016	3.7
	2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.0002	0.5
	3	0.039	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.0003	0.9
	4	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.0002	0.4
	5	0.042	0.042	0.043	0.041	0.042	0.042	0.042	0.0005	1.2
	6	0.040	0.042	0.043	0.042	0.042	0.042	0.042	0.0011	2.7

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

表 1-6-2 中浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na^+	1	0.266	0.267	0.284	0.287	0.285	0.279	0.278	0.0091	3.3
	2	0.268	0.267	0.270	0.271	0.270	0.269	0.269	0.0014	0.5
	3	0.306	0.305	0.303	0.310	0.295	0.315	0.306	0.0067	2.2
	4	0.267	0.269	0.266	0.269	0.267	0.269	0.268	0.0013	0.5
	5	0.263	0.282	0.264	0.265	0.270	0.275	0.270	0.0073	2.7
	6	0.276	0.278	0.279	0.279	0.278	0.277	0.278	0.0012	0.4

表 1-6-3 中浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH_4^+	1	0.184	0.185	0.186	0.194	0.185	0.184	0.186	0.0040	2.1

	2	0.179	0.182	0.182	0.194	0.189	0.195	0.187	0.0068	3.6
	3	0.214	0.211	0.202	0.196	0.207	0.210	0.207	0.0066	3.2
	4	0.202	0.206	0.206	0.207	0.205	0.203	0.205	0.0018	0.9
	5	0.195	0.199	0.181	0.187	0.192	0.179	0.189	0.0080	4.2
	6	0.190	0.190	0.187	0.189	0.186	0.189	0.188	0.0015	0.8

表 1-6-4 浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K^+	1	0.248	0.242	0.242	0.247	0.243	0.243	0.244	0.0025	1.0
	2	0.240	0.239	0.242	0.243	0.243	0.243	0.241	0.0017	0.7
	3	0.230	0.225	0.220	0.233	0.218	0.228	0.226	0.0058	2.6
	4	0.243	0.248	0.242	0.243	0.246	0.241	0.244	0.0025	1.0
	5	0.234	0.239	0.247	0.231	0.239	0.252	0.240	0.0079	3.3
	6	0.241	0.243	0.243	0.246	0.247	0.241	0.244	0.0025	1.0

表 1-6-5 中浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca^{2+}	1	0.958	0.966	0.968	0.977	0.981	0.986	0.973	0.0104	1.1
	2	0.961	0.982	0.958	0.952	0.981	0.923	0.960	0.0218	2.3
	3	1.020	1.025	1.027	1.022	1.022	1.019	1.023	0.0030	0.3
	4	1.002	1.004	1.007	1.006	1.003	1.008	1.005	0.0026	0.3
	5	1.016	0.954	0.997	0.977	0.957	0.926	0.971	0.0322	3.3
	6	0.970	0.971	0.973	0.972	0.974	0.976	0.973	0.0020	0.2

表 1-6-6 中浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg^{2+}	1	0.314	0.315	0.315	0.313	0.313	0.313	0.314	0.0011	0.3
	2	0.291	0.285	0.284	0.295	0.303	0.287	0.291	0.0073	2.5
	3	0.303	0.301	0.305	0.308	0.312	0.300	0.305	0.0045	1.5
	4	0.293	0.294	0.295	0.296	0.295	0.298	0.295	0.0016	0.5
	5	0.322	0.300	0.298	0.310	0.306	0.321	0.309	0.0103	3.3
	6	0.316	0.315	0.314	0.317	0.314	0.314	0.315	0.0012	0.4

表 1-7-1 高浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li^+	1	0.065	0.061	0.060	0.064	0.061	0.060	0.062	0.0023	3.6
	2	0.066	0.067	0.067	0.069	0.067	0.067	0.067	0.0008	1.3
	3	0.061	0.059	0.060	0.059	0.059	0.060	0.060	0.0007	1.1
	4	0.060	0.060	0.059	0.060	0.059	0.059	0.059	0.0006	1.0
	5	0.068	0.067	0.066	0.066	0.067	0.065	0.066	0.0009	1.4

	6	0.068	0.063	0.064	0.067	0.068	0.064	0.065	0.0023	3.6
--	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	-----

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

表 1-7-2 高浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	0.354	0.356	0.357	0.356	0.360	0.361	0.357	0.0026	0.7
	2	0.358	0.359	0.360	0.340	0.340	0.339	0.349	0.0103	2.9
	3	0.313	0.325	0.316	0.309	0.310	0.317	0.315	0.0058	1.9
	4	0.340	0.340	0.337	0.337	0.332	0.337	0.337	0.0030	0.9
	5	0.350	0.352	0.361	0.342	0.333	0.363	0.350	0.0113	3.2
	6	0.353	0.352	0.352	0.354	0.353	0.352	0.353	0.0008	0.2

表 1-7-3 高浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	0.257	0.258	0.256	0.258	0.257	0.268	0.259	0.0046	1.8
	2	0.253	0.268	0.268	0.247	0.248	0.251	0.256	0.0094	3.7
	3	0.270	0.267	0.282	0.262	0.273	0.277	0.272	0.0071	2.6
	4	0.258	0.254	0.275	0.269	0.263	0.273	0.265	0.0082	3.1
	5	0.273	0.272	0.262	0.247	0.251	0.257	0.260	0.0106	4.1
	6	0.262	0.261	0.264	0.263	0.262	0.267	0.263	0.0022	0.8

表 1-7-4 高浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	0.492	0.483	0.482	0.485	0.482	0.483	0.484	0.0039	0.8
	2	0.489	0.489	0.488	0.470	0.471	0.465	0.479	0.011	2.3
	3	0.448	0.460	0.464	0.453	0.457	0.455	0.456	0.0056	1.2
	4	0.465	0.464	0.462	0.462	0.473	0.466	0.465	0.0041	0.9
	5	0.461	0.482	0.474	0.505	0.462	0.481	0.478	0.0162	3.4
	6	0.482	0.482	0.485	0.482	0.484	0.483	0.483	0.0012	0.2

表 1-7-5 高浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	1.466	1.477	1.483	1.492	1.493	1.495	1.484	0.0113	0.8
	2	1.496	1.485	1.482	1.468	1.474	1.479	1.481	0.0096	0.6
	3	1.500	1.493	1.506	1.499	1.505	1.502	1.501	0.0047	0.3
	4	1.529	1.533	1.513	1.523	1.491	1.510	1.516	0.0154	1.0
	5	1.496	1.503	1.522	1.518	1.434	1.409	1.480	0.0472	3.2
	6	1.483	1.486	1.482	1.487	1.486	1.481	1.484	0.0023	0.2

表 1-7-6 高浓度空白加标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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg^{2+}	1	0.629	0.625	0.625	0.625	0.627	0.624	0.626	0.0018	0.3
	2	0.606	0.613	0.612	0.610	0.611	0.599	0.609	0.0053	0.9
	3	0.606	0.611	0.609	0.609	0.615	0.617	0.611	0.0041	0.7
	4	0.593	0.599	0.592	0.597	0.588	0.596	0.594	0.0039	0.7
	5	0.638	0.603	0.634	0.629	0.630	0.587	0.620	0.0205	3.3
	6	0.621	0.623	0.625	0.624	0.626	0.625	0.624	0.0016	0.3

1.4 大气颗粒物实际加标样品精密度测试结果

对大气颗粒物(PM_{10} 和沙尘气溶胶)实际加标样品精密度的测试结果汇总于表 1-8-1~1-8-6 和表 1-9-1~1-9-6。

表 1-8-1 大气颗粒物(PM_{10})加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li^+	1	1.0159	1.0361	1.0258	1.0261	1.0160	1.0358	1.026	0.0089	0.9
	2	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	1.036	0.0001	0.1
	3	1.019	1.019	1.019	1.020	1.019	1.019	1.019	0.0005	0.1
	4	1.101	1.104	1.102	1.102	1.101	1.102	1.102	0.0008	0.1
	5	1.026	1.036	1.019	1.011	1.012	1.015	1.020	0.0095	0.9
	6	0.883	1.023	0.902	1.022	1.004	1.015	0.975	0.0645	6.6

