

附件七：

《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》编制组

二〇一一年六月

项 目 名 称：水质 磷酸盐和总磷的测定 离子色谱、连续流动分析
和流动注入分析法

项目统一编号：965

承 担 单 位：苏州市环境监测中心站

编制组主要成员：吕清、王雅玲、顾海东、洪维民、吴福全、梁柱

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

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..... | 1 |
| 2.1 磷酸盐的环境危害..... | 1 |
| 2.2 相关环保标准和环保工作的需要..... | 2 |
| 3. 国内外相关分析方法研究..... | 3 |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 3 |
| 3.2 国内相关分析方法研究..... | 4 |
| 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 方法研究的目的..... | 6 |
| 5.2 方法原理..... | 6 |
| 5.3 试剂和材料..... | 6 |
| 5.4 仪器和设备..... | 7 |
| 5.5 样品..... | 7 |
| 5.6 分析步骤..... | 9 |
| 5.7 结果计算及表示..... | 16 |
| 6 方法验证..... | 17 |
| 6.1 方法验证方案..... | 17 |
| 6.2 方法验证过程..... | 18 |
| 7 标准实施建议..... | 18 |
| 8 参考文献..... | 18 |
| 附一 方法验证报告..... | 20 |

《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2007年，原国家环保总局公布了《关于开展2007年度国家环境保护标准修订项目工作的通知》（环办函[2007]544号），下达了关于制定《水质 磷酸盐和总磷的测定 离子色谱、连续流动分析和流动注入分析法》标准项目计划，任务承担单位为苏州市环境监测中心站，项目统一编号为：965。

1.2 工作过程

接到原国家环保总局的标准制定任务后，苏州市环境监测中心站成立了标准编制组。立即开展了前期调研工作，进行了资料搜集、相关仪器配件的购置、试验准备等一系列活动。在试验实施过程中，美国戴安公司提供了相关的技术支持和某些仪器的协调使用。在此基础上，编写了标准的开题论证报告和标准草案。

2009年7月，标准开题论证和标准草案通过了环保部科技标准司组织的专家论证，论证委员会提出了对标准名称的修改，认为：鉴于“连续流动分析法”、“流动注射分析法”和“离子色谱法”原理不同，将标准名称改为《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法》、《水质 总磷的测定 流动注射分析法》和《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》。

该标准工作为制定《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》。标准编制组按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》的相关实验、验证和标准征求意见稿及编制说明的编制工作。

2. 标准制修订的必要性

2.1 磷酸盐的环境危害

磷是评价水质的重要指标，是水体的一种营养元素，但由于人为或自然的因素，在湖、库等水域中的逐渐富集，而它在水体系中的过量存在（如超过 0.2mg/L），将引起藻类物质的大量滋长，使水质恶化，该过程称为“富营养化”。在这个过程中，水体由于藻类大量增殖和腐烂分解，消耗水中的溶解氧，损害鱼类等水生动物的生长，影响水体生态平衡，降低水的透明度，降低了水资源在饮用、游览和养殖等方面的利用价值，因此磷在水体中的存在及含量变化规律近年来一直是各国环境科学界积极进行研究探索的课题。

天然水和废水中的磷是以各种磷酸盐的形式存在，主要以正磷酸盐、缩合磷酸盐（焦磷

酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐) 以及与有机体相结合的磷酸盐 (如磷脂) 等 3 种形态存在。它们存在于水体中、腐殖质颗粒或水生生物中。根据研究, 可溶性正磷酸盐能被水生植物直接吸收, 是引起富营养化的主要形态。一般天然水中磷酸盐含量不高, 在淡水和海水中平均含总磷分别为 0.02 mg/L 和 0.088 mg/L。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国现行的环境质量和排放标准中, 涉及水质中磷酸盐指标的有《海水水质标准》(GB 3097-1997)、《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《污水排入城市下水道水质标准》(CJ 3082-1999)、《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580-95)。污水综合排放标准(GB8978-1996) 将磷酸盐 (实为总磷) 列为第二类污染物控制项目, 污水排入城市下水道水质标准 (CJ 3082-1999) 将磷酸盐 (实为总磷) 列为污染物控制项目。

原国家环保总局 1995 年 6 月 12 日发布并于 1996 年 7 月 1 日实施的《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580-95) 中有关磷酸盐 (指可溶性) 的污水排放标准见表 1。

表 1 《磷肥工业水污染物排放标准》中规定的磷酸盐标准限值

| 时间段 | | I 时段 (1998 年 1 月 1 日之前) | II 时段 (1998 年 1 月 1 日至 1996 年 6 月 30 日之前) | III 时段 (1997 年 7 月 1 日起) | |
|------|------|-------------------------|---|--------------------------|----|
| | | 污染物最高允许排放浓度 mg/L | | | |
| 指标类别 | 规格级别 | 磷酸盐 (以 P 计) | | | |
| | | 磷酸铵和重过磷酸钙 | 大型 | 一级 | 50 |
| 二级 | 70 | | | 50 | 35 |
| 三级 | 100 | | | 70 | 50 |
| 中型 | 一级 | | 50 | 35 | 20 |
| | 二级 | | 70 | 50 | 35 |
| | 三级 | | 100 | 70 | 50 |
| 小型 | 一级 | | 50 | 35 | 20 |
| | 二级 | | 70 | 50 | 35 |
| | 三级 | | 100 | 70 | 50 |
| 硝酸磷肥 | 一级 | 50 | 35 | 20 | |
| | 二级 | 70 | 50 | 35 | |
| | 三级 | 100 | 70 | 50 | |

原国家环保总局 1997 年 12 月 3 日批准并于 1998 年 7 月 1 日实施的《海水水质标准》(GB 3097-1997) 中, 有关活性磷酸盐 (指可溶性) 的水质标准限值见表 2。

表 2 《海水水质标准》中规定的磷酸盐标准限值

| 项目 | 第一类 | 第二类 | 第三类 | 第四类 |
|--------------------|-------|-------|-----|-------|
| 活性磷酸盐 ≤ (以 P 计) | 0.015 | 0.030 | | 0.045 |

《磷肥工业水污染物排放标准》中磷酸盐的分析方法为钼兰比色法。《海水水质标准》中磷酸盐的分析方法为抗坏血酸还原的磷钼兰法 (GB12763.4) 和磷钼兰萃取分光光度法。

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研究

离子色谱 (IC) 是高效液相色谱 (HPLC) 的一种模式, 是分析阴离子和阳离子的一种液相色谱方法, 现代 IC 的开始源于 H.Small 及其合作者的工作, 他们于 1975 年发表了第一篇论文, 同年商品仪器问世。离子色谱法具有选择性好、灵敏、快速、简便, 可同时测定多组分的突出优点。基于以上优点, 离子色谱法自问世以来发展很快, 已在环境监测、电力、石油化工和生命科学等领域得到广泛应用, 已有数十项成为有关权威机构的标准方法。

《Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography》(EPA300.0) 和《Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography》(EPA300.1) 应用离子色谱测定饮用水及废水中正磷酸盐, 检测限为 2.11mg/L, 用常规离子色谱电导检测法测定地表水及饮用水中磷酸盐的浓度通常都没法检出。因此, 磷酸盐分析检测的难点是样品的磷酸盐浓度低时, 难以与样品基体离子和干扰离子分离。近年来, 离子色谱仪的一项重大突破是淋洗液在线发生器的研制成功, 使得不用化学试剂只用水的离子色谱 (RFIC) 成为可能, 检测磷酸盐的检出限可降至 10μg/L 左右。由于淋洗液是电解产生的, 所以不必手动配制淋洗液, 只需用去离子水作淋洗液的载体, 通过在电解槽上施加电流而在线产生高纯度无污染的酸、碱和盐淋洗液。根据施加电流的大小和水的流速的大小可得到浓度不同的淋洗液, 实现等浓度或梯度淋洗, 使用非常方便。由于只有水通过离子色谱的泵, 所以可减少泵的维修, 延长泵的使用寿命, 全面提高离子色谱的使用效率。只用鼠标控制电流和流速, 所以可产生准确而具有重现性的淋洗液, 改善等浓度和梯度淋洗的重现性, 在不同的实验室, 由不同的人员操作仪器, 可以得到完全重现的结果。

除了美国 EPA 的分析方法以外, 国际标准化组织 (ISO) 及法国标准方法协会 (AFNOR) 有相关离子色谱标准方法, 但基本都是分析亚磷酸盐。

如：ISO 10304-1-1992 水质 固液态离子色谱法测定溶解的氟化物、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；

EN ISO 10304-2-1996 水质 用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子。第 2 部分：在废水中溴化物，氟化物，硝酸盐，亚硝酸盐，亚磷酸盐和硫酸的测定；

BS EN ISO 10304-2-1997 水的质量 用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子。第 2 部分：在废水中溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、亚磷酸盐、和硫酸的测定。

3.2 国内相关分析方法研究

磷酸盐测定目前国内可采用离子色谱法、钼酸铵分光光度法、氯化亚锡还原钼蓝法、孔雀绿-磷钼杂多酸法、罗丹明 6G 荧光分光光度法，用化学法测定磷酸盐含量时，存在试剂用量大、环境污染重、干扰因子多、方法繁琐费时等问题。而离子色谱-电导检测法有灵敏度高、选择性好、操作简单等优点，可用于测定饮用水、降水等样品中的痕量 PO_4^{3-} 。相关分析方法或方法标准的适用范围和主要技术指标，见表 3。

表 3 相关分析方法或方法标准的适用范围和主要技术指标

| 方法及方法标准名称 | 标准编号或来源 | 适用范围 | 检出限 (mg/L) | 测定范围 (mg/L) | 备注 |
|--|-----------------|---------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法 | GB11893-89 | 地面水、污水和工业废水 | 0.01 (以 P 计) | 测定上限：0.6 | |
| 孔雀绿 磷钼杂多酸分光光度法 | 水和废水监测分析方法 第四版 | 地表水、地下水 | 0.001 (以 P 计) | 测定上限：0.3 | |
| 氯化亚锡还原钼蓝法 | — | 地面水 | 0.025 (以 P 计) | 测定上限：0.6 | |
| 离子色谱法 | 水和废水监测分析方法 第四版 | 饮用水、地表水、地下水、雨水 | 0.12 (HPO_4^{2-}) | 测定上限：50 (HPO_4^{2-}) | 进样量 25 μ l, 10 μ S 电导检测器 |
| 工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定离子色谱法 | GB/T 14642-1993 | 工业循环冷却水、锅炉水 | | 0.10~50 PO_4^{3-} | |
| 水中无机阴离子的测定 离子色谱法 | SL 86-1994 | 地面水、地下水、饮用水、降水和工业废水 | 0.009 (HPO_4^{2-}) | | |
| 水质 无机阴离子的测定 离子色谱 | HJ/T 84-2001 | | 0.12 (HPO_4^{2-}) | | 进样量 25 μ l, 10 μ S |

| | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|----------------|--|--|--|
| 法 | | | | | 电导检测器 |
| 电子级水中痕量氯离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子的离子色谱测试方法 | GB/T1446.7-1997 | 电子级水 | | | PO ₄ ³⁻ 为 10 μg/L 时, 加标回收率大于 96%, 相对标准偏差为 3.85%。 |
| 水质 氟、氯、溴等离子、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定 离子色谱法 | HZ-HJ-SZ-00137 | 饮用水、地面水、地下水、雨水 | | 测定下限: 0.2 PO ₄ ³⁻ | 进样量 100 μl, 10 μS 电导检测器 |

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，以国内外标准文献为基础而编制。

- (1) 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；
- (2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- (3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线图，见图1。

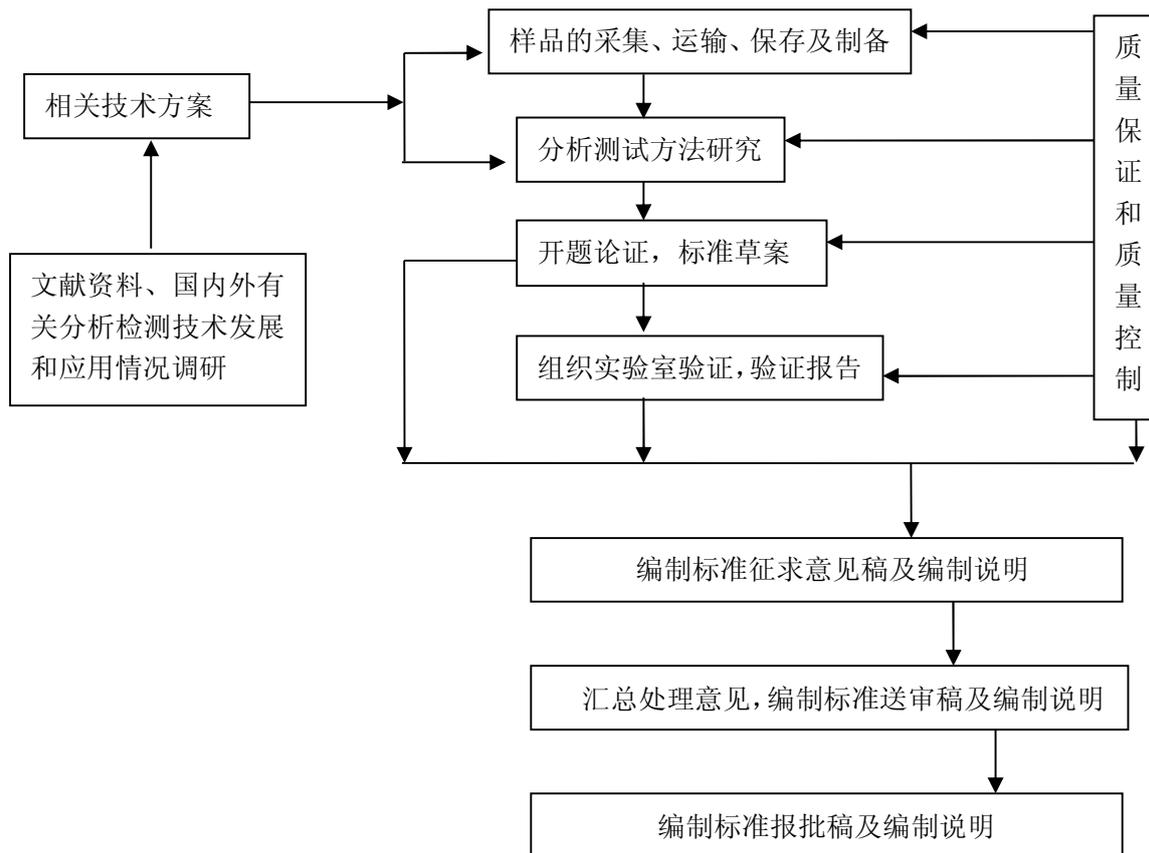


图 1 本标准制定的技术路线图

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本标准适用于地表水、地下水、降水、生活污水、工业废水中磷酸盐的测定。

采用量程为10000 μ S/cm的电导检测器，当进样量为50 μ l时，最低检出浓度为0.002mg/L。

测定下限为0.008mg/L。

5.2 方法原理

被测水样随氢氧化钾淋洗液进入阴离子分离柱，分离出样品中的磷酸根离子（ PO_4^{3-} ），用电导检测器进行检测。将样品的色谱峰与磷酸盐标准溶液的色谱峰相比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5.3 试剂和材料

参照HJ 168的相关规定，给出了试剂和材料的引语：“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂”。同时，依据本标准使用试剂的特殊要求，规定：“实验用水为电导率小于0.5 μ S/cm的去离子水，并经过0.45 μ m微孔滤膜过滤。”。

本标准使用的主要试剂包括氢氧化钾溶液、磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）标准溶液和载气的

规定。

5.4 仪器和设备

参照 HJ 168 的相关规定，本标准列举了仪器和设备。

5.4.1 离子色谱仪：由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。

5.4.2 色谱柱：IonPac AS23 分析柱，250mm*4mm；IonPac AG23 保护柱，50mm*4mm。

5.4.3 淋洗液控制器：RFC-30（Reagent-Free Controller-30）。

5.4.4 抑制器：ASRS 300-4mm

5.4.5 预处理柱：由 C18 小柱和离子交换柱（H 柱）组成。C18 小柱为市售的产品，规格为 250mg；离子交换柱（H 柱）产品规格为 2.5ml。

5.4.6 微孔滤膜过滤器：装有 0.45 μ m 微孔滤膜。

5.4.7 一次性注射器。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 水样的采集与保存

按照 HJ/T 91-2002 和 HJ/T 164 的和 GB 13580.2 相关规定进行水样采集和保存。

水样需现场过滤，即经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤器过滤，其滤液不加任何保存剂，收集在聚乙烯或玻璃瓶内，1 $^{\circ}$ C~5 $^{\circ}$ C 条件下可保存一个月。