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

表 1-8-2 大气颗粒物(PM_{10})加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na^+	1	3.271	3.262	3.152	3.262	3.171	3.151	3.211	0.0591	1.8
	2	3.127	3.007	3.127	3.107	3.027	3.127	3.087	0.0552	1.8
	3	2.866	2.976	2.697	2.756	2.946	2.726	2.828	0.1186	4.2
	4	2.901	2.903	2.936	2.844	2.849	2.853	2.881	0.0375	1.3
	5	2.222	2.207	2.247	2.344	2.221	2.181	2.237	0.0569	2.5
	6	3.180	3.182	3.181	3.181	3.181	3.181	3.181	0.0005	0.1

表 1-8-3 大气颗粒物(PM_{10})加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH_4^+	1	3.123	3.117	2.927	3.125	2.905	3.036	3.039	0.1009	3.3
	2	3.293	3.293	3.292	3.294	3.293	3.294	3.293	0.0009	0.1
	3	3.480	3.356	3.254	3.577	3.559	3.469	3.449	0.1236	3.6
	4	2.665	2.635	2.644	2.629	2.534	2.651	2.626	0.0469	1.8

	5	3.125	3.293	3.254	3.329	3.200	3.498	3.283	0.1272	3.9
	6	3.499	3.503	3.502	3.499	3.499	3.498	3.500	0.0021	0.1

表 1-8-4 大气颗粒物 (PM₁₀) 加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	1.865	1.857	1.876	1.859	1.858	1.877	1.865	0.0091	0.5
	2	1.625	1.632	1.613	1.723	1.614	1.635	1.640	0.0415	2.5
	3	1.634	1.676	1.653	1.583	1.624	1.633	1.634	0.0311	1.9
	4	1.351	1.342	1.359	1.345	1.356	1.344	1.349	0.0071	0.5
	5	1.859	1.832	1.853	1.845	1.869	1.816	1.846	0.0192	1.0
	6	1.855	1.805	1.816	1.826	1.806	1.816	1.821	0.0186	1.0

表 1-8-5 大气颗粒物 (PM₁₀) 加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	11.017	11.056	10.916	11.011	11.016	11.012	11.005	0.0466	0.4
	2	8.334	8.294	8.523	8.284	8.323	8.543	8.384	0.1174	1.4
	3	12.490	12.396	12.486	12.399	12.388	12.499	12.443	0.0536	0.4
	4	8.307	8.339	8.510	8.313	8.312	8.338	8.353	0.0778	0.9
	5	9.011	9.194	9.186	8.913	8.931	9.127	9.060	0.1255	1.4
	6	13.538	13.608	13.537	13.617	13.536	13.527	13.560	0.0406	0.3

表 1-8-6 大气颗粒物 (PM₁₀) 加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	1.581	1.461	1.483	1.482	1.452	1.542	1.500	0.0504	3.4
	2	1.765	1.766	1.766	1.766	1.765	1.766	1.766	0.0005	0.1
	3	1.524	1.537	1.524	1.556	1.525	1.536	1.534	0.0126	0.8
	4	1.298	1.306	1.302	1.296	1.298	1.310	1.302	0.0055	0.4
	5	1.582	1.566	1.524	1.576	1.600	1.651	1.583	0.0419	2.6
	6	1.650	1.650	1.650	1.650	1.651	1.651	1.650	0.0006	0.1

表 1-9-1 大气颗粒物 (沙尘气溶胶) 加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Li ⁺	1	0.102	0.104	0.099	0.098	0.108	0.104	0.103	0.0037	3.6
	2	0.105	0.103	0.100	0.108	0.103	0.101	0.103	0.0031	3.0
	3	0.112	0.106	0.100	0.114	0.115	0.107	0.109	0.0057	5.3
	4	0.103	0.105	0.100	0.109	0.105	0.100	0.104	0.0034	3.3
	5	0.095	0.102	0.099	0.098	0.098	0.099	0.099	0.0023	2.3
	6	0.097	0.095	0.098	0.094	0.092	0.094	0.095	0.0021	2.2

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

表 1-9-2 大气颗粒物（沙尘气溶胶）加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	2.753	3.702	2.932	3.730	3.905	3.711	3.456	0.4839	14.0
	2	2.836	3.079	3.070	2.947	3.085	3.042	3.010	0.0993	3.3
	3	3.834	3.657	3.848	3.792	3.534	3.653	3.720	0.1246	3.3
	4	2.937	3.125	3.128	3.125	2.99	3.029	3.056	0.0824	2.7
	5	3.389	3.399	3.411	3.432	3.398	3.379	3.401	0.0184	0.5
	6	3.322	3.390	3.356	3.312	3.301	3.320	3.334	0.0333	1.0

表 1-9-3 大气颗粒物（沙尘气溶胶）加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	2.402	2.357	2.312	2.339	2.319	2.305	2.339	0.0363	1.6
	2	2.317	2.340	2.357	2.354	2.309	2.401	2.346	0.0330	1.4
	3	2.407	2.398	2.314	2.354	2.330	2.418	2.370	0.0435	1.8
	4	2.325	2.335	2.384	2.406	2.435	2.316	2.367	0.0486	2.1
	5	2.511	2.589	2.590	2.601	2.599	2.614	2.584	0.0369	1.4
	6	2.547	2.590	2.566	2.534	2.324	2.310	2.479	0.1266	5.1

表 1-9-4 大气颗粒物（沙尘气溶胶）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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	2.711	2.614	2.658	2.637	2.599	2.718	2.656	0.0495	1.9
	2	2.849	2.857	2.633	2.609	2.594	2.678	2.703	0.1194	4.4
	3	2.667	2.753	2.639	2.712	2.556	2.648	2.663	0.0675	2.5
	4	2.685	2.674	2.625	2.702	2.712	2.654	2.675	0.0321	1.2
	5	3.004	3.009	3.016	3.089	3.078	3.021	3.036	0.0373	1.2
	6	3.001	3.005	3.010	3.008	3.014	3.045	3.014	0.0159	0.5

表 1-9-5 大气颗粒物（沙尘气溶胶）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			
Ca ²⁺	1	16.016	16.247	16.123	15.886	15.656	15.635	15.927	0.2486	1.6
	2	16.530	16.035	16.439	15.029	15.637	16.527	16.033	0.6034	3.8
	3	16.937	15.875	16.029	16.347	15.933	14.402	15.921	0.8408	5.3
	4	16.535	16.367	16.201	16.637	15.129	15.283	16.025	0.6536	4.1
	5	15.756	16.094	16.234	16.523	15.789	15.896	16.049	0.2959	1.8
	6	16.710	16.023	16.141	16.235	16.142	16.013	16.211	0.2584	1.6

表 1-9-6 大气颗粒物（沙尘气溶胶）加标样品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_i
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	8.112	8.146	8.222	8.124	8.026	8.261	8.149	0.0837	1.0

	2	8.349	8.337	8.529	8.494	8.372	8.530	8.435	0.0920	1.1
	3	8.534	8.369	8.253	8.220	8.333	8.275	8.331	0.1133	1.4
	4	8.352	8.262	8.455	8.562	8.591	8.602	8.471	0.1400	1.7
	5	8.496	8.322	8.456	8.469	8.403	8.322	8.411	0.0755	0.9
	6	8.512	8.569	8.632	8.721	8.730	8.674	8.640	0.0864	1.0

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，测试使用三种不同浓度（低、中、高）空白加标水样。数据结果分别汇总于表1-10-1~1-10-6（低浓度）、表1-11-1~1-11-6（中浓度）、表1-12-1~1-12-6（高浓度）。

表 1-10-1 低浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Li ⁺	1	0.200	0.201	0.200	0.201	0.201	0.200	0.2005	0.20	100.2
	2	0.202	0.199	0.201	0.204	0.207	0.199	0.2020	0.20	101.0
	3	0.209	0.208	0.209	0.209	0.209	0.209	0.2088	0.20	104.4
	4	0.204	0.208	0.208	0.205	0.210	0.210	0.2074	0.20	103.7
	5	0.202	0.202	0.206	0.204	0.202	0.207	0.2037	0.20	101.9
	6	0.190	0.195	0.192	0.193	0.192	0.193	0.1926	0.20	96.3

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

表 1-10-2 低浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Na ⁺	1	1.002	1.000	1.001	1.001	1.001	1.001	1.0010	1.00	100.1
	2	1.015	1.010	1.011	0.919	0.989	0.991	0.9892	1.00	98.9
	3	0.980	0.990	0.970	0.990	0.980	0.990	0.9833	1.00	98.3
	4	1.040	0.989	1.065	1.063	1.053	1.002	1.0353	1.00	103.5
	5	1.022	1.023	1.021	1.024	1.025	1.026	1.0236	1.00	102.4
	6	0.912	0.922	1.094	0.962	0.932	0.959	0.9634	1.00	96.3

表 1-10-3 低浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
NH ₄ ⁺	1	1.030	1.035	1.028	1.031	1.035	1.044	1.0339	1.00	103.4
	2	1.074	1.013	1.030	0.974	0.985	0.991	1.0111	1.00	101.1
	3	1.000	1.020	0.990	0.980	1.000	1.010	1.0000	1.00	100.0
	4	1.061	0.999	1.028	1.037	1.067	1.004	1.0327	1.00	103.3
	5	1.001	1.003	1.003	1.005	1.001	1.003	1.0027	1.00	100.3
	6	1.040	1.043	1.046	1.044	1.043	1.045	1.0434	1.00	104.3

表 1-10-4 低浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
K ⁺	1	1.963	1.971	1.967	1.970	1.978	1.983	1.9719	2.00	98.6
	2	2.090	1.968	1.989	1.972	1.969	1.992	1.9965	2.00	99.8
	3	1.920	1.940	1.950	1.930	1.920	1.960	1.9367	2.00	96.8
	4	1.843	1.909	1.958	1.985	1.810	1.928	1.9055	2.00	95.3
	5	2.002	2.004	2.002	2.001	2.003	2.003	2.0025	2.00	100.1
	6	2.014	2.009	2.002	2.006	2.001	2.011	2.0074	2.00	100.4

表 1-10-5 低浓度空白加标准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	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Ca ²⁺	1	1.005	1.005	1.002	1.003	1.004	1.004	1.0037	1.00	100.4
	2	1.001	1.003	0.962	0.995	0.987	0.985	0.9889	1.00	98.9
	3	1.040	1.010	1.030	1.000	1.050	1.050	1.0300	1.00	103.0
	4	1.041	1.032	1.020	0.999	0.993	1.052	1.0228	1.00	102.3
	5	1.003	1.002	1.003	1.001	1.003	1.002	1.0023	1.00	100.2
	6	1.007	0.963	0.975	0.963	0.977	0.961	0.9745	1.00	97.5

表 1-10-6 低浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Mg ²⁺	1	1.025	1.020	1.020	1.021	1.025	1.022	1.0222	1.00	102.2
	2	1.024	0.991	0.995	0.981	0.992	0.996	0.9964	1.00	99.6
	3	0.990	1.000	1.010	1.000	0.980	0.980	0.9933	1.00	103.0
	4	0.955	0.951	0.990	0.982	0.983	1.002	0.9769	1.00	97.7
	5	1.002	1.002	1.004	1.001	1.002	1.004	1.0024	1.00	100.2
	6	0.893	1.071	1.061	1.019	0.981	1.117	1.0235	1.00	102.3

表 1-11-1 中浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Li ⁺	1	1.012	1.020	1.010	1.001	1.002	1.001	1.0078	1.00	100.8
	2	0.941	0.939	1.015	1.028	1.019	1.005	0.9910	1.00	99.1
	3	1.012	1.012	1.013	1.012	1.012	1.012	1.0120	1.00	101.2
	4	0.988	1.005	0.996	0.987	0.976	1.004	0.9926	1.00	99.3
	5	1.001	1.002	1.001	1.003	1.005	1.001	1.0021	1.00	100.2
	6	0.998	1.000	0.988	1.000	0.989	1.000	0.9958	1.00	99.6

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

表 1-11-2 中浓度空白加标准准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			

Na ⁺	1	5.037	5.050	5.152	5.159	5.103	5.095	5.0992	5.00	102.0
	2	4.838	5.032	4.909	5.177	5.161	5.155	5.0453	5.00	100.9
	3	4.840	4.800	4.880	4.890	4.920	4.810	4.857	5.00	97.1
	4	4.961	4.876	4.735	4.770	4.701	4.721	4.7940	5.00	95.9
	5	5.003	5.005	5.006	5.001	5.003	5.003	5.0035	5.00	100.1
	6	4.844	4.916	4.918	4.941	4.917	5.067	4.9338	5.00	98.7

表 1-11-3 中浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
NH ₄ ⁺	1	2.492	2.483	2.500	2.495	2.485	2.479	2.4889	2.50	99.6
	2	2.425	2.458	2.522	2.616	2.620	2.501	2.5239	2.50	101.0
	3	2.500	2.550	2.480	2.530	2.530	2.520	2.518	2.50	100.7
	4	2.413	2.377	2.353	2.342	2.320	2.451	2.3760	2.50	95.0
	5	2.502	2.503	2.505	2.501	2.502	2.504	2.5029	2.50	100.1
	6	2.468	2.421	2.499	2.509	2.504	2.496	2.4828	2.50	99.3

表 1-11-4 中浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
K ⁺	1	5.150	5.142	5.282	5.286	5.177	5.177	5.2023	5.00	104.0
	2	4.593	5.094	5.180	5.087	5.073	5.065	5.0151	5.00	100.3
	3	5.050	5.000	5.120	5.160	5.070	5.130	5.088	5.00	101.8
	4	4.835	4.866	4.889	4.658	4.730	4.619	4.7662	5.00	95.3
	5	4.996	4.997	4.994	4.999	4.997	4.999	4.9968	5.00	99.9
	6	4.913	4.920	4.926	4.990	4.953	4.997	4.9499	5.00	99.0

表 1-11-5 中浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Ca ²⁺	1	5.012	5.018	5.066	5.075	5.071	5.076	5.0530	5.00	101.1
	2	4.953	5.151	5.093	5.014	5.006	5.009	5.0377	5.00	100.8
	3	5.170	5.140	5.140	5.100	5.190	5.110	5.142	5.00	102.8
	4	5.336	5.160	4.898	4.985	5.050	4.929	5.0597	5.00	101.2
	5	5.007	4.999	5.004	4.994	4.993	4.986	4.9970	5.00	99.9
	6	4.979	5.025	4.952	5.101	4.968	5.041	5.0109	5.00	100.2

表 1-11-6 中浓度空白加标准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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Mg ²⁺	1	0.501	0.503	0.507	0.508	0.507	0.508	0.5057	5.00	101.1
	2	4.494	5.083	5.057	5.103	5.006	5.057	4.9666	5.00	99.3
	3	5.020	5.080	5.100	5.010	5.070	5.060	5.057	5.00	102.8
	4	5.039	4.880	4.865	4.826	4.971	4.757	4.8897	5.00	97.8

	5	5.002	5.001	5.004	5.005	5.006	5.002	5.0033	5.00	99.9
	6	4.960	4.968	4.914	4.988	4.913	4.974	4.9528	5.00	99.1