对于地下水样，经过滤的水样收集在聚乙烯或玻璃瓶内，0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C 避光条件下可保存 24h。

5.5.2 试样的制备

对于未知浓度的样品，在分析前先稀释 100 倍后试进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析。

(1) 较清洁试样的制备

样品清澈，无重金属、有机物等干扰，对于没有干扰物的地表水、地下水、降水样品经现场过滤后，试样可直接进样。

(2) 受污染试样的制备

对于污染严重、成分复杂的水样，除经现场过滤 0.45 μ m 微孔滤膜过滤器过滤外，还需用预处理柱以去除有机物和重金属离子干扰物质。

某些金属离子如铁、铝等三价离子会影响磷酸盐的测定，可采用离子交换柱（H 柱）去除阳离子。

有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C₁₈ 小柱去除有机碳化合物、芳烃染料、

表面活性剂等有机物干扰。

用5ml注射器吸抽取已经现场过滤（7.1）的水样，共需抽取约15ml，在注射器前端套上预处理柱，轻推过柱（预处理柱）。此过程应弃去初始的3ml试液，收集剩余的过柱洗脱液，待测。

方法编制单位对样品预处理方案进行了验证实验。

水样中的有机物会污染色谱柱和抑制器，对含有机物水样可先经过C18小柱过滤除去有机物。C18小柱使用前需进行活化，活化过程为用注射器（5.4.7）分别吸取10ml甲醇和15ml水，轻推过柱，将小柱平放约30min，即可开始使用。用5ml注射器（5.4.7）吸取已经过滤的水样，共约15ml，轻推过柱（预处理柱），此过程应弃去前面3ml，收集剩余的过柱洗脱液待测。

C18小柱去除有机物达到样品净化的效果。为了验证C18小柱的性能，我们以苯酚作为希望去除的有机物观察其效果。含500 $\mu\text{g/ml}$ 苯酚的溶液通过C18小柱，每1ml收集一馏分，采用分光光度法测定洗脱液中苯酚的浓度^[12]，结果见表4。从表4连续10ml过柱洗脱液，每1ml的苯酚含量为1.24~2.19 $\mu\text{g/ml}$ 可以看出，含500 $\mu\text{g/ml}$ 苯酚的溶液过C18小柱10ml后，去除苯酚的效率没有明显下降，此时去除苯酚的总量已经达到5mg，因此可满足实际测定的需要，并有较大的余地。经用上法处理后的洗脱液中的苯酚含量仅为1~3 $\mu\text{g/ml}$ ，去除效果显著。

表4 C18小柱去除苯酚的情况

| 次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ml | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 苯酚 $\mu\text{g/ml}$ | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 苯酚， $\mu\text{g/ml}$ (洗脱液中) | 1.24 | 1.36 | 2.19 | 1.78 | 1.97 | 1.67 | 1.28 | 1.62 | 1.54 | 1.41 |
| 苯酚去除率， % | 99.9 | 99.7 | 99.6 | 99.6 | 99.6 | 99.7 | 99.7 | 99.7 | 99.7 | 99.7 |

高硬度、或含某些金属离子如铁铝等三价离子都会影响磷酸盐的测定^[10]。用H柱可以较好的去除这些阳离子。

为了验证H柱的性能，我们以游离金属离子作为希望去除物观察其效果。含10 $\mu\text{g/ml}$ Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶液通过H柱的情况，每1ml收集一馏分，采用电感耦合等离子体发射光谱（ICP-AES）测定溶液中金属离子的浓度，结果见表5。对于H柱，经用上法处理后的提取液中的金属离子含量 $<1\mu\text{g/ml}$ ，去除效果显著，因此满足实际测定的需要，并有较大的

余地。

表5 H柱去除金属离子效率

| ml | Cd | Cr | Cu | Pb |
|-------------|------|------|------|------|
| 处理前 (µg/ml) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 处理后 (µg/ml) | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.10 |
| 金属离子去除率 (%) | 99.9 | 99.7 | 99.7 | 99.0 |

对上述混合标准溶液，加标 1µg/ml PO₄³⁻，然后经过 H 柱后，回收率为 96.8%，说明对 PO₄³⁻没有吸附作用。

将含10µg/ml的PO₄³⁻的溶液通过H柱，测定其溶液中PO₄³⁻的含量，其数据见表6。平行进样7针，考察H柱对PO₄³⁻是否有吸附作用。经实验，H柱预处理未见对PO₄³⁻有吸附作用，满足离子色谱分析PO₄³⁻的要求。

表6 H柱预处理对PO₄³⁻的吸附作用

| PO ₄ ³⁻ (µg/ml) | 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 | 第七次 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10.0 | 9.92 | 9.99 | 9.96 | 9.94 | 10.0 | 9.94 |

5.6 分析步骤

本标准按照 HJ168-2010 的要求确定分析步骤，包括色谱条件、标准曲线绘制、样品测定、空白试验及校准。

5.6.1 色谱条件

本方法色谱条件为方法编制单位经方法研究，进行多次条件试验确定。如淋洗液浓度的确定。在牟世芬，刘克纳等编著的《离子色谱方法及应用》化学工业出版社（2005）一书中对不同淋洗液下对应不同 pH 下磷酸的存在形态有详细解释：“常用碳酸盐淋洗液的 pH 值在 9-10 之间，而氢氧化钾淋洗液的 pH 值常在 12.5 以上，磷酸盐的存在形态是 PO₄³⁻。如果用 NaOH 溶液做淋洗液，溶液的 pH 值将随着氢氧化钾浓度的增加而提高。若用 10mmol/L (pH=11) 的氢氧化钾为淋洗液分离，PO₄³⁻不被洗脱。而在 pH11 时约有 10%的磷酸盐以 PO₄³⁻形式存在。”

因此，为使检测的离子是 PO₄³⁻，而非 HPO₄²⁻和 H₂PO₄⁻，采用 40mmol/L (pH>12.5) 的氢氧化钾溶液为淋洗液。采用梯度淋洗是为了满足既要能检测低浓度 PO₄³⁻的水样，又能较好分离其他高浓度阴离子的目的。

本方法进样体积为 50µl，淋洗液 OH⁻浓度见表 7。淋洗液流速为 1.0ml/min。

表 7 淋洗液 OH 浓度表

| 时间 min | OH 浓度 mmol/L |
|-----------|-----------------|
| | |

| | |
|---------|-------|
| 0-7 | 10 |
| 7-15 | 10-40 |
| 15-18.5 | 40 |
| 18.5-24 | 10 |

5.6.2 校准曲线绘制

方法编制单位进行方法线性范围的确定实验。

将 500mg/L 的磷酸盐标准溶液，用实验用水稀释到 100mg/L，摇匀。在一组 100ml 容量瓶中，分别准确移取 100mg/L 磷酸盐标准使用液 0.00、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00ml，用水稀释至标线并混匀，即得每 ml 分别含磷酸盐（以 P 计）0.00、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 μ g 的系列标准溶液；在一组 50ml 容量瓶中，分别准确移取 500mg/L 磷酸盐标准溶液 5.00、8.00、10.00ml，用水稀释至标线并混匀，即得每 ml 分别含磷酸盐（以 P 计）50.00、80.00、100.0 μ g 的系列标准溶液，置于室温遮光处。用注射器（5.4.7）分别吸取约 5ml 标准溶液，从低到高浓度依次进样，得到不同浓度磷酸盐的色谱图，分析数据见表 8。

实验证明，采用 AG23+AS23 色谱柱配合 KOH 梯度淋洗能够得到较好的磷酸盐的线形关系曲线，本方法在 10.00mg/L 以下，磷酸盐浓度和峰高呈线性关系，在 100mg/L 以下磷酸盐浓度和峰面积呈线性关系。见图 2，图 3，图 4 所示。

表 8 样品浓度与峰面积、峰高的关系

| 编号 | 浓度 mg/L | 保留时间 min | 峰面积 μ S*min | 峰高 μ S |
|----|---------|----------|-----------------|------------|
| 1 | 0.00 | 16.410 | 0.0001 | 0.0015 |
| 2 | 0.02 | 16.393 | 0.0130 | 0.0942 |
| 3 | 0.05 | 16.397 | 0.0047 | 0.0360 |
| 4 | 0.10 | 16.393 | 0.0253 | 0.1820 |
| 5 | 0.20 | 16.397 | 0.0527 | 0.3823 |
| 6 | 0.50 | 16.400 | 0.1347 | 0.9760 |
| 7 | 1.00 | 16.390 | 0.2857 | 2.0577 |
| 8 | 2.00 | 16.393 | 0.5971 | 4.2157 |
| 9 | 5.00 | 16.407 | 1.5141 | 10.0318 |
| 10 | 10.00 | 16.393 | 3.0909 | 18.4560 |
| 11 | 20.00 | 16.333 | 6.3347 | 31.7180 |
| 12 | 50.00 | 16.223 | 15.8848 | 58.7546 |
| 13 | 80.00 | 16.147 | 25.2853 | 77.9230 |
| 14 | 100.00 | 16.004 | 31.4294 | 89.0471 |

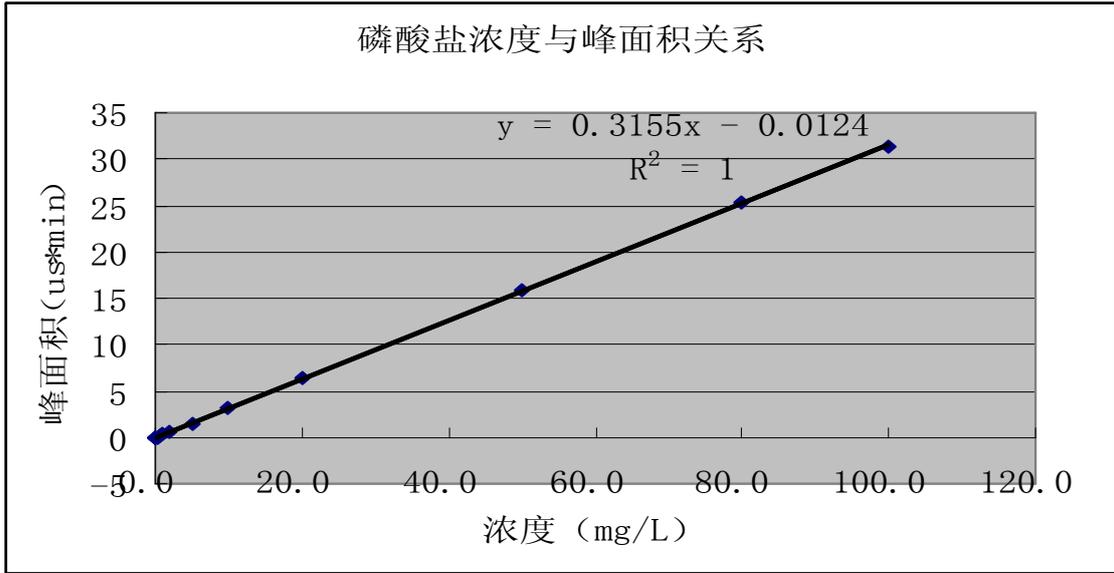


图 2 在 100mg/L 以下磷酸盐浓度和峰面积呈线性关系

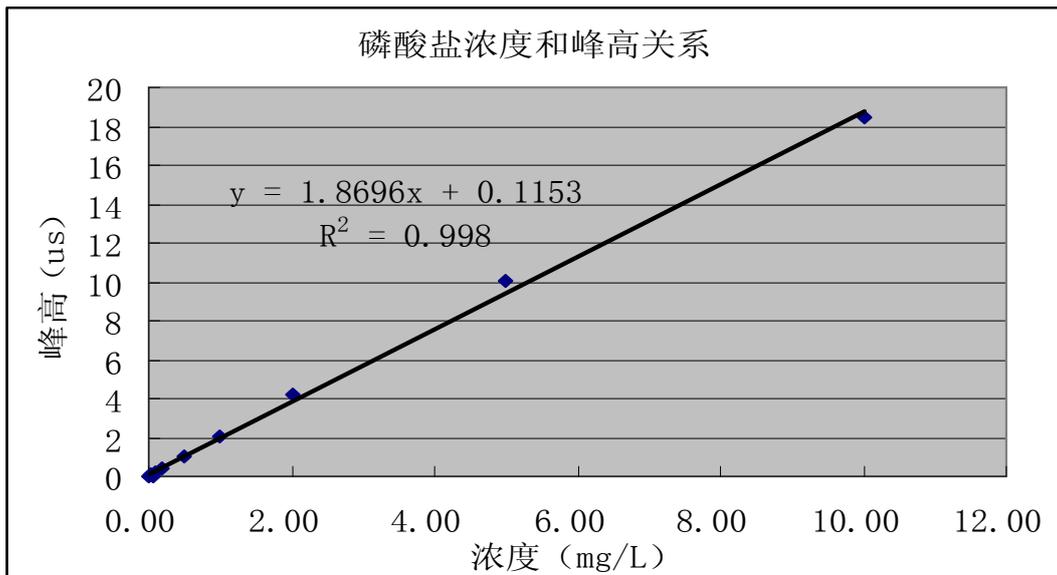


图 3 在 10mg/L 以下磷酸盐浓度和峰高呈线性关系

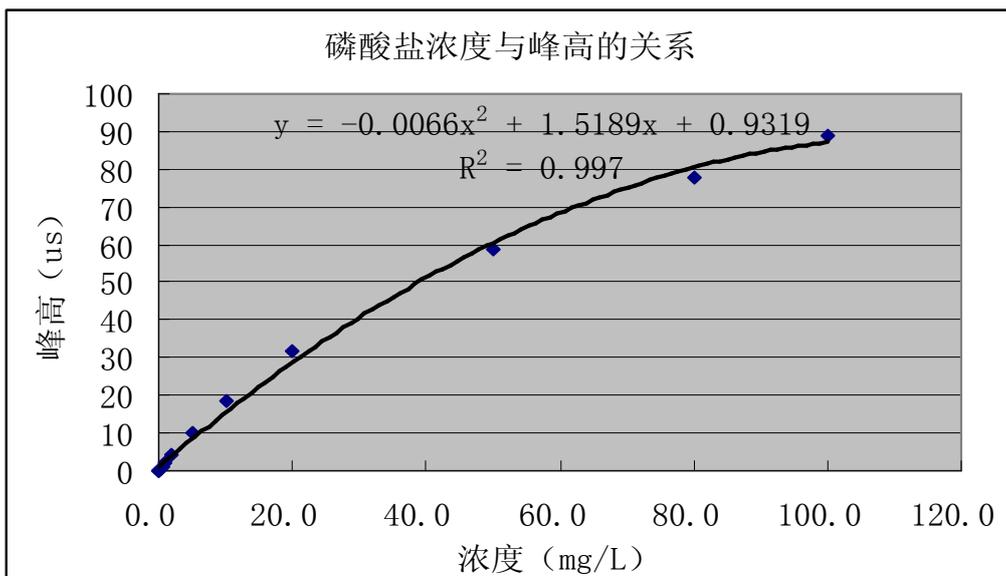


图 4 在 10-100mg/L 磷酸盐浓度和峰高呈非一次线性关系

虽然本方法线性范围很宽，但考虑到生活污水、生产废水及水质较差地表水，成份复杂，为保护离子色谱柱（每根柱子的柱容量有限，却价格不菲），同时为测定低浓度磷酸盐水样需要方法检出限足够低，方法上限确定为 2mg/L。见图 5。方法编制单位校准曲线实验数据见表 9。