表 1-12-1 高浓度空白加标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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Li ⁺	1	2.010	2.002	2.001	2.002	2.011	2.001	2.0046	2.00	100.2
	2	2.022	2.018	2.024	2.018	2.024	2.025	2.0219	2.00	101.1
	3	1.972	1.973	1.969	1.973	1.977	2.016	1.9800	2.00	99.00
	4	2.031	2.042	2.047	2.056	2.035	2.059	2.0450	2.00	102.3
	5	2.002	2.003	2.002	2.002	2.005	2.003	2.0030	2.00	100.1
	6	1.989	1.944	2.007	2.007	2.011	2.016	1.9957	2.00	99.8

注: x_i 平均值(mg/L); μ 加标量(mg/L); Pi 回收率(%)。

表 1-12-2 高浓度空白加标准确度测试结果汇总表

离子名称	实验室编号	平行测定结果						\bar{x}_i	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Na ⁺	1	9.934	9.940	10.115	10.126	10.062	10.047	10.0374	10.00	100.4
	2	10.157	10.039	9.950	10.157	10.132	10.046	10.0801	10.00	100.8
	3	9.753	9.732	9.774	9.691	9.946	10.137	9.8602	10.00	98.6
	4	9.823	9.865	9.792	9.874	9.752	9.894	9.8333	10.00	98.3
	5	10.005	10.013	10.012	9.996	9.999	9.999	10.0041	10.00	100.0
	6	9.765	9.930	10.005	10.023	9.945	9.942	9.9349	10.00	99.3

表 1-12-3 高浓度空白加标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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
NH ₄ ⁺	1	5.067	5.066	5.069	5.065	5.071	5.072	5.0683	5.00	101.4
	2	5.029	4.924	4.934	5.020	4.932	4.935	4.9622	5.00	99.2
	3	4.871	4.796	4.834	4.921	5.006	4.857	4.8808	5.00	97.6
	4	4.793	4.830	4.804	4.815	4.750	4.804	4.7993	5.00	96.0
	5	5.003	5.006	5.001	5.004	5.006	5.002	5.0037	5.00	100.1
	6	4.944	4.935	4.950	4.941	4.983	4.995	4.9579	5.00	99.2

表 1-12-4 高浓度空白加标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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
K ⁺	1	10.138	10.138	10.224	10.230	10.204	10.198	10.1886	10.00	101.9
	2	10.026	10.037	10.049	9.905	9.865	9.854	9.9559	10.00	99.6
	3	9.875	9.764	9.781	9.734	9.719	9.649	9.7294	10.00	97.3
	4	10.170	10.470	10.290	10.230	10.070	10.330	10.2600	10.00	102.6
	5	9.997	9.999	10.012	10.011	10.002	10.011	10.0054	10.00	100.1
	6	9.948	9.922	10.034	10.063	10.084	10.099	10.0249	10.00	100.2

表 1-12-5 高浓度空白加标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	μ	Pi%
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Ca ²⁺	1	10.193	10.202	10.306	10.328	10.298	10.306	10.2723	10.00	102.7
	2	9.965	10.034	9.944	9.971	9.978	9.988	9.9799	10.00	99.8
	3	10.317	10.056	10.132	10.319	9.984	10.041	10.1415	10.00	101.4
	4	10.230	10.410	10.030	9.986	9.935	10.080	10.1118	10.00	101.1
	5	10.014	10.001	10.020	9.999	10.003	9.998	10.0059	10.00	100.1
	6	10.028	10.026	10.023	10.067	10.061	10.147	10.0586	10.00	100.6

表 1-12-6 高浓度空白加标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	μ	Pi
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Mg ²⁺	1	10.009	10.010	10.016	10.018	10.018	10.019	10.0151	10.00	100.2
	2	10.052	9.990	10.017	10.040	9.977	9.966	10.0069	10.00	100.1
	3	10.019	10.034	9.893	9.979	10.297	10.023	10.0408	10.00	101.4
	4	10.130	10.200	10.040	10.240	10.080	9.829	10.0865	10.00	101.1
	5	10.012	9.996	10.003	9.998	9.999	10.013	10.0034	10.00	100.1
	6	10.053	10.019	10.047	10.065	10.080	10.004	10.0445	10.00	100.4

1.6 大气颗粒物实际加标样品准确度测试结果

对两种（TSP、沙尘气溶胶）大气颗粒物加标样品的准确度测试结果。颗粒物加标样品（TSP）准确度测试结果汇总表，见表 1-13-1~1-13-6，颗粒物加标样品（沙尘气溶胶）准确度测试结果汇总表，表 1-143-1~1-14-6。

表 1-13-1 大气颗粒物（PM₁₀）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	μ	Pi
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Li ⁺	1	x	0	0	0	0	0	0	1.00	102.6	
		y	1.0159	1.0361	1.0258	1.0261	1.016	1.0358			1.026
	2	x	0	0	0	0	0	0	1.00	103.6	
		y	1.034	1.036	1.035	1.036	1.034	1.035			1.036
	3	x	0	0	0	0	0	0	1.00	101.9	
		y	1.019	1.019	1.019	1.020	1.019	1.019			1.019
	4	x	0	0	0	0	0	0	1.00	110.2	
		y	1.101	1.104	1.102	1.102	1.101	1.102			1.102
	5	x	0	0	0	0	0	0	1.00	89.9	
		y	1.026	1.036	1.019	1.011	1.012	1.015			1.020
	6	x	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.00	97.5	
		y	0.883	1.023	0.902	1.022	1.004	1.015			0.975

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

表 1-13-2 大气颗粒物（PM₁₀）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	μ	Pi
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
Na ⁺	1	x	1.136	1.138	1.126	1.135	1.127	1.127	1.131	2.00	104.0
		y	3.271	3.262	3.152	3.262	3.171	3.151	3.211		
	2	x	1.134	1.105	1.044	1.104	1.035	1.115	1.090	2.00	99.9
		y	3.127	3.007	3.127	3.107	3.027	3.127	3.087		
	3	x	0.923	0.923	0.923	0.923	0.923	0.923	0.923	2.00	95.2
		y	2.866	2.976	2.697	2.756	2.946	2.726	2.828		
	4	x	0.884	0.882	0.888	0.871	0.944	1.041	0.918	2.00	98.1
		y	2.901	2.903	2.936	2.844	2.849	2.853	2.881		
	5	x	0.135	0.105	0.123	0.187	0.164	0.173	0.148	2.00	104.5
		y	2.222	2.207	2.247	2.344	2.221	2.181	2.237		
	6	x	1.273	1.274	1.273	1.274	1.273	1.273	1.273	2.00	95.4
		y	3.180	3.182	3.181	3.181	3.181	3.181	3.181		

表 1-13-3 大气颗粒物 (PM₁₀) 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	μ	Pi
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
NH ₄ ⁺	1	x	1.075	1.076	0.886	1.075	1.087	0.876	1.013	2.00	101.3
		y	3.123	3.117	2.927	3.125	2.905	3.036	3.039		
	2	x	1.268	1.267	1.164	1.269	1.237	1.214	1.236	2.00	102.8
		y	3.293	3.293	3.292	3.294	3.293	3.294	3.293		
	3	x	1.354	1.343	1.353	1.343	1.363	1.353	1.351	2.00	104.9
		y	3.480	3.356	3.254	3.577	3.559	3.469	3.449		
	4	x	0.544	0.530	0.539	0.498	0.426	0.538	0.512	2.00	105.7
		y	2.665	2.635	2.644	2.629	2.534	2.651	2.626		
	5	x	1.375	1.267	1.353	1.298	1.367	1.364	1.337	2.00	97.3
		y	3.125	3.293	3.254	3.329	3.200	3.498	3.283		
	6	x	1.463	1.464	1.465	1.463	1.463	1.464	1.463	2.00	101.8
		y	3.499	3.503	3.502	3.499	3.499	3.498	3.500		