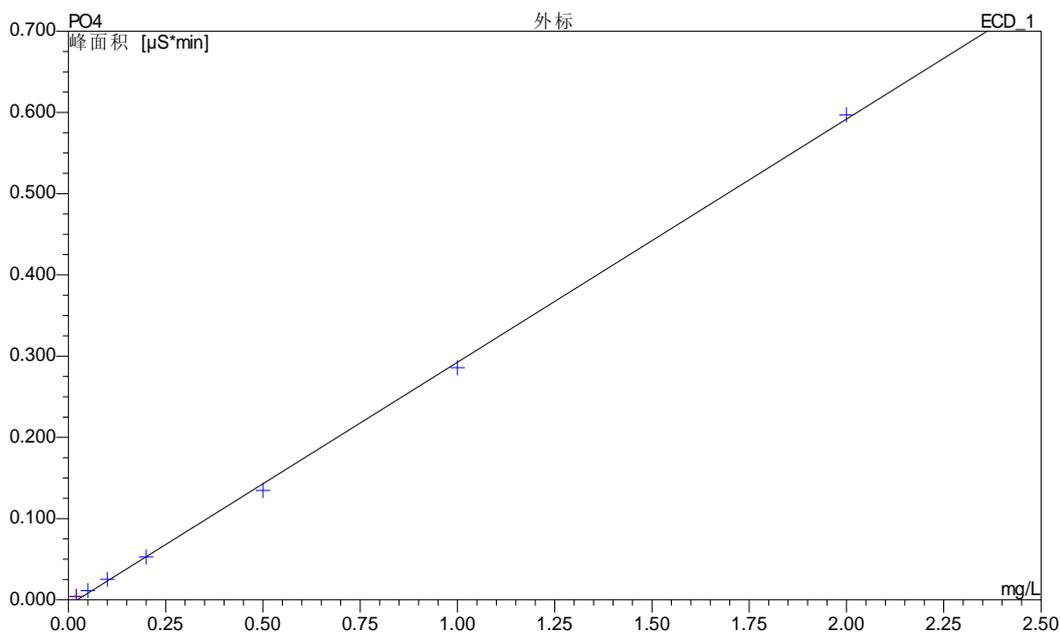


图 5 离子色谱法测定磷酸盐校准曲线

表 9 空白值测定及校准曲线的绘制（色谱法）

| 序号 | PO ₄ ³⁻ 计 | 校准溶液浓度 | | | | | |
|-----|---------------------------------|--------------------|--------|----------------------|--------|--------|--------|
| | | 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 第一天 | 含量 (µg/ml) | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| | 峰面积 (µs) | 0.0000 | 0.0127 | 0.0251 | 0.0642 | 0.1300 | 0.2632 |
| | 校准曲线 | $\gamma = 0.99998$ | | $y = 0.132x - 0.001$ | | | |
| | | 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 第二天 | 含量 (µg/ml) | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| | 峰面积 (µs) | 0.0000 | 0.0121 | 0.0245 | 0.0648 | 0.1324 | 0.2677 |
| | 校准曲线 | $\gamma = 0.99999$ | | $y = 0.135x - 0.002$ | | | |
| | | 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 第三天 | 含量 (µg/ml) | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| | 峰面积 (µs) | 0.0000 | 0.0122 | 0.0254 | 0.0678 | 0.1391 | 0.2851 |
| | 校准曲线 | $\gamma = 0.99996$ | | $y = 0.144x - 0.003$ | | | |
| | | 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 第四天 | 含量 (µg/ml) | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| | 峰面积 (µs) | 0.0000 | 0.0124 | 0.0251 | 0.0680 | 0.1400 | 0.2871 |
| | 校准曲线 | $\gamma = 0.99994$ | | $y = 0.145x - 0.004$ | | | |
| | | 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 第五天 | 含量 (µg/ml) | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| | 峰面积 (µs) | 0.0000 | 0.0126 | 0.0270 | 0.0715 | 0.1428 | 0.2946 |
| | 校准曲线 | $\gamma = 0.99992$ | | $y = 0.148x - 0.003$ | | | |
| | | 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

5.6.3 样品测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，用注射器（5.4.7）取约 5ml 的试料（5.5.2）注入离子色谱仪中进行测定。以磷酸根离子保留时间定性，磷酸根离子的峰高或峰面积定量样品溶液中磷酸盐的质量浓度。

5.6.4 空白试验

将经 0.45 µm 过滤后的实验用水代替水样，与标准曲线相同条件下进样分析。

5.6.5 检出限的确定方法

按照样品分析的全部步骤，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。计算 7 次平行测定的标准偏差，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， $t(6, 0.99) = 3.143$ 。方法编制单位检出限测定数据见表 10。

表 10 检出限测定

| 平行样 | | 0.010 (PO_4^{3-}P , mg/L) |
|----------------------|---|--|
| 测定结果 mg/L | 1 | 0.0098 |
| | 2 | 0.0102 |
| | 3 | 0.0106 |
| | 4 | 0.0101 |
| | 5 | 0.0098 |
| | 6 | 0.0104 |
| | 7 | 0.0101 |
| 平均值 \bar{x} (mg/L) | | 0.0101 |
| 标准偏差 S , mg/L | | 0.0003 |
| 相对标准偏差 (%) | | 2.98 |
| 检出限, mg/L | | 0.001 |
| 测定下限, mg/L | | 0.004 |

5.6.6 精密度和准确度

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的精密度和准确度都进行了验证。

(1)方法编制单位实验室内精密度测定见表 11。

表 11 精密度测定 (色谱法)

| 平行号 | | 试样 (PO_4^{3-}P 计) | | | |
|----------------------|---|------------------------------------|--------|--------|--------|
| | | 2.5~5 倍信噪比对应的浓度 | | 0.33 | |
| 测定结果 mg/L | 1 | 0.0042 | 0.0041 | 0.3248 | 0.3234 |
| | 2 | 0.0040 | 0.0047 | 0.3335 | 0.3268 |
| | 3 | 0.0042 | 0.0041 | 0.3320 | 0.3231 |
| | 4 | 0.0040 | 0.0041 | 0.3402 | 0.3298 |
| | 5 | 0.0040 | 0.0040 | 0.3370 | 0.3265 |
| | 6 | 0.0041 | 0.0042 | 0.3373 | 0.3368 |
| 平均值 \bar{x} (mg/L) | | 0.0041 | | 0.3309 | |
| 标准偏差 S , mg/L | | 0.0002 | | 0.006 | |
| 相对标准偏差 (%) | | 4.8 | | 1.8 | |

(2)方法编制单位实验室内准确度测定见表 12、表 13。

表 12 国家有证标准物质的测定

| 平行号 | | 标准物质 | |
|----------------|---|-----------------|------------------|
| | | c-I (编号 203407) | c-II (编号 203409) |
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.679 | 1.21 |
| | 2 | 0.670 | 1.21 |
| | 3 | 0.674 | 1.22 |

| | | | |
|-------------------------|---|-------------|-----------|
| | 4 | 0.670 | 1.22 |
| | 5 | 0.664 | 1.23 |
| | 6 | 0.663 | 1.21 |
| 平均值 \bar{x} , mg/L | | 0.670 | 1.22 |
| 标准偏差 S , mg/L | | 0.006 | 0.008 |
| 相对标准偏差 (%) | | 0.88 | 0.64 |
| 有证标准物质标准值, mg/L (以 P 计) | | 0.697±0.040 | 1.20±0.07 |
| 相对误差 RE | | -3.9% | 1.7% |

表 13 实际样品测定

| 平行号 | | 样品 (PO_4^{3-}P 计) | | | | | |
|----------------------|---------------|------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | 样 1 | | 样 2 | | 样 3 | |
| 测定结果 mg/L | 1 | 0.112 | 0.114 | 0.202 | 0.184 | 1.134 | 1.136 |
| | 2 | 0.111 | 0.115 | 0.201 | 0.183 | 1.131 | 1.142 |
| | 3 | 0.112 | 0.114 | 0.196 | 0.178 | 1.140 | 1.126 |
| | 4 | 0.112 | 0.113 | 0.193 | 0.175 | 1.132 | 1.126 |
| | 5 | 0.113 | 0.113 | 0.189 | 0.177 | 1.135 | 1.128 |
| | 6 | 0.114 | 0.114 | 0.191 | 0.185 | 1.146 | 1.130 |
| 平均值 \bar{x} , mg/L | | 0.112 | 0.114 | 0.195 | 0.180 | 1.136 | 1.131 |
| 标准偏差 S , mg/L | | 0.0009 | 0.0009 | 0.005 | 0.004 | 0.006 | 0.007 |
| 相对标准偏差 (%) | | 0.79 | 0.080 | 2.81 | 2.28 | 0.50 | 0.58 |
| 加标回收率 (%) | 样品含量, mg/L | 0.208 | 0.208 | 0.389 | 0.386 | 2.086 | 2.145 |
| | 加标量, mg/L | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.20 | 1.00 | 1.00 |
| | 回收量, mg/L | 0.096 | 0.094 | 0.194 | 0.206 | 0.950 | 1.011 |
| | 回收率 (%) | 96 | 94 | 97 | 103 | 95 | 101 |

5.6.7 方法比对

选择标准溶液、地表水、地下水、矿泉水、生活污水、工业废水等不同类型的水样,采用钼酸铵分光光度法 (GB11893-89) 和离子色谱法进行测试,测试结果见表 14。