表 1-13-4 大气颗粒物 (PM₁₀) 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	μ	Pi
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
K ⁺	1	x	0.861	0.852	0.867	0.854	0.850	0.834	0.853	1.00	101.2
		y	1.865	1.857	1.876	1.859	1.858	1.877	1.865		
	2	x	0.624	0.615	0.625	0.624	0.624	0.625	0.623	1.00	101.8
		y	1.625	1.632	1.613	1.723	1.614	1.635	1.640		
	3	x	0.632	0.622	0.612	0.633	0.642	0.632	0.628	1.00	100.4
		y	1.634	1.676	1.653	1.583	1.624	1.633	1.634		
	4	x	0.373	0.373	0.375	0.360	0.371	0.379	0.372	1.00	97.9
		y	1.351	1.342	1.359	1.345	1.356	1.344	1.349		
	5	x	0.854	0.815	0.812	0.860	0.866	0.860	0.844	1.00	100.1
		y	1.859	1.832	1.853	1.845	1.869	1.816	1.846		
	6	x	0.859	0.861	0.859	0.861	0.862	0.860	0.860	1.00	96.0
		y	1.855	1.805	1.816	1.826	1.806	1.816	1.821		

表 1-13-5 大气颗粒物 (PM₁₀) 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	μ	Pi
------	-------	--------	--	--	--	--	--	---------------------------	-------	----

			X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca^{2+}	1	x	6.525	6.525	6.524	6.523	6.525	6.524	6.524	5.00	89.3
		y	11.017	11.056	10.916	11.011	11.016	11.012	11.005		
	2	x	3.933	4.053	4.074	3.883	4.054	3.935	3.989	5.00	87.9
		y	8.334	8.294	8.523	8.284	8.323	8.543	8.384		
	3	x	7.382	7.491	7.353	7.367	7.381	7.352	7.388	5.00	101.1
		y	12.490	12.396	12.486	12.399	12.388	12.499	12.443		
	4	x	3.091	3.086	3.100	3.123	3.028	3.072	3.083	5.00	105.4
		y	8.307	8.339	8.510	8.313	8.312	8.338	8.353		
	5	x	4.523	4.453	4.353	4.423	4.416	4.424	4.432	5.00	92.6
		y	9.011	9.194	9.186	8.913	8.931	9.127	9.060		
	6	x	8.423	8.443	8.554	8.453	8.533	8.424	8.472	5.00	101.8
		y	13.538	13.608	13.537	13.617	13.536	13.527	13.560		

表 1-13-6 大气颗粒物 (PM₁₀) 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	μ	P_i	
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6				
Mg^{2+}	1	x	0.5915	0.5839	0.5919	0.592	0.5821	0.5721	0.586	1.00	91.4
		y	1.5805	1.4609	1.4826	1.4821	1.4517	1.5415	1.500		
	2	x	0.672	0.677	0.632	0.672	0.633	0.682	0.661	1.00	110.4
		y	1.765	1.766	1.766	1.766	1.765	1.766	1.766		
	3	x	0.494	0.485	0.494	0.474	0.484	0.493	0.487	1.00	104.6
		y	1.524	1.537	1.524	1.556	1.525	1.536	1.534		
	4	x	0.392	0.395	0.395	0.393	0.402	0.403	0.397	1.00	90.6
		y	1.298	1.306	1.302	1.296	1.298	1.310	1.302		
	5	x	0.492	0.497	0.494	0.493	0.509	0.505	0.498	1.00	108.5
		y	1.582	1.566	1.524	1.576	1.600	1.651	1.583		
	6	x	0.705	0.713	0.703	0.704	0.714	0.705	0.707	1.00	94.3
		y	1.650	1.650	1.650	1.650	1.651	1.651	1.650		

表 1-14-1 大气颗粒物 (沙尘暴尘) 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	μ	P_i	
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6				
Li^+	1	x	0	0	0	0	0	0	0	0.10	102.5
		y	0.102	0.104	0.099	0.098	0.108	0.104	0.103		
	2	x	0	0	0	0	0	0	0	0.10	103.3
		y	0.105	0.103	0.100	0.108	0.103	0.101	0.103		
	3	x	0	0	0	0	0	0	0	0.10	109.0
		y	0.112	0.106	0.1	0.114	0.115	0.107	0.109		
	4	x	0	0	0	0	0	0	0	0.10	103.7
		y	0.103	0.105	0.1	0.109	0.105	0.1	0.104		
	5	x	0	0	0	0	0	0	0	0.10	98.8
		y	0.097	0.102	0.099	0.098	0.098	0.099	0.099		
	6	x	0	0	0	0	0	0	0	0.10	95.2
		y	0.097	0.095	0.098	0.094	0.092	0.094	0.095		

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

表 1-14-2 大气颗粒物（沙尘气溶胶）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	μ	P_i
			X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Na ⁺	1	x	0.926	0.872	0.902	0.958	0.969	0.957	0.931	2.50	101.0
		y	2.753	3.702	2.932	3.73	3.905	3.711	3.456		
	2	x	0.961	0.951	0.960	0.955	0.958	0.924	0.952	2.50	82.3
		y	2.836	3.079	3.070	2.947	3.085	3.042	3.010		
	3	x	0.913	0.886	0.916	0.91	0.905	0.913	0.907	2.50	112.5
		y	3.834	3.657	3.848	3.792	3.534	3.653	3.720		
	4	x	0.951	0.962	0.957	0.945	0.905	0.933	0.942	2.50	84.5
		y	2.937	3.125	3.128	3.125	2.99	3.029	3.056		
	5	x	0.890	0.911	0.923	0.944	0.908	0.897	0.912	2.50	99.6
		y	3.389	3.399	3.411	3.432	3.398	3.379	3.401		
	6	x	0.934	0.912	0.899	0.915	0.874	0.901	0.906	2.50	97.1
		y	3.322	3.39	3.356	3.312	3.301	3.32	3.334		

表 1-14-3 大气颗粒物（沙尘气溶胶）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	μ	P_i
			X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
NH ₄ ⁺	1	x	0.124	0.109	0.15	0.209	0.147	0.126	0.144	2.50	87.8
		y	2.402	2.357	2.312	2.339	2.319	2.305	2.339		
	2	x	0.172	0.175	0.207	0.200	0.219	0.210	0.197	2.50	96.0
		y	2.317	2.340	2.357	2.354	2.309	2.401	2.346		
	3	x	0.259	0.227	0.216	0.257	0.274	0.215	0.241	2.50	85.2
		y	2.407	2.398	2.314	2.354	2.33	2.418	2.370		
	4	x	0.141	0.14	0.171	0.139	0.128	0.115	0.139	2.50	89.1
		y	2.325	2.335	2.384	2.406	2.435	2.316	2.367		
	5	x	0.124	0.189	0.194	0.126	0.117	0.156	0.151	2.50	97.3
		y	2.511	2.589	2.590	2.601	2.599	2.614	2.584		
	6	x	0.147	0.166	0.157	0.139	0.119	0.154	0.147	2.50	93.3
		y	2.547	2.59	2.566	2.534	2.324	2.31	2.479		

表 1-14-4 大气颗粒物（沙尘气溶胶）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	μ	P_i
			X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
K ⁺	1	x	0.611	0.579	0.548	0.631	0.63	0.646	0.608	2.50	81.9
		y	2.711	2.614	2.658	2.637	2.599	2.718	2.656		
	2	x	0.633	0.605	0.630	0.613	0.601	0.603	0.614	2.50	83.6
		y	2.849	2.857	2.633	2.609	2.594	2.678	2.703		
	3	x	0.597	0.574	0.563	0.534	0.59	0.578	0.573	2.50	83.6
		y	2.667	2.753	2.639	2.712	2.556	2.648	2.663		
	4	x	0.592	0.636	0.623	0.612	0.59	0.609	0.610	2.50	82.6
		y	2.685	2.674	2.625	2.702	2.712	2.654	2.675		
	5	x	0.578	0.607	0.591	0.611	0.607	0.589	0.597	2.50	97.5
		y	3.001	3.009	3.016	3.089	3.078	3.021	3.036		
	6	x	0.574	0.609	0.613	0.591	0.583	0.605	0.596	2.50	96.7
		y	3.001	3.005	3.01	3.008	3.014	3.045	3.014		