表 14 与国标方法比对测试数据 (PO_4^{3-}P 计)

| 样品 | 离子色谱法 (mg/L) | 国标法 (mg/L) | 相对误差 (%) |
|--------|--------------|------------|----------|
| 自配标准溶液 | 0.33 | 0.34 | -3.0 |
| 地表水 | 0.03 | 0.04 | -28.6 |
| 地下水 | 0.05 | 0.06 | -18.2 |
| 矿泉水 | 0.37 | 0.35 | 5.6 |

| | | | |
|------|------|------|-------|
| 工业废水 | 0.76 | 0.85 | -11.2 |
| 生活污水 | 2.77 | 2.54 | 8.7 |
| 降水 | 0.02 | 0.01 | 66.7 |

5.7 结果计算与表示

本标准中采用校准曲线来定量水样中的磷酸盐的浓度。水样中的磷酸盐(以 P 计, mg/L)浓度若在曲线范围内, 则根据磷酸盐的测定信号值在校准曲线上直接查出。

若水样中的磷酸盐浓度超出曲线范围, 则稀释的水样磷酸盐浓度的计算, 按照公式(1)进行计算。

$$\rho = \frac{h - h_0 - a}{b} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中: ρ ——水样中的磷酸盐浓度(以P计, mg/L)

h ——水样的峰高(或峰面积);

h_0 ——空白峰高(或峰面积);

b ——回归方程的斜率;

a ——回归方程的截距;

f ——稀释倍数。

5.8 质量控制和质量保证

5.8.1 空白实验

每批样品分析需至少做1个全程序空白, 要求空白值不得超过方法检出限。若超出则须查找原因, 重新分析直至合格之后才能分析样品。

5.8.2 相关性检验、精密度控制、准确度控制

(1)相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

(2)精密度控制

每批样品应至少测定20%的平行双样(实验室10%, 现场10%), 样品数少于10个时, 应至少测定一个平行双样。

分析每批样品时应均须至少做一份样品的平行双样。测定的平行双样允许差符合规定质控指标, 磷酸盐浓度 $\leq 0.02\text{mg/L}$ 时, 两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$; 磷酸盐浓度为 $0.02\sim 0.60\text{mg/L}$ 时, 两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 15\%$; 磷酸盐浓度 $> 0.60\text{mg/L}$ 时, 两

次平行测定结果的相对偏差应小于等于10%。最终结果以双样测试值的平均值报出。若双样测试值超过规定允许差时，在样品保质期内，再加测一次，取允许差符合质控指标的两个测定值的平均值报出。

(3) 准确度控制

采用标准物质或质控样品作为准确度控制手段，每批样品带一个已知浓度的质控样品。实验室自行配制的质控样测试结果应控制在标准值的90%~110%，标准物质测试结果应控制在保证值的95%~105%。实验室自行配制的质控样要注意与国家标准物质的比对。

每批样品应至少测定10%的加标回收样品，样品数少于10个时，应至少测定一个加标样品。加标浓度为原样品浓度的0.5倍~2倍，加标后的总浓度不超过方法的测定上限浓度值，加标回收率应在90~110%之间。

5.8.3 校准标准点

每分析20个样品或一个批次样品（样品量少于20个），应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于10%。

5.9 注意事项

5.9.1 注意整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

5.9.2 C₁₈柱使用前需进行活化，其活化过程为：用注射器分别量取10ml甲醇（6.6）和15ml水，轻推过柱，将小柱平放约30min，即可开始使用。

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、验证人员的基本情况

本方法验证单位通过筛选确定，分别选择在国内5家使用离子色谱仪较早、有丰富实践经验的单位进行验证工作。

参与方法验证的实验室有苏州市疾病预防控制中心、苏州市自来水公司水质检测中心、中科院生态研究中心、泰州市环境监测中心站、苏州市水环境监测中心等组成，在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ/T168-2010 的规定，组织 5 家以上有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检测限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：各验证实验室采用 3 种不同浓度的样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3)准确度的验证：各验证实验室使用国家有证标准物质（两种浓度，统一发放）进行分析测定确定准确度，对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定确定准确度，每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平标准物质的平均值、标准偏差、相对误差和样品加标回收率。

6.2 方法验证过程

(1)按照方法验证方案准备方法验证报告表，和标样一起统一分发各验证单位。

(2)与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ/T168 的要求完成方法验证报告。

(3)《方法验证报告》见附件一。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 标准实施建议

本标准规定的离子色谱法，其更适用于地表水、地下水、矿泉水等较洁净水的可溶性磷酸盐分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度。通过本标准的制定，使我国环境分析方法中对于磷酸盐的水质分析又多了一种选择，从而推动我国环境监测向智能化、自动化方向不断发展。

8 参考文献

- (1) HJ/T91-2002 地表水和污水监测技术规范
- (2) HJ/T168-2004 环境污染物监测方法标准制修订技术导则
- (3) 美国环保局，饮用水中无机阴离子检测的标准方法，EPA 300.1-1，1999年4月出版
- (4) 美国环保局，水和废水中无机阴离子检测的标准方法，EPA 300.0，1993年8月出版
- (5) HJ/T84-2001 水质 无机阴离子的测定 离子色谱法
- (6) Ruiz-Calero, M.T.Ga;ceran, Ion chromatographic separations of phosphorus species: a review, Talanta 66 (2005) 376-410
- (7) GB/T 14642-1993 工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫

酸根的测定

- (8) GB/T 11446.7-1997 电子级水中痕量氯离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子的离子色谱测试方法
- (9) 吴建丰, 等度洗脱快速分离 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的新方法, 污染防治技术, 2007,20 (5) 87-89
- (10) Shifen Mou, Effects of common metal ions on the determination of anions by suppressed ion chromatography, Journal of Chromatography A,956 (2002) 65-70
- (11) 林玉娜等, 离子色谱法测定饮用天然矿泉水中磷酸盐, 2004,14 (1) 55-56
- (12) 国家环保总局《水和废水监测分析方法》(第四版) 中国环境科学出版社, 460-462

附一：

方法验证报告

方法名称： 水质 磷酸盐的测定 离子色谱法

项目主编单位： 苏州市环境监测中心站

验证单位： 苏州市疾病预防控制中心、苏州市自来水公司水质检测中心、中国科学院生态环境研究中心、泰州市环境监测中心站和苏州市水环境监测中心

项目负责人及职称： 吕清 高级工程师

通讯地址： 苏州市三香路102号 电话： 051268338039

报告编写人及职称： 王雅玲 工程师

报告日期： 2010 年 2 月 18 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表1 参加验证的人员情况登记表

| 验证实验室 | 实验室号 | 姓名 | 职称 | 验证方法名称 |
|----------------|------|-----|-------|---------------|
| 苏州市疾病预防控制中心 | 1 | 黄奕 | 主管技师 | 水质磷酸盐的测定离子色谱法 |
| | | 李建 | 主任技师 | |
| 苏州市自来水公司水质检测中心 | 2 | 郁新华 | 助理工程师 | |
| | | 林晓莉 | 工程师 | |
| 中科院生态研究中心 | 3 | 蔡亚岐 | 研究员 | |
| | | 史亚利 | 助研 | |
| 泰州市环境监测中心站 | 4 | 陈军 | 高工 | |
| | | 杨文武 | 工程师 | |
| | | 张宗祥 | 工程师 | |
| 苏州市水环境监测中心 | 5 | 朱兴东 | 工程师 | |
| | | 沈建强 | 工程师 | |

附表2 使用仪器情况登记表

| 验证实验室 | 仪器名称 | 规格型号 | 性能状况 |
|----------------|-------|----------|------|
| 苏州市疾病预防控制中心 | 离子色谱仪 | ICS-2000 | 正常 |
| 苏州市自来水公司水质检测中心 | 离子色谱仪 | ICS-90A | 正常 |
| 中科院生态研究中心 | 离子色谱仪 | ICS-2000 | 正常 |
| 泰州市环境监测中心站 | 离子色谱仪 | ICS-90 | 正常 |
| 苏州市水环境监测中心 | 离子色谱仪 | DX-120 | 正常 |