表 1-14-5 大气颗粒物（沙尘气溶胶）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	μ	P_i
			X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Ca ²⁺	1	x	6.567	6.667	6.682	6.772	6.76	6.79	6.706	10.00	92.2
		y	16.016	16.247	16.123	15.886	15.656	15.635	15.927		
	2	x	6.312	5.629	6.578	6.003	6.201	6.405	6.188	10.00	98.4
		y	16.530	16.035	16.439	15.029	15.637	16.527	16.033		
	3	x	6.457	6.405	6.699	6.678	6.766	6.538	6.591	10.00	93.3
		y	16.937	15.875	16.029	16.347	15.933	14.402	15.921		
	4	x	6.404	6.77	7.077	7.506	6.357	6.595	6.785	10.00	92.4
		y	16.535	16.367	16.201	16.637	15.129	15.283	16.025		
	5	x	6.755	7.091	7.324	6.907	6.678	6.943	6.950	10.00	91.0
		y	15.756	16.094	16.234	16.523	15.789	15.896	16.049		
	6	x	6.915	7.083	6.778	6.744	6.618	6.734	6.812	10.00	94.0
		y	16.71	16.023	16.141	16.235	16.142	16.013	16.211		

表 1-14-6 大气颗粒物（沙尘气溶胶）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	μ	P_i
			X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Mg ²⁺	1	x	4.508	4.527	4.566	4.512	4.508	4.533	4.526	4.00	90.6
		y	8.112	8.146	8.222	8.124	8.026	8.261	8.149		
	2	x	4.646	4.635	4.601	4.601	4.631	4.590	4.617	4.00	95.4
		y	8.349	8.337	8.529	8.494	8.372	8.530	8.435		
	3	x	4.602	4.696	4.739	4.786	4.812	4.806	4.740	4.00	89.8
		y	8.534	8.369	8.253	8.22	8.333	8.275	8.331		
	4	x	4.468	4.527	4.585	4.567	4.513	4.488	4.525	4.00	98.7
		y	8.352	8.262	8.455	8.562	8.591	8.602	8.471		
	5	x	4.512	4.477	4.509	4.571	4.525	4.409	4.501	4.00	97.8
		y	8.496	8.322	8.456	8.469	8.403	8.322	8.411		
	6	x	4.765	4.788	4.743	4.806	4.806	4.786	4.782	4.00	96.4
		y	8.512	8.569	8.632	8.721	8.73	8.674	8.640		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对 6 种阳离子的检出限和测定下限测定结果，见表 2-1-1~2-1-6。

表 2-1-1 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (Li ⁺) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	2.2	9.0
2	0.6	2.3
3	2.2	8.6
4	0.2	0.9
5	0.3	1.3

6	2.4	9.5
最大值	2.4	9.5

表 2-1-2 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (Na ⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	10.8	43.3
2	9.3	37.1
3	3.2	12.7
4	0.6	2.6
5	9.9	39.6
6	7.0	28.1
最大值	10.8	43.3

表 2-1-3 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (NH ₄ ⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	6.0	24.1
2	5.9	23.8
3	10.6	42.0
4	7.3	29.1
5	3.9	15.6
6	7.5	29.9
最大值	10.6	42.0

表 2-1-4 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (K ⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	10.7	42.8
2	8.9	35.5
3	6.2	24.7
4	2.5	10.1
5	6.6	26.5
6	8.8	35.4
最大值	10.7	42.8

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 (Ca ²⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	21.9	87.5
2	9.7	38.7
3	8.9	35.6
4	6.9	27.8

5	9.4	37.6
6	16.8	67.1
最大值	21.9	87.5

表 2-1-6 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (Mg ²⁺) 单位: μg/L	
	检出限	测定下限
1	1.8	7.2
2	7.2	28.8
3	8.4	33.6
4	0.8	3.3
5	11.4	45.7
6	4.7	18.6
最大值	11.4	45.7

小结: 取6家方法验证实验室最大值作为本方法的检出限和测定下限, 大气颗粒物水溶性阳离子的方法检出限在2.4~21.9μg/L 之间, 达到预期拟定要求。

进样量在 25 μl 时, 本方法的检出限为 2.4μg/L - 21.9μg/L。当采样体积为 55 m³ 时, 检出限分别为: Li⁺ 0.0020 μg / m³、Na⁺ 0.0098 μg / m³、NH₄⁺ 0.0096 μg / m³、K⁺ 0.0097 μg / m³、Ca²⁺ 0.0200 μg / m³ 和 0.0104 μg / m³; 测定下限分别为: Li⁺ 0.008 μg / m³、Na⁺ 0.040 μg / m³、NH₄⁺ 0.040 μg / m³、K⁺ 0.040 μg / m³、Ca²⁺ 0.080 μg / m³ 和 Mg²⁺ 0.040 μg / m³。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 空白加标水样精密度测试结果

空白加标水样精密度测试结果汇总表见表2-2-1~2-2-6。

表2-2-1 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Li⁺)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.021	0.0004	2.0	0.043	0.0016	3.7	0.062	0.0023	3.6
2	0.023	0.0003	1.3	0.042	0.0002	0.5	0.067	0.0008	1.3
3	0.019	0.0002	1.0	0.038	0.0003	0.9	0.060	0.0007	1.1
4	0.019	0.0001	0.5	0.039	0.0002	0.4	0.059	0.0006	1.0
5	0.024	0.0002	1.0	0.042	0.0005	1.2	0.066	0.0009	1.4
6	0.023	0.0011	4.9	0.042	0.0011	2.7	0.065	0.0023	3.6
\bar{x}	0.022			0.041			0.063		
S'	0.0022			0.0020			0.0033		
RSD'	10.1			4.9			5.2		
重复性限 r	0.0014			0.0023			0.0041		

再现性限 R	0.0062	0.0060	0.0100
----------	--------	--------	--------

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

表 2-2-2 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Na^+)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.247	0.0095	3.8	0.278	0.0091	3.3	0.357	0.0026	0.7
2	0.241	0.0026	1.1	0.269	0.0014	0.5	0.349	0.0103	2.9
3	0.260	0.0020	0.8	0.306	0.0067	2.2	0.315	0.0058	1.9
4	0.235	0.0008	0.4	0.268	0.0013	0.5	0.337	0.0030	0.9
5	0.240	0.0037	1.6	0.270	0.0073	2.7	0.350	0.0113	3.2
6	0.244	0.0022	0.9	0.278	0.0012	0.4	0.353	0.0008	0.2
\bar{x}	0.245			0.278			0.344		
S'	0.0086			0.0143			0.0155		
RSD'	3.5			5.2			4.5		
重复性限 r	0.0125			0.0156			0.0193		
再现性限 R	0.0267			0.0426			0.0468		

表 2-2-3 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (NH_4^+)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.123	0.0039	3.2	0.186	0.0040	2.1	0.259	0.0046	1.8
2	0.121	0.0031	2.6	0.187	0.0068	3.6	0.256	0.0094	3.7
3	0.135	0.0027	2.0	0.207	0.0066	3.2	0.272	0.0071	2.6
4	0.146	0.0039	2.6	0.205	0.0018	0.9	0.265	0.0082	3.1
5	0.129	0.0029	2.2	0.189	0.0080	4.2	0.260	0.0106	4.1
6	0.124	0.0015	1.2	0.188	0.0015	0.8	0.263	0.0022	0.8
\bar{x}	0.130			0.194			0.263		
S'	0.0095			0.0096			0.0056		
RSD'	7.3			5.0			2.1		
重复性限 r	0.0087			0.0151			0.0212		
再现性限 R	0.0277			0.0303			0.0249		

表 2-2-4 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (K^+)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.128	0.0008	0.6	0.244	0.0025	1.0	0.484	0.0039	0.8
2	0.127	0.0032	2.5	0.241	0.0017	0.7	0.479	0.011	2.3
3	0.109	0.0033	3.1	0.226	0.0058	2.6	0.456	0.0056	1.2

4	0.123	0.0010	0.8	0.244	0.0025	1.0	0.465	0.0041	0.9
5	0.128	0.0060	4.7	0.240	0.0079	3.3	0.478	0.0162	3.4
6	0.124	0.0025	2.1	0.244	0.0025	1.0	0.483	0.0012	0.2
\bar{x}	0.123			0.240			0.474		
S'	0.0073			0.0070			0.0112		
RSD'	5.9			2.9			2.4		
重复性限 r	0.0092			0.0124			0.0242		
再现性限 R	0.0220			0.0226			0.0384		

表 2-2-5 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Ca²⁺)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.569	0.0150	2.6	0.973	0.0104	1.1	1.484	0.0113	0.8
2	0.540	0.0194	3.6	0.960	0.0218	2.3	1.481	0.0096	0.6
3	0.533	0.0083	1.6	1.023	0.0030	0.3	1.501	0.0047	0.3
4	0.586	0.0036	0.6	1.005	0.0026	0.3	1.516	0.0154	1.0
5	0.550	0.0177	3.2	0.971	0.0322	3.3	1.480	0.0472	3.2
6	0.567	0.0017	0.3	0.973	0.0020	0.2	1.484	0.0023	0.2
\bar{x}	0.558			0.984			1.491		
S'	0.0200			0.0243			0.0144		
RSD'	3.6			2.5			1.0		
重复性限 r	0.0361			0.0463			0.0595		
再现性限 R	0.0650			0.0801			0.0678		

表 2-2-6 空白加标水样精密度测试数据汇总表 (Mg²⁺)

实验室号	浓度 (低浓度)			浓度 (中浓度)			浓度 (高浓度)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.216	0.0011	0.5	0.314	0.0011	0.3	0.626	0.0018	0.3
2	0.192	0.0085	4.4	0.291	0.0073	2.5	0.609	0.0053	0.9
3	0.197	0.0051	2.6	0.305	0.0045	1.5	0.611	0.0041	0.7
4	0.186	0.0010	0.5	0.295	0.0016	0.5	0.594	0.0039	0.7
5	0.198	0.0078	3.9	0.309	0.0103	3.3	0.620	0.0205	3.3
6	0.206	0.0018	0.9	0.315	0.0012	0.4	0.624	0.0016	0.3
\bar{x}	0.199			0.305			0.614		
S'	0.0106			0.0099			0.0119		
RSD'	5.3			3.3			1.9		
重复性限 r	0.0147			0.0155			0.0252		
再现性限 R	0.0325			0.0312			0.0406		

2.2.2 大气颗粒物实际加标样品精密度

颗粒物实际加标样品精密度测试结果汇总结果, 见表2-3-1~2-3-6。

表 2-3-1 颗粒物实际样品加标精密度测试数据汇总表 (Li⁺)

实验室号	浓度 (PM ₁₀)			浓度 (沙尘气溶胶)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	1.026	0.0089	0.9	0.103	0.0037	3.6
2	1.036	0.0001	0.1	0.103	0.0031	3.0
3	1.019	0.0005	0.1	0.109	0.0057	5.3
4	1.102	0.0008	0.1	0.104	0.0034	3.3
5	1.020	0.0095	0.9	0.099	0.0019	2.0
6	0.975	0.0645	6.6	0.095	0.0021	2.2
\bar{x}	1.030			0.102		
S'	0.0412			0.0048		
RSD'	4.0			4.6		
重复性限 r	0.0752			0.0099		
再现性限 R	0.1342			0.0161		

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 2-3-2 颗粒物实际样品加标精密度测试数据汇总表 (Na⁺)

实验室号	浓度 (PM ₁₀)			浓度 (沙尘气溶胶)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	3.211	0.0591	1.8	3.456	0.4839	14.0
2	3.087	0.0552	1.8	3.010	0.0993	3.3
3	2.828	0.1186	4.2	3.720	0.1246	3.3
4	2.881	0.0375	1.3	3.056	0.0824	2.7
5	2.237	0.0569	2.5	3.401	0.0184	0.5
6	3.181	0.0005	0.1	3.334	0.0333	1.0
\bar{x}	2.904			3.330		
S'	0.3621			0.2648		
RSD'	12.5			8.0		
重复性限 r	0.1816			0.5915		
再现性限 R	1.0274			0.9172		

表 2-3-3 颗粒物实际样品加标精密度测试数据汇总表 (NH₄⁺)

实验室号	浓度 (PM ₁₀)	浓度 (沙尘气溶胶)
------	------------------------	------------

	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	3.039	0.1009	3.3	2.339	0.0363	1.6
2	3.293	0.0009	0.1	2.346	0.0330	1.4
3	3.449	0.1236	3.6	2.370	0.0435	1.8
4	2.626	0.0469	1.8	2.367	0.0486	2.1
5	3.283	0.1272	3.9	2.584	0.0369	1.4
6	3.500	0.0021	0.1	2.479	0.1266	5.1
\bar{x}	3.198			2.414		
S'	0.3234			0.0975		
RSD'	10.1			4.0		
重复性限 r	0.2393			0.1773		
再现性限 R	0.9315			0.3173		

表 2-3-4 颗粒物实际样品加标精密度测试数据汇总表 (K^+)

实验室号	浓度 (PM_{10})			浓度 (沙尘气溶胶)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	1.865	0.0091	0.5	2.656	0.0495	1.9
2	1.640	0.0415	2.5	2.703	0.1194	4.4
3	1.634	0.0311	1.9	2.663	0.0675	2.5
4	1.349	0.0071	0.5	2.675	0.0321	1.2
5	1.846	0.0192	1.0	3.036	0.0378	1.2
6	1.821	0.0186	1.0	3.014	0.0159	0.5
\bar{x}	1.693			2.791		
S'	0.1970			0.1820		
RSD'	11.6			6.5		
重复性限 r	0.0680			0.1770		
再现性限 R	0.5550			0.5345		

表 2-3-5 颗粒物实际样品加标精密度测试数据汇总表 (Ca^{2+})

实验室号	浓度 (PM_{10})			浓度 (沙尘气溶胶)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	4.7397	0.1891	4.0	15.927	0.2486	1.6
2	4.4373	0.2034	4.6	16.033	0.6034	3.8
3	4.6175	0.0227	0.5	15.921	0.8408	5.3
4	5.0848	0.0324	0.6	16.025	0.6536	4.1
5	4.7397	0.0811	1.7	16.049	0.2959	1.8
6	4.7823	0.0244	0.5	16.211	0.2584	1.6
\bar{x}	4.734			16.028		

S'	0.2131	0.1055
RSD'	4.5	0.7
重复性限 r	0.3350	1.4967
再现性限 R	0.6705	1.3978

表 2-3-6 颗粒物实际样品加标精密度测试数据汇总表 (Mg^{2+})

实验室号	浓度 (PM_{10})			浓度 (沙尘气溶胶)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	1.500	0.0504	3.4	8.149	0.0837	1.0
2	1.766	0.0005	0.1	8.435	0.0920	1.1
3	1.534	0.0126	0.8	8.331	0.1133	1.4
4	1.302	0.0055	0.4	8.471	0.1400	1.7
5	1.583	0.0419	2.6	8.411	0.0755	0.9
6	1.650	0.0006	0.1	8.640	0.0864	1.0
\bar{x}	1.556			8.406		
S'	0.1561			0.1622		
RSD'	10.0			1.9		
重复性限 r	0.0766			0.2825		
再现性限 R	0.4426			0.5222		