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表3 方法检出限、测定下限测试数据汇总表（原始数据） 单位：mg/L

| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | \bar{x}_i | S_i | 检出限 | 测定下限 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|--------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | | |
| 1 | 0.0114 | 0.0110 | 0.0114 | 0.0111 | 0.0113 | 0.0114 | 0.0110 | 0.0112 | 0.0002 | 0.001 | 0.004 |
| 2 | 0.0107 | 0.0102 | 0.0109 | 0.0091 | 0.0110 | 0.0103 | 0.0112 | 0.0105 | 0.0007 | 0.002 | 0.008 |
| 3 | 0.0112 | 0.0110 | 0.0111 | 0.0108 | 0.0106 | 0.0110 | 0.0105 | 0.0110 | 0.0002 | 0.001 | 0.004 |
| 4 | 0.0118 | 0.0110 | 0.0102 | 0.0111 | 0.0112 | 0.0116 | 0.0113 | 0.0112 | 0.0006 | 0.002 | 0.008 |
| 5 | 0.0102 | 0.0097 | 0.0102 | 0.0101 | 0.0098 | 0.0102 | 0.0103 | 0.0101 | 0.0002 | 0.001 | 0.004 |

1.3 方法精密度测试数据

5家验证单位在不同标准溶液浓度下的方法精密度数据分别见附表4、附表5和附表6。

附表4 精密度测试数据汇总表 (0.010mg/L 原始数据)

单位: mg/L

| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|---------|----------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 0.0114 | 0.0110 | 0.0114 | 0.0111 | 0.0113 | 0.0114 | 0.0113 | 0.00018 | 1.59 |
| 2 | 0.0107 | 0.0102 | 0.0109 | 0.0091 | 0.0110 | 0.0103 | 0.0104 | 0.00070 | 6.73 |
| 3 | 0.0112 | 0.0110 | 0.0111 | 0.0108 | 0.0106 | 0.0110 | 0.0110 | 0.00022 | 2.00 |
| 4 | 0.0118 | 0.0110 | 0.0102 | 0.0111 | 0.0112 | 0.0116 | 0.0112 | 0.00056 | 5.00 |
| 5 | 0.0102 | 0.0097 | 0.0102 | 0.0101 | 0.0098 | 0.0102 | 0.0100 | 0.00023 | 2.30 |

附表5 精密度测试数据汇总表 (0.020mg/L 原始数据)

单位: mg/L

| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|---------|----------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 0.0189 | 0.0187 | 0.0184 | 0.0186 | 0.0186 | 0.0184 | 0.0186 | 0.00019 | 1.02 |
| 2 | 0.0206 | 0.0203 | 0.0206 | 0.0195 | 0.0201 | 0.0193 | 0.0201 | 0.00055 | 2.74 |
| 3 | 0.0208 | 0.0205 | 0.0210 | 0.0206 | 0.0193 | 0.0203 | 0.0204 | 0.00060 | 2.94 |
| 4 | 0.0208 | 0.0206 | 0.0193 | 0.0196 | 0.0204 | 0.0195 | 0.0200 | 0.00064 | 3.20 |
| 5 | 0.0202 | 0.0201 | 0.0196 | 0.0197 | 0.0207 | 0.0203 | 0.0201 | 0.00040 | 1.99 |

附表6 精密度测试数据汇总表 (0.030mg/L 原始数据)

单位: mg/L

| 实验室号 | 测定值 | | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|---------|----------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 1 | 0.0295 | 0.0311 | 0.0298 | 0.0293 | 0.0296 | 0.0297 | 0.0298 | 0.00064 | 2.15 |
| 2 | 0.0323 | 0.0327 | 0.0317 | 0.0317 | 0.0308 | 0.0316 | 0.0318 | 0.00065 | 2.04 |
| 3 | 0.0308 | 0.0296 | 0.0306 | 0.0311 | 0.0309 | 0.0291 | 0.0304 | 0.00081 | 2.66 |
| 4 | 0.0307 | 0.0310 | 0.0305 | 0.0311 | 0.0304 | 0.0296 | 0.0306 | 0.00054 | 1.76 |
| 5 | 0.0302 | 0.0304 | 0.0297 | 0.0298 | 0.0304 | 0.0306 | 0.0302 | 0.00036 | 1.19 |

1.4 方法准确度测试数据

5家验证单位对2个不同浓度水平的有证标准物质进行测定, 测试数据分别见附表7、附表8。5家验证实验室对实际样品进行加标分析, 5家验证单位自选3个不同浓度的实际水样, 每一个水样取平行双份, 其中一份不加标准溶液, 另外一份加入标准溶液(加标量为样品含量的0.5~2倍, 但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值)。每份平行测定6次。测试数据分别见附表9、附表10、附表11。

附表 7 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

| 实验 室号 | 测定值 | | | | | | | | 有证标准物 质 $\mu \pm$ 范围 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|----------|-------------------------------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | \bar{x}_i | $RE_i\%$ | |
| 1 | 0.704 | 0.696 | 0.702 | 0.706 | 0.692 | 0.704 | 0.701 | 0.57 | 0.697 \pm 0.040 (编号 203407) |
| 2 | 0.714 | 0.728 | 0.679 | 0.683 | 0.699 | 0.693 | 0.699 | 0.29 | |
| 3 | 0.711 | 0.708 | 0.712 | 0.689 | 0.701 | 0.698 | 0.703 | 0.86 | |
| 4 | 0.711 | 0.706 | 0.698 | 0.685 | 0.689 | 0.705 | 0.699 | 0.29 | |
| 5 | 0.692 | 0.703 | 0.697 | 0.694 | 0.696 | 0.696 | 0.696 | -0.14 | |

附表 8 有证标准物质测试数据

单位: mg/L

| 实验 室号 | 测定值 | | | | | | | | 有证标准物 质 $\mu \pm$ 范围 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|----------|-------------------------------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | \bar{x}_i | $RE_i\%$ | |
| 1 | 0.290 | 0.309 | 0.301 | 0.304 | 0.308 | 0.302 | 0.302 | 0.33 | 0.301 \pm 0.016 (编号 203408) |
| 2 | 0.304 | 0.291 | 0.283 | 0.298 | 0.290 | / | 0.293 | -2.66 | |
| 3 | 0.288 | 0.296 | 0.301 | 0.306 | 0.305 | 0.291 | 0.298 | -0.80 | |
| 4 | 0.306 | 0.288 | 0.297 | 0.303 | 0.295 | 0.289 | 0.296 | -1.66 | |
| 5 | 0.297 | 0.303 | 0.301 | 0.308 | 0.302 | 0.306 | 0.303 | 0.66 | |

附表 9 实际样品 1 加标测定数据汇总表 (原始数据)

单位: mg/L

| 实验 室号 | 样品 1 | 测定值 | | | | | | | | μ | $P_i\%$ |
|----------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | \bar{x}_i | \bar{y}_i | | |
| 1 | 样品 | 0.0114 | 0.0110 | 0.0121 | 0.0118 | 0.0120 | 0.0121 | 0.012 | / | 0.04 | 97.5 |
| | 加标样品 | 0.0509 | 0.0506 | 0.0501 | 0.0505 | 0.0503 | 0.0508 | / | 0.051 | | |
| 2 | 样品 | 0.0150 | 0.0165 | 0.0158 | 0.0178 | 0.0161 | 0.0142 | 0.016 | | 0.05 | 94.0 |
| | 加标样品 | 0.0628 | 0.0633 | 0.0619 | 0.0643 | 0.0639 | 0.0621 | / | 0.063 | | |
| 3 | 样品 | 0.0312 | 0.0324 | 0.0328 | 0.0315 | 0.0335 | 0.0321 | 0.032 | / | 0.03 | 103 |
| | 加标样品 | 0.0629 | 0.0618 | 0.0653 | 0.0642 | 0.0628 | 0.0633 | / | 0.063 | | |
| 4 | 样品 | 0.0413 | 0.0421 | 0.0417 | 0.0435 | 0.0423 | 0.0434 | 0.042 | / | 0.04 | 97.5 |
| | 加标样品 | 0.0823 | 0.0792 | 0.0786 | 0.0812 | 0.0785 | 0.0861 | / | 0.081 | | |
| 5 | 样品 | 0.0211 | 0.0204 | 0.0212 | 0.0213 | 0.0206 | 0.0209 | 0.021 | / | 0.02 | 95.0 |
| | 加标样品 | 0.0405 | 0.0397 | 0.0407 | 0.0401 | 0.0402 | 0.0396 | / | 0.040 | | |

附表 10 实际样品 2 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位：mg/L

| 实验室号 | 样品 2 | 测定值 | | | | | | | | | |
|------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | \bar{x}_i | \bar{y}_i | μ | $P_i\%$ |
| 1 | 样品 | 0.491 | 0.499 | 0.488 | 0.478 | 0.490 | 0.501 | 0.491 | / | 0.50 | 93.0 |
| | 加标样品 | 0.947 | 0.949 | 0.948 | 0.959 | 0.944 | 0.987 | / | 0.956 | | |
| 2 | 样品 | 0.0367 | 0.0373 | 0.0317 | 0.0329 | 0.0308 | 0.0326 | 0.034 | / | 0.05 | 96.0 |
| | 加标样品 | 0.0814 | 0.0853 | 0.0810 | 0.0816 | 0.0825 | 0.0821 | / | 0.082 | | |
| 3 | 样品 | 0.0629 | 0.0618 | 0.0653 | 0.0642 | 0.0628 | 0.0633 | 0.063 | / | 0.05 | 94.0 |
| | 加标样品 | 0.1112 | 0.1086 | 0.1092 | 0.1123 | 0.1121 | 0.1086 | / | 0.110 | | |
| 4 | 样品 | 0.0823 | 0.0792 | 0.0786 | 0.0812 | 0.0785 | 0.0861 | 0.081 | / | 0.10 | 97.0 |
| | 加标样品 | 0.1785 | 0.1793 | 0.1752 | 0.1782 | 0.1782 | 0.1765 | / | 0.178 | | |
| 5 | 样品 | 0.0553 | 0.0565 | 0.0585 | 0.0576 | 0.0561 | 0.0588 | 0.057 | / | 0.05 | 102 |
| | 加标样品 | 0.1078 | 0.1075 | 0.1072 | 0.1085 | 0.1068 | 0.1082 | / | 0.108 | | |

附表 11 实际样品 3 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位：mg/L

| 实验室号 | 样品 3 | 测定值 | | | | | | | | | |
|------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | \bar{x}_i | \bar{y}_i | μ | $P_i\%$ |
| 1 | 样品 | 0.947 | 0.949 | 0.948 | 0.959 | 0.944 | 0.987 | 0.956 | / | 1.00 | 104 |
| | 加标样品 | 2.05 | 2.01 | 2.00 | 2.00 | 1.98 | 1.98 | / | 2.00 | | |
| 2 | 样品 | 0.0787 | 0.0716 | 0.0714 | 0.0733 | 0.0726 | 0.0718 | 0.073 | / | 0.02 | 105 |
| | 加标样品 | 0.0961 | 0.0933 | 0.0917 | 0.0939 | 0.0934 | 0.0932 | / | 0.094 | | |
| 3 | 样品 | 0.1112 | 0.1086 | 0.1092 | 0.1123 | 0.1121 | 0.1086 | 0.110 | / | 0.10 | 97.0 |
| | 加标样品 | 0.2032 | 0.1985 | 0.1962 | 0.2031 | 0.2236 | 0.2152 | / | 0.207 | | |
| 4 | 样品 | 0.1785 | 0.1793 | 0.1752 | 0.1782 | 0.1782 | 0.1765 | 0.178 | / | 0.20 | 101 |
| | 加标样品 | 0.3806 | 0.3812 | 0.3806 | 0.3781 | 0.3792 | 0.3813 | / | 0.380 | | |
| 5 | 样品 | 0.1327 | 0.1339 | 0.1337 | 0.1326 | 0.1322 | 0.1328 | 0.133 | / | 0.10 | 99.0 |
| | 加标样品 | 0.2324 | 0.2314 | 0.2319 | 0.2317 | 0.2307 | 0.2314 | / | 0.232 | | |

注：4 号实验室加标样品均采用有证标样进行加标。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限汇总

附表 12 方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/L

| 实验室号 | 试样 | |
|------|-------|-------|
| | 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 0.001 | 0.004 |
| 2 | 0.002 | 0.008 |
| 3 | 0.001 | 0.004 |

| | | |
|---|-------|-------|
| 4 | 0.002 | 0.008 |
| 5 | 0.001 | 0.004 |

结论：5家实验室验证结果表明，本标准的检出限为0.002mg/L，测定下限为0.008 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 13 精密度测试数据汇总表

单位：mg/L

| 实验室号 | 浓度 1 (0.01) | | | 浓度 2 (0.02) | | | 浓度 3 (0.03) | | |
|--------------|-------------|---------|---------|-------------|---------|---------|-------------|---------|---------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 0.0113 | 0.00018 | 1.59 | 0.0186 | 0.00019 | 1.02 | 0.0298 | 0.00064 | 2.15 |
| 2 | 0.0104 | 0.00070 | 6.73 | 0.0201 | 0.00055 | 2.74 | 0.0318 | 0.00065 | 2.04 |
| 3 | 0.0110 | 0.00022 | 2.00 | 0.0204 | 0.00060 | 2.94 | 0.0304 | 0.00081 | 2.66 |
| 4 | 0.0112 | 0.00056 | 5.00 | 0.0200 | 0.00064 | 3.20 | 0.0306 | 0.00054 | 1.76 |
| 5 | 0.0100 | 0.00023 | 2.30 | 0.0201 | 0.00040 | 1.99 | 0.0302 | 0.00036 | 1.19 |
| \bar{x} | 0.011 | | | 0.020 | | | 0.031 | | |
| S' | 0.0006 | | | 0.0007 | | | 0.0008 | | |
| RSD' | 5.2 | | | 3.6 | | | 2.5 | | |
| 重复性 限 r | 0.000001 | | | 0.000001 | | | 0.000001 | | |
| 再现性 限 R | 0.0020 | | | 0.0069 | | | 0.0163 | | |

结论：5家实验室验证结果表明，本标准精密度能够满足相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 14 标准物质测试数据汇总表

单位：mg/L

| 实验室号 | 标准物质 1 | | 标准物质 2 | |
|---------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| | \bar{x}_i | $RE_i \%$ | \bar{x}_i | $RE_i \%$ |
| 1 | 0.701 | 0.57 | 0.302 | 0.33 |
| 2 | 0.699 | 0.29 | 0.293 | -2.66 |
| 3 | 0.703 | 0.86 | 0.298 | -0.80 |
| 4 | 0.699 | 0.29 | 0.296 | -1.66 |
| 5 | 0.696 | -0.14 | 0.303 | 0.66 |
| $\overline{RE} \%$ | 0.37 | | -0.83 | |
| $S_{\overline{RE}}$ | 0.37 | | 1.38 | |

结论： $0.697 \pm 0.040 \text{mg/L}$ 最终误差 $(0.37 \pm 0.74) \%$ ， $0.301 \pm 0.016 \text{mg/L}$ 最终误差 $(-0.83 \pm 2.76) \%$ 。

附表 15 实际样品加标测试数据汇总表

| 实验室号 | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 |
|---------------|----------|----------|----------|
| | $P_i \%$ | $P_i \%$ | $P_i \%$ |
| 1 | 97.5 | 93.0 | 104 |
| 2 | 94.0 | 96.0 | 105 |
| 3 | 103 | 94.0 | 97.0 |
| 4 | 97.5 | 97.0 | 101 |
| 5 | 95.0 | 102 | 99.0 |
| $\bar{P} \%$ | 97.4 | 96.4 | 101 |
| $S_{\bar{P}}$ | 3.5 | 3.5 | 3.3 |

结论：5 家实验室验证结果表明，加标加收率的结果能够满足测定要求。

3 方法验证结论：

5家实验室验证结果表明，方法的检出限为0.002mg/L，测定下限为0.008mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，能够满足方法测定要求。

5 家实验室对磷酸盐含量 0.01mg/L、0.02mg/L、0.03 mg/L 的统一样品进行了测定：实验室内的相对标准偏差为：3.5%、2.4%、2.0%。实验室间的相对标准偏差为 5.2%、3.6%、2.5%。重复性限为：0.000001mg/L，0.000001mg/L，0.000001mg/L，再现性限为：0.002mg/L，0.007mg/L，0.016mg/L。

5 家实验室对磷酸盐含量浓度为 0.697mg/L±0.040mg/L、0.301mg/L±0.016mg/L 的有证标准物质进行测定：相对误差分别为：-0.14%~0.86%，-2.7%~0.66%。相对误差最终值： $0.37\% \pm 0.74\%$ ， $-0.83\% \pm 2.76\%$ 。

5 家实验室分别对 3 种不同类型的实际样品（地表水、生活污水、工业废水）进行加标分析测定，加标回收率分别为：94.0%~103%、93.0%~102%、97.0%~105%；加标回收率最终值： $97.4\% \pm 3.5\%$ 、 $96.4\% \pm 3.5\%$ 、 $101\% \pm 3.3\%$ 。