小结:

对大气颗粒物实际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 $\leq 14\%$ 。

6个验证实验室对浓度为0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/L空白加标样品的测定结果:实验室内相对标准偏差分别为0.3~4.9%、0.2~4.2%、0.2~4.1%;实验室间相对标准偏差分别为3.5~10.1%、2.5~5.2%、1.0~5.2%;重复性限(r)范围为0.0022~0.0200 mg/L、0.0020~0.0243 mg/L、0.0033~0.0155 mg/L;再现性限(R)范围为0.0014~0.0361 mg/L、0.0023~0.0463 mg/L、0.0041~0.0595mg/L。

6个验证实验室对加标浓度为0.1~10.0mg/L的大气颗粒物 PM_{10} 和沙尘气溶胶实际样品的测定结果:实验室内相对标准偏差分别为0.1~6.6%和 0.5~14.0%;实验室间相对标准偏差分别为4.0~12.5%和0.7~8.0%;重复性限(r)范围为0.0680~0.3350 mg/L和0.0099~1.4967 mg/L;再现性限(R)范围为0.1342~1.0274mg/L和0.0161~1.3978mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 空白加标样品准确度测试结果

6个实验室对空白样品加标的准确度测试结果见表2-4-1~2-4-6。

表 2-4-1 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Li⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	100.2	100.8	100.2
2	101.0	99.1	101.1
3	104.4	101.2	99.00
4	103.7	99.3	102.3
5	101.9	100.2	100.1
6	96.3	99.6	99.8
\bar{P}	101.3	100.0	100.4
$S_{\bar{P}}$	2.90	0.85	1.14

表 2-4-2 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Na⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	100.1	102.0	100.4
2	98.9	100.9	100.8
3	98.3	97.1	98.6
4	103.5	95.9	98.3
5	102.4	100.1	100.0
6	96.3	98.7	99.3
\bar{P}	99.9	99.1	99.6
$S_{\bar{P}}$	2.67	2.33	1.00

表 2-4-3 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (NH₄⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	103.4	99.6	101.4
2	101.1	101.0	99.2
3	100.0	100.7	97.6
4	103.3	95.0	96.0
5	100.3	100.1	100.1
6	104.3	99.3	99.2
\bar{P}	102.1	99.3	98.9
$S_{\bar{P}}$	1.82	2.19	1.90

表 2-4-4 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (K⁺)

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	98.6	104.0	101.9
2	99.8	100.3	99.6
3	96.8	101.8	97.3
4	95.3	95.3	102.6
5	100.1	99.9	100.1
6	100.4	99.0	100.2

\bar{P}	98.5	100.1	100.3
$S_{\bar{P}}$	2.05	2.91	1.86

表 2-4-5 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Ca^{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	100.4	101.1	102.7
2	98.9	100.8	99.8
3	103.0	102.8	101.4
4	102.3	101.2	101.1
5	100.2	99.9	100.1
6	97.5	100.2	100.6
\bar{P}	100.4	101.0	101.0
$S_{\bar{P}}$	2.05	1.02	1.04

表 2-4-6 空白加标水样准确度测试数据汇总表 (Mg^{2+})

实验室号	样品 (低浓度)	样品 (中浓度)	样品 (高浓度)	大气颗粒实际加标准确度测试结果，
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	
1	102.2	101.1	100.2	对大气实际加标准确度测试结果，
2	99.6	99.3	100.1	
3	103.0	102.8	101.4	
4	97.7	97.8	101.1	
5	100.2	99.9	100.1	
6	102.3	99.1	100.4	
\bar{P}	100.8	100.0	100.6	
$S_{\bar{P}}$	2.02	1.74	0.56	

2.3.2 颗粒物实际加标样品的测试

见表2-5-1~2-5-6。

表 2-5-1 颗粒物实际加标样品准确度测试数据汇总表 (Li^+)

实验室号	样品 (PM_{10})	样品 (沙尘气溶胶)
	P_i (%)	P_i (%)
1	102.6	102.5
2	103.6	103.5
3	101.9	109.0
4	110.2	103.7
5	89.9	98.8
6	97.5	95.2
\bar{P}	101.0	102.1
$S_{\bar{P}}$	6.79	4.71

表 2-5-2 颗粒物实际加标样品准确度测试数据汇总表 (Na^+)

实验室号	样品 (PM_{10})	样品 (沙尘气溶胶)
------	-------------------------	------------

	P_i (%)	P_i (%)
1	104.0	101.0
2	99.9	82.3
3	95.2	112.5
4	98.1	84.5
5	104.5	99.6
6	95.4	97.1
\bar{P}	99.5	96.2
$S_{\bar{P}}$	4.07	11.24

表 2-5-3 颗粒物实际加标样品准确度测试数据汇总表 (NH_4^+)

实验室号	样品 (PM_{10})	样品 (沙尘气溶胶)
	P_i (%)	P_i (%)
1	101.3	87.8
2	102.8	96.0
3	104.9	85.2
4	105.7	89.1
5	97.3	97.3
6	101.8	93.3
\bar{P}	102.3	91.5
$S_{\bar{P}}$	2.99	4.82

表 2-5-4 颗粒物实际加标样品准确度测试数据汇总表 (K^+)

实验室号	样品 (PM_{10})	样品 (沙尘气溶胶)
	P_i (%)	P_i (%)
1	101.2	81.9
2	101.8	83.6
3	100.4	83.6
4	97.9	82.6
5	100.1	97.5
6	96.0	96.7
\bar{P}	99.6	87.7
$S_{\bar{P}}$	2.20	7.35

表 2-5-5 颗粒物实际加标样品准确度测试数据汇总表 (Ca^{2+})

实验室号	样品 (PM_{10})	样品 (沙尘气溶胶)
	P_i (%)	P_i (%)
1	89.3	92.2
2	87.9	98.4
3	101.1	93.3
4	105.4	92.4
5	92.6	91.0
6	101.8	94.0

\bar{P}	96.4	93.6
$S_{\bar{P}}$	7.34	2.59

表 2-5-6 颗粒物实际加标样品准确度测试数据汇总表 (Mg^{2+})

实验室号	样品 (PM_{10})	样品 (沙尘气溶胶)
	P_i (%)	P_i (%)
1	91.4	90.6
2	110.4	95.4
3	104.6	89.8
4	90.6	98.7
5	108.5	97.8
6	94.3	96.4
\bar{P}	100.0	94.8
$S_{\bar{P}}$	8.90	3.74

小结

6 个验证实验室的方法准确度测定结果达到预期拟定要求。空白加标回收率在 95.9~106.4%之间，基体加标回收率在 94.8~103.2%之间。

6 个验证实验室对空白加标浓度为 0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/L 的样品进行了回收率测定，其平均加标回收率分别为：95.3~104.4%，95.3~104.0%，96.0~102.7%。

6 个验证实验室对加标浓度为 0.1~10.0mg/L 的大气颗粒物 PM_{10} 和沙尘气溶胶实际样品进行了回收率的测定，其加标平均回收率分别为：87.9~110.4%和 81.9~112.5%。

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。大气颗粒物水溶性阳离子的方法检出限在 0.002~0.020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，达到预期拟定要求。

(2) 方法精密度：6 个验证实验室的方法精密度测定结果达到预期拟定要求，空白和基体加标样品相对标准偏差均 < 14%。

(3) 方法准确度：6 个验证实验室的方法准确度测定结果达到预期拟定要求。空白加标回收率在 95~106%之间，基体加标回收率在 82~112%之间